

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Ana Luiza Costa Silva

*Funcionalidades elétricas mediadas por defeitos
em óxidos semicondutores do tipo-p*

São Carlos – SP

2023

Universidade Federal de São Carlos
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Física

Ana Luiza Costa Silva

***Funcionalidades elétricas mediadas por defeitos
em óxidos semicondutores do tipo-p***

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

Orientador: Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

São Carlos – SP

27 de outubro de 2023



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 Ana Luiza Costa Silva, realizada em 27/10/2023.

Comissão Julgadora:

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

Prof. Dr. Marcelos Lima Peres (UNIFEI)

Prof. Dr. Felix Guillermo Gonzalez Hernandez (IFUSP)

Prof. Dr. Carlos Frederico de Oliveira Graeff (UNESP)

Prof. Dr. Victor Lopez Richard (UFSCar)

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

Agradecimentos

Ao meu orientador prof. Dr. Marcio Peron por me receber no grupo GOx e por sua orientação ao longo desses anos de doutorado. Agradeço toda a paciência, ensinamentos, dedicação e confiança em mim e no meu trabalho. Cada *feedback* e discussão contribuíram de forma significativa para o desenvolvimento deste projeto e para o meu crescimento profissional. E, é claro, não posso deixar de agradecer pelo fabuloso curso de Semicondutores.

Aos professores que colaboraram para o desenvolvimento desta pesquisa: ao prof. Dr. Ariano pelas medidas de absorbância, ao prof. Dr. Chiquito pelo apoio com as medidas morfológicas e medidas elétricas, ao prof. Dr. Marcio Daldin por me ceder o laboratório para realizar as medidas de micro-fotoluminescência, ao prof. Dr. Renato Jasinevicius pelas medidas de perfilometria óptica, ao prof. Dr. Victor pelas colaborações com modelos teóricos, pelas figuras esquemáticas apresentadas no último capítulo desta tese e por me ensinar tanto sobre memórias resistivas e ao prof. Dr. Marcelos Peres por me receber em seu laboratório para realizar as medições Hall, pelos ensinamentos e discussões que foram essenciais no desenvolvimento deste trabalho.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais da UFSCar, pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) – CNPEM, pelas medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X: proposta XPS-28104 e XPS-28108.

Aos técnicos de laboratório do Departamento de Física da UFSCar, pelas medidas de difração de raios X, por todas as peças fabricadas na oficina mecânica e pela ajuda com o *dewar* de nitrogênio líquido.

A todos os meus colegas do grupo GOx, em especial às amigas Yina, Aline e Camila, agradeço pela amizade, por toda a ajuda nesses anos de doutorado, pelas parcerias de congressos, pelas descontrações e pela batalha constante para manter o ar condicionado da sala a 17 °C.

Ao meu colega Luis, por me ajudar na confecção dos contatos elétricos e pelas discussões relevantes durante minha estadia em Itajubá.

À minha família, por todo amor, apoio, compreensão dos meus momentos de sumiço e estresse, e por sempre ser meu porto seguro. Em especial ao meu irmão Jean, que me ensinou como é importante celebrar cada momento, por menor que seja, e que sempre vibrou comigo em cada conquista que alcancei ao longo desses anos. Agradeço por sempre corrigir meus textos em inglês e em português, por sempre tirar minhas dúvidas quanto a escrita, por sempre me ajudar com as prévias de apresentações de congressos (mesmo não sendo a sua área), por colocar meus pés no chão e não deixar a síndrome do impostor tomar conta de mim.

Aos meus amigos Ka, Je, Ugu, Jesus e Du por sempre ouvirem a minha falação, que não foi pouca, pelos rolês dos finais de semana e por serem a minha família em São Carlos.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro e aos professores membros da banca examinadora por terem prontamente aceitado contribuir com este trabalho.

“O importante é não parar de questionar. A curiosidade tem sua própria razão de existência. Não podemos deixar de ficar maravilhados quando contemplamos os mistérios da eternidade, da vida, da maravilhosa estrutura da realidade. Basta que se tente apenas compreender um pouco deste mistério a cada dia”

(Albert Einstein)

Resumo

Defeitos estruturais – em especial, defeitos pontuais – desempenham um papel importante no transporte elétrico em filmes de óxido semicondutores. Neste trabalho é apresentado um estudo sistemático da fotocondutividade à temperatura ambiente em filmes finos de óxidos semicondutores do *tipo-p*: Co_3O_4 e ZnO dopado com diferentes concentrações de sódio ($\text{ZnO}:\text{Na}$). As amostras, crescidas por spray pirólise, são policristalinas e exibem fotocondutividade positiva. Ambos os filmes de Co_3O_4 e de $\text{ZnO}:\text{Na}$ foram submetidos a tratamento térmico em diferentes atmosferas controladas, com o intuito de investigar as mudanças que o tratamento induz nos defeitos e, conseqüentemente, nas propriedades dos materiais. Os filmes de Co_3O_4 foram tratados termicamente em atmosfera de Ar, N_2 , O_2 e ar sintético e a fotocondutividade foi mensurada utilizando diferentes energias de excitação, permitindo assim acessar as bordas de absorção óptica do óxido (Co^{2+} e Co^{3+}). Além disso, o efeito de diferentes atmosferas nas medidas de fotocondução também foi avaliado. No caso do ZnO , seus defeitos inerentes podem ocasionar em efeitos de compensação de carga assim como atuar como armadilhas de transporte quando excitados por luz. A dopagem com sódio leva à conversão na condutividade do *tipo-n* para o *tipo-p* em faixas específicas de temperatura. As medições de fotocondutividade dos filmes de $\text{ZnO}:\text{Na}$ foram realizadas com excitação acima da borda de absorção do material. A dopagem aumenta a probabilidade de recombinação dos portadores fotogerados, sendo a melhor fotorresposta encontrada para a amostra contendo 10% de Na. Além disso, o tratamento térmico em atmosferas diversas mostra respostas significativamente mais rápidas desses filmes altamente transparentes no visível. Adicionalmente, efeitos de memória resistiva da amostra de ZnO dopado com 10% de sódio foram estudados, assim como a influência da atmosfera nas respostas *memristiva* do filme.

Palavras-chave: Fotocondutividade, defeitos estruturais, memória resistiva, Co_3O_4 , ZnO .

Abstract

Structural defects, such as point defects, play an important role in the electrical transport in semiconductor oxide films. This work presents a systematic study of photoconductivity at room temperature in thin films of Co_3O_4 as well as ZnO doped with different sodium contents. Polycrystalline samples grown by spray pyrolysis exhibit positive photoconductivity. Both Co_3O_4 and ZnO films underwent thermal treatment under different controlled atmospheres. The aim was to explore the modifications that annealing can induce in defects, subsequently affecting structural, morphological, optical, and electrical attributes. The thermal treatment of the Co_3O_4 films was carried out under controlled atmospheres such as Ar, N_2 , O_2 , and synthetic air. After tuning the excitation energies, we performed photoconductivity measurements that provided insights into the optical absorption edges of the oxide (Co^{2+} and Co^{3+}). We also evaluated the effect of different atmospheres on photoconduction measurements. Inherent defects within ZnO result in charge compensation effects and play a role as transport traps when exposed to light excitation. Sodium doping triggers a conductivity switch from *n-type* to *p-type* within specific temperature ranges. Photoconductivity measurements of ZnO:Na films were conducted using excitation above the material's absorption edge. In this scenario, the sample containing 10% Na displayed the most remarkable photoresponse. Annealing in different atmospheres shows significantly faster responses of the highly transparent films in visible light. Additionally, we analyzed the resistive memory effects of the ZnO doped with 10% sodium as well as the influence of the atmosphere on the film's *memristive* responses.

Keywords: Photoconductivity, structural defects, resistive memory, Co_3O_4 , ZnO.

Sumário

Introdução	11
Objetivos	15
Capítulo 1	16
1 Fundamentação Teórica	16
1.1 Defeitos Estruturais.....	16
1.2 Óxidos Metálicos Semicondutores	18
1.2.1 Óxido de Cobalto (Co_3O_4).....	18
1.2.2 Óxido de Zinco (ZnO).....	19
1.3 Fotocondutividade	21
1.4 Efeito de Memória Resistiva.....	24
Capítulo 2	28
2 Materiais e Métodos	28
2.1 Processo de Produção das Amostras.....	28
2.1.1 Técnica de Spray Pirólise.....	28
2.1.2 Crescimento dos Filmes de Co_3O_4	30
2.1.3 Crescimento dos Filmes de ZnO e ZnO:Na	32
2.2 Métodos Experimentais	34
2.2.1 Difração de Raios X (DRX)	34
2.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS).....	35
2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	36
2.2.4 Perfilometria Óptica	37
2.2.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR.....	37
2.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)	39
2.2.7 Efeito Hall	40
2.2.8 Fotocondutividade (PC)	41
Capítulo 3	44
3 Propriedades dos Filmes de Co_3O_4, de ZnO e de ZnO:Na	44
3.1 Filmes Finos de Co_3O_4	44
3.1.1 Difração de Raios X (DRX)	44
3.1.2 Morfologia dos Filmes	47
3.2 Filmes de ZnO e ZnO dopados com Sódio.....	50
3.2.1 Difração de Raios X (DRX)	50

3.2.2 Morfologia dos Filmes	53
3.2.3 Transmitância Óptica	55
Capítulo 4	58
4. Análise Química da Superfície	58
4.1 Influência das Atmosferas de Tratamento Térmico em Filmes de Co_3O_4	58
4.2 Influência da Concentração de Na e da Atmosfera de Tratamento Térmico em Filmes de ZnO:Na	63
Capítulo 5	71
5 Fotocondutividade dos Filmes de Co_3O_4	71
5.1 Absorção Óptica UV-Vis-NIR.....	71
5.2 Fotocondutividade dos Filmes de Co_3O_4	75
5.2.1 Fotocondutividade em Atmosfera Ambiente	75
5.2.2 Fotocondutividade em Atmosferas Controladas	81
Considerações	86
Capítulo 6	87
6 Influência do Sódio nas Funcionalidades do ZnO	87
6.1 Caracterização do Transporte Elétrico.....	87
6.1.1 RxT.....	87
6.1.2 Medidas Hall	93
6.2 Caracterização Óptica por Micro-Fotoluminescência (μPL).....	96
6.3 Fotocondutividade dos Filmes de ZnO:Na	104
6.3.1 A Influência do Sódio na Fotocondutividade do ZnO	104
6.3.2 A Influência das Atmosferas de Tratamento Térmico na Fotocondutividade dos Filmes de ZnO:Na	108
Considerações.....	110
Capítulo 7	112
7 Efeito de Memória Resistiva em Filme de ZnO:Na	112
7.1 Histerese de corrente-tensão	112
7.2 Medidas de I–V cíclicas em Atmosfera Ambiente	113
7.3 Medidas de I–V cíclicas em Atmosferas Controladas	116
Conclusão	124
Referências	128
Apêndices	144
Apêndice A – Produção Intelectual	144

Introdução

Desde a construção do primeiro transistor em 1947, a física dos semicondutores propicia o desenvolvimento de uma eletrônica menor e mais eficaz, impulsionando a demanda por materiais econômicos, ecologicamente sustentáveis, com bom desempenho e de fácil processamento. Dentre esses materiais, os semicondutores à base de óxidos são alvos especiais de investigações por possibilitarem variadas aplicações como sensores [1], fotodetectores [2], dispositivos fotovoltaicos [3], fotocatalise [4], entre outros. Esses semicondutores se encontram em diferentes estados de oxidação que afetam a estequiometria do material, resultando em modificações nas proporções entre cátions e ânions. Esse fenômeno ocasiona a formação de vacâncias e elementos intersticiais dentro da estrutura cristalina, necessários para preservar a neutralidade de carga da rede. Tal quebra de estequiometria é responsável pelo comportamento condutor do *tipo-n* ou *tipo-p* dos materiais.

Alguns dispositivos eletrônicos requerem a combinação entre materiais do *tipo-p* e *tipo-n* para atingirem funcionalidades. Componentes como diodos, transistores e fotodetectores, por exemplo, são fabricados a partir de junções *p-n*. Materiais de *gap* largo como TiO_2 , La_2O_3 , SnO_2 , e ZnO , em especial, ganham atenção na fabricação de junções por permitir a construção de dispositivos transparentes [5–7]. Estudos recentes relatam aplicações promissoras em heterojunções de $\text{ZnO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$ para fotodetectores transparentes de banda larga (UV para IR) com excelente resposta de velocidade e alto desempenho sob excitação de luz branca [3,8]. Essa ampla faixa de detecção surge dos dois estados de oxidação do óxido de cobalto (Co^{2+} e Co^{3+}), permitindo a absorção no visível e no Vis-NIR [9].

Diferentemente dos óxidos semicondutores do *tipo-n*, os semicondutores do *tipo-p* apresentam limitações que comprometem suas aplicabilidades: a baixa mobilidade de portadores majoritários, que impacta diretamente a condutividade do material; a disponibilidade reduzida, na qual se encontra uma maior variedade de materiais em que os elétrons são portadores majoritários (*tipo-n*); e os desafios de dopagem – a dificuldade em sintetizar óxidos semicondutores do *tipo-p* devido a solubilidade dos dopantes ou a formação de níveis aceitadores profundos [10,11]. Devido a essas limitações, as propriedades isoladas de semicondutores do *tipo-p* são um interessante objeto de pesquisa. Este estudo foca na investigação de dois óxidos semicondutores: óxido de cobalto (Co_3O_4) e óxido de zinco (ZnO).

Trabalhos teóricos mostram que as vacâncias do Co_3O_4 (V_{Co} octaédrica e tetraédrica) são os defeitos estruturais inerentes responsáveis pela condutividade do *tipo-p* [12]. Sua notável

eficiência em aplicações como sensores de gás é reconhecida devido seu desempenho catalítico [13,14]. Além disso, destaca-se por sua capacidade de armazenamento de energia, o que desperta interesse em pesquisas para aplicação em supercapacitores [15,16]. Yadave *et al.* [15] observam que os filmes crescidos por spray pirólise em diferentes temperaturas de deposição apresentam maior concentração de poros em maiores temperaturas (até 350°C). Tal concentração possibilita sua aplicação em supercapacitores eletroquímicos devido à facilidade da interação do eletrodo (Co_3O_4) com os íons do eletrólito. Fort *et al.* [17] investigam a detecção de gases (NO_2 e CO) através de sensores à base da mistura de nanopartículas de Co_3O_4 (*tipo-p*) e ZnO:Al (*tipo-n*) assim como a interação entre os grãos que formam heterojunções *p-n* com menor resistência e melhor sensibilidade quando comparados com os óxidos separadamente. A absorção óptica na faixa do visível torna o Co_3O_4 um forte candidato para aplicações em dispositivos fotoassistidos como fotocatalise [18] e fotodetectores [19,20]. Contudo, estudos relacionados à condutividade do Co_3O_4 estimulados por luz são bastante limitados. Investigações voltadas para nanofios de Co_3O_4 mostram que, ao iluminar o material acima da borda de absorção do Co^{2+} e abaixo da subbanda Co^{3+} , a fotocorrente, a resposta à luz e o tempo de recuperação dos portadores permanecem inalterados [21]. Esse resultado sugere que os defeitos responsáveis pela fotorresposta do Co_3O_4 são localizados abaixo do nível do Co^{3+} e desempenham um papel relevante no transporte de portadores em nanofios. Permanecem então questões a respeito da condutividade do Co_3O_4 estimulados por luz em filmes finos.

No caso do ZnO , seus defeitos nativos, como vacâncias (V_{O} e V_{Zn}), elementos intersticiais (Zn_i e O_i) e anti-sítios (Zn_O e O_Zn), induzem a formação de níveis doadores e aceitadores na estrutura cristalina do material [22]. Dependendo da energia de formação, esses níveis levam à condutividade do *tipo-n* atuando como compensação de cargas e dificultando a formação de níveis aceitadores rasos [23]. Os defeitos responsáveis pela condutividade do *tipo-n* do ZnO ainda são um tema controverso na literatura. Trabalhos apontam tanto V_{O} quanto Zn_i como os responsáveis [24–26]. Contudo, alguns autores mostram que V_{O} atua como doador profundo e, como tal, não contribui para a condução do ZnO . De forma semelhante, Zn_i , mesmo sendo um doador raso, têm uma alta energia de formação e é considerado um defeito instável na estrutura cristalina [27,28]. Estudos mostram que a condutividade do *tipo-p* pode ser alcançada quando combinada com elementos específicos do grupo I, como Li [29] e Na [30] ou elementos do grupo V, como N [31], P [32] e Sb [33]. Uma das vantagens em conseguir ZnO do *tipo-p* é a possibilidade de fabricar dispositivos condutores transparentes (TCO) baseados em homojunções. Rahman *et al.* [34] construíram um diodo emissor de luz na faixa de emissão do amarelo-laranja formado por nanobastões de ZnO:Ga (*tipo-n*) e por um filme fino de ZnO:Li

(tipo-*p*). O dispositivo exibiu eletroluminescência dezesseis vezes mais intensa após o material ser combinado com ZnO:Ga.

A alta capacidade de absorção no ultravioleta faz com que o ZnO se torne um candidato potencial para aplicações de fotodeteção UV [35,36]. Contudo, estudos relatam que o ZnO exibe longos tempos de recuperação quando a iluminação é removida, caracterizando uma fotocondutividade persistente (PPC) [37,38]. Algumas abordagens apresentam a adição de impurezas como uma alternativa potencial para obter fotodetectores mais rápidos. Zeng *et al.* [39] mostraram que epicamadas de ZnO dopadas com N, preparadas por MOCVD, exibem uma condutividade do *tipo-p* e uma fotocondutividade mais rápida quando comparadas ao ZnO intrínseco – embora o tempo de recuperação ainda seja longo. Porém, manter a estabilidade da condutividade do *tipo-p* e garantir os limites de solubilidade do dopante ainda são desafios. Dentre os dopantes mais utilizados para acessar a condutividade do *tipo-p* do ZnO, o sódio (Na) é o elemento que apresenta melhor solubilidade na matriz do composto [40,41]. Neste contexto, este trabalho tem como motivação estudar os fenômenos de transporte elétrico mediados por defeitos em filmes finos do *tipo-p* de Co₃O₄ e de ZnO dopado com Na. Parâmetros importantes, como influência do tratamento térmico sob diferentes atmosferas controladas e as contribuições da dopagem, desempenham um papel fundamental na caracterização do transporte elétrico e são pontos essenciais nessa investigação. Os filmes utilizados foram crescidos por spray pirólise e o estudo foi conduzido através de mecanismos de superfície como fotocondução e memória resistiva.

Estudos anteriores apontam que os defeitos estruturais contribuem diretamente nos efeitos de memória resistiva de óxidos semicondutores [42,43]. Porém, uma investigação sistemática do efeito da superfície é pouco documentada. Messerschmitt *et al.* [44] e Milano *et al.* [45] discutem o papel da umidade relativa do ar na memória resistiva de filmes de titanato de estrôncio (SrTiO₃) e de ZnO através do transporte elétrico vertical. Os autores mostram como as moléculas de água interferem nas curvas de histerese I–V devido a interação com as vacâncias de oxigênio na superfície do óxido. Contudo, os resultados não relatam a interação dessas moléculas tanto em transporte planar (contatos laterais na superfície da amostra) e quanto com outros gases presentes na atmosfera. Portanto, nossa investigação visa também a análise da influência de atmosferas controladas no efeito de memória resistiva em filme de ZnO dopado com Na.

Esta tese está organizada em sete capítulos: Capítulo 1 introduz o embasamento teórico deste trabalho; Capítulo 2 aborda o processo de preparação das amostras e os métodos experimentais utilizados para investigar as propriedades dos filmes envolvidos neste estudo;

Capítulo 3 apresenta as caracterizações iniciais realizadas nos filmes de Co_3O_4 , ZnO e $\text{ZnO}:\text{Na}$; Capítulo 4 aborda as análises químicas de superfície das amostras; Capítulo 5 traz o estudo sistemático da fotocondutividade dos filmes de Co_3O_4 ; Capítulo 6 apresenta o estudo da influência do Na nas funcionalidades do ZnO ; por fim, o Capítulo 7 aborda o estudo de memória resistiva do filme ZnO dopado com concentração de 10% de sódio.

Objetivos

Esta tese tem como objetivo geral estudar as funcionalidades elétricas de filmes finos de óxidos semicondutores do *tipo-p* através dos mecanismos de fotocondução e de memória resistiva. Para alcançar o objetivo geral, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

- A preparação de filmes finos de Co_3O_4 assim como de ZnO dopado com sódio – nas concentrações nominais de 2, 4, 6, 10 e 13% – através da técnica de spray pirólise, a partir dos precursores de acetato de cobalto, acetato de zinco e de hidróxido de sódio.
- A investigação das condições de crescimento em substrato amorfo de vidro e de silício para os filmes de Co_3O_4 , além do estudo da influência de diferentes atmosferas controladas no tratamento térmico das amostras.
- A investigação dos efeitos da dopagem com sódio e do tratamento térmico em atmosferas controladas nas propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas dos filmes de ZnO .
- A análise da influência de diferentes excitações ópticas na fotocondução do Co_3O_4 e do papel de diferentes atmosferas nas medidas de fotocondutividade.
- O estudo de como o dopante leva a condutividade do *tipo-p* e de seu efeito nas fotorrespostas dos dispositivos $\text{ZnO}:\text{Na}$.
- O estudo dos efeitos de memória resistiva em filme fino de $\text{ZnO}:\text{Na}$ e de como a adsorção de moléculas da superfície influenciam nas respostas *memristivas* do material.

Capítulo 1

1 Fundamentação Teórica

Neste capítulo, são apresentados os conceitos que dão embasamento teórico a esta pesquisa e uma revisão das propriedades dos óxidos semicondutores selecionados.

1.1 Defeitos Estruturais

Semicondutores, metais e isolantes são materiais no estado sólido que se diferem em relação à capacidade de conduzir corrente elétrica em temperatura ambiente. A interação dos diversos átomos que constituem tais materiais faz com que os níveis discretos de energia específicos de cada elétron se transformem em bandas de energia: banda de valência (BV) e banda de condução (BC). No caso dos semicondutores e isolantes, as bandas de energia são separadas por uma região proibida conhecida como *bandgap* ou *gap* (Figura 1.1 (a)).

A principal característica de um semicondutor é a relação de dependência da condutividade em função da temperatura [46]. Em temperaturas extremamente baixas ($T \rightarrow 0$ K), o material se comporta como um isolante. Além disso, a formação de níveis discretos dentro do *bandgap* os distingue dos isolantes. Estes níveis estão associados à presença de defeitos que surgem na rede cristalina do material e podem ser intencionais ou não-intencionais. Os defeitos não-intencionais originam-se da perda de estequiometria do material durante o processo de síntese e comumente estão associados a vacâncias e átomos intersticiais que surgem na matriz do semicondutor [47]. Por outro lado, os defeitos intencionais são provenientes da adição de impurezas na rede cristalina, por meio do processo de dopagem. Esse processo leva à substituição de átomos da matriz pelo novo elemento ou à ocupação de sítios intersticiais [48]. Ambos os tipos de defeitos podem gerar níveis de energia próximos às bandas, dentro do *bandgap*. Esses níveis podem atuar como níveis doadores de elétrons, conduzindo a uma característica semicondutora do *tipo-n* (Figura 1.1 (b)), quando localizados abaixo da BC, ou como aceptadores de elétrons, conferindo uma natureza semicondutora do *tipo-p* (Figura 1.1 (c)), quando situados acima da BV [49]. Ao serem ativados termicamente ($k_B T$), os elétrons que ocupam o nível doador podem ser promovidos para a BC, enquanto os elétrons da BV podem ser promovidos para o nível aceitador (como ilustrado na Figura 1.1).

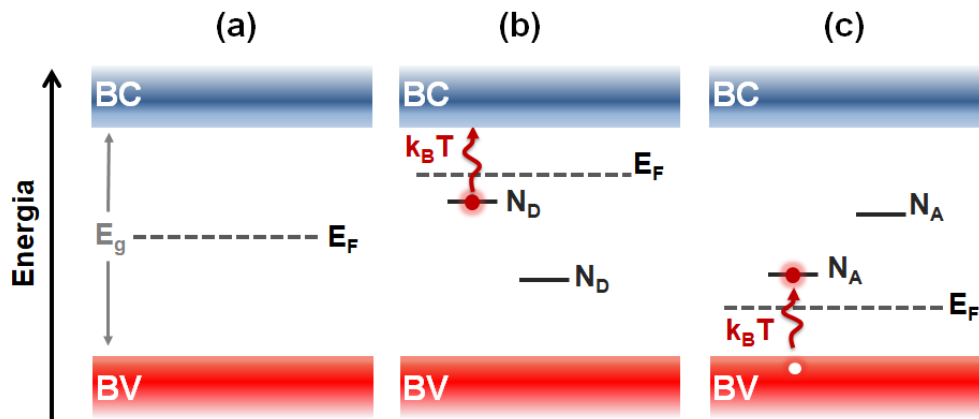


Figura 1.1 Modelo de bandas em que: (a) representa o semicondutor indicando o *bandgap* do material; (b) um semicondutor do *tipo-n*; (c) um semicondutor do *tipo-p*. E_g é a energia do *gap*, E_F é a energia de Fermi, k_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, N_D e N_A indicam os níveis doadores e aceitadores, respectivamente, podendo ser rasos ou profundos. (FONTE: Figura elaborado pelo autor).

As vacâncias, os átomos intersticiais e os átomos substitucionais são exemplos de defeitos pontuais dentre os defeitos cristalinos¹. As vacâncias estão associadas à deficiência de um ou mais átomos ao longo da estrutura cristalina, enquanto os átomos intersticiais são aqueles que se deslocam de sua posição habitual, resultando em uma deformação da rede [50]. Essa deformação também pode ser identificada na presença de átomos substitucionais.

Os níveis de energia formados pelas impurezas ou defeitos modificam as propriedades elétricas, estruturais e ópticas do material semicondutor. Quando um semicondutor é iluminado por uma radiação eletromagnética cuja energia é igual ou maior que a de seu *bandgap*, elétrons na BV adquirem energia suficiente para vencer a E_g e são promovidos para a BC, gerando buracos na BV. A energia adquirida pela absorção óptica faz com que os portadores fotoexcitados alterem a condutividade do material, a qual está relacionada ao tempo de vida e a mobilidade dos portadores. A condutividade dos semicondutores também pode ser modificada quando a radiação incidente apresenta energia menor que a do *gap*. Nessa situação, às impurezas situadas no *bandgap* são acessadas e os portadores passam a ser fotoexcitados. Dentre os tipos de semicondutores, os óxidos formam uma classe de materiais bastante explorada na literatura [51–54].

¹ Outros tipos de defeitos cristalinos também podem influenciar nas características do material semicondutor, como por exemplo os defeitos lineares e defeitos interfaciais [50].

1.2 Óxidos Metálicos Semicondutores

Compostos por átomos de metal e por oxigênio, os óxidos metálicos semicondutores (MOS – *metal oxide semiconductor*) têm o máximo da banda de valência formada por orbitais $2p$ do oxigênio, enquanto a parte inferior da banda de condução é caracterizada pelos orbitais ns de cátions metálicos desocupados [55]. Essa particularidade da estrutura eletrônica confere a esses materiais propriedades interessantes que permitem uma variedade de aplicações tecnológicas. Quando aplicados em sensores de gás, por exemplo, os óxidos metálicos de condutividade do *tipo-p* exibem vantagens em relação aos *tipo-n* devido à baixa dependência a umidade, maior efeito catalítico e maior velocidade de recuperação [56]. As propriedades eletrônicas desses materiais podem ser ajustadas por meio de dopagem e controle das condições de crescimento, tornando-os versáteis em várias funcionalidades. Embora muitos óxidos sejam considerados bons isolantes, materiais como óxido de zinco e de cobalto apresentam propriedades que favorecem diversas aplicações como referidas nas seções seguintes.

1.2.1 Óxido de Cobalto (Co_3O_4)

O cobalto é um metal de transição que quando oxidado pode apresentar três formas: CoO , Co_2O_3 e Co_3O_4 . Dentre os mais estáveis pode-se destacar o óxido de cobalto Co_3O_4 que se cristaliza na estrutura cúbica do tipo espinélio e exibe dois estados de oxidação: Co^{2+} localizado nos sítios tetraédricos e o Co^{3+} localizado nos sítios octaédricos da rede cristalina (como representado na Figura 1.2).

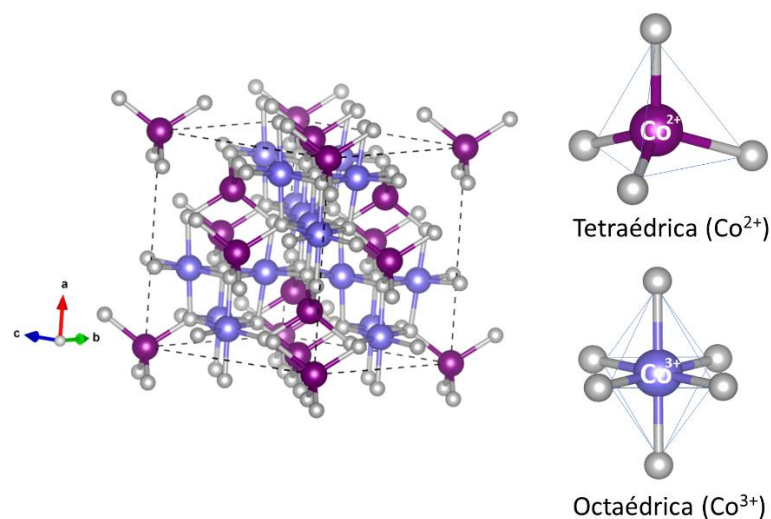


Figura 1.2 Estrutura cristalina cúbica do Co_3O_4 – em que Co^{2+} se encontra na posição tetraédrica do cristal e o Co^{3+} na posição octaédrica. (FONTE: A estrutura cristalina referência foi coletada no site *The Materials Project* e modificada utilizando o software *Vesta*).

As propriedades ópticas do Co_3O_4 mostram que o semicondutor exibe duas bordas de absorção: uma na faixa do visível associada a transferência de cargas $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{2+}$ e outra na região do visível e infravermelho próximo referente a transferência de cargas $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ [57]. Na tabela 1.1 são apresentados alguns valores referentes às propriedades do óxido de cobalto relatadas na literatura.

O Co_3O_4 apresenta uma estequiometria favorável à formação de níveis aceitadores próximos a banda de valência (BV), o que o caracteriza como um semicondutor do *tipo-p*. Devido a sua não toxicidade, o Co_3O_4 é alvo de pesquisas visando diversas aplicações, dentre as mais exploradas estão os supercapacitores [15,58] e os sensores de gás [1,59]. Contudo, trabalhos reportados na literatura mostram que suas propriedades devem ser aprimoradas para obter melhor desempenho para aplicações em dispositivos. De acordo com Alem *et al.* [60], os valores de capacitância específica associados ao Co_3O_4 não coincidem com o que se é esperado teoricamente devido à fatores que resultam em uma cinética lenta e baixa estabilidade eletroquímica. Os autores mostram que processos de dopagem com um metal de transição (Ag) aprimora a estabilidade térmica de nanopartículas de Co_3O_4 , aumenta a densidade de potência em duas ordens de grandeza e alcança valores mais elevados de capacitância específica. Em outro estudo, envolvendo fotodetector a base de óxido de cobalto, os pesquisadores investigam como a temperatura de deposição de filmes finos por spray pirólise pode impactar na capacidade de fotodeteção [61]. Os resultados apontam que o aumento da temperatura (até 350 °C) melhora a qualidade cristalina e a uniformidade dos filmes, enquanto a porcentagem atômica de oxigênio na superfície diminui, induzindo uma melhora nas propriedades fotossensíveis do dispositivo.

Tabela 1.1: Propriedades estruturais, elétricas e ópticas do óxido de cobalto (Co_3O_4). Em que a é o parâmetro de rede da ficha cristalográfica referência (ICSD 27-504), E_g é a energia do gap, ϕ é a função trabalho, χ é a afinidade eletrônica e κ é a constante dielétrica.

a (Å)	E_g (eV)	ϕ (eV)	χ (eV)	κ
8,0860	~ 1,5 e 2,8 [62-64]	5,35 [17,63]	3,50 [17,63]	6,00 [65]

1.2.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de *gap* largo (~3,37 eV) e direto, pertencente à família II–VI, que se cristaliza em sua forma estável como hexagonal wurtzita (Figura 1.3). Em virtude de suas propriedades semicondutoras e piezoelétricas, o ZnO é

considerado um material promissor como objeto de investigação científica, por permitir diversas aplicações como sensores de gás [1,66], diodos emissores de luz [63,67], fotodetectores [68,69], entre outros. Além disso, é reconhecido como um material seguro para processos biológicos. Suas propriedades estruturais e ópticas são fortemente dependentes da estequiometria desse composto binário, que pode ser ajustada por meio de condições de síntese ou de tratamento térmico em atmosferas diversas. A tabela 1.2 reúne alguns valores associados às propriedades do ZnO conforme relatado na literatura.

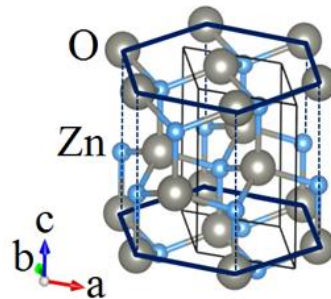


Figura 1.3 Estrutura cristalina hexagonal wurtzita do ZnO. (FONTE: A estrutura cristalina referência foi coletada no site *The Materials Project* e modificada utilizando o software *Vesta*).

Tabela 1.2: Propriedades estruturais, elétricas e ópticas do óxido de zinco (ZnO) em que a, b, c são parâmetros de rede da ficha cristalográfica referência (*JCPDS 36-1451*), ϕ é a função trabalho, χ é a afinidade eletrônica, κ é a constante dielétrica e n é o índice de refração (na luz visível).

$a = b$ (Å)	c (Å)	ϕ (eV)	χ (eV)	κ	n
3,2498	5,2066	4,25 – 4,50	4,2 – 4,35	8,3 – 8,75	1,85 – 2,01
		[17,63,70]	[17,63,70]	[71,72]	[71,73]

Em razão de seus defeitos intrínsecos, o óxido de zinco é considerado um semicondutor do *tipo-n*, no qual a presença de vacâncias e elementos intersticiais favorecem a formação de defeitos doadores [23,74]. Dentre seus defeitos pontuais estão as vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}), oxigênio intersticial (O_i) e zinco intersticial (Zn_i). Esses defeitos surgem devido a não estequiometria do composto e são responsáveis por criar níveis de energia localizados no *bandgap* do material.

Obter uma condutividade do *tipo-p* para o ZnO é um desafio considerável, uma vez que os candidatos a dopantes com caráter aceitador são bastante limitados. A complexidade em sintetizar óxidos de zinco do *tipo-p* está vinculada a efeitos de compensação de carga (devido aos defeitos intrínsecos), a níveis aceitadores profundos (o que dificulta a condutividade do *tipo-p*) e a baixa solubilidade dos dopantes [11,23]. Pesquisas ressaltam que a dopagem do ZnO

com elementos do grupo I, como Li [29] e Na [75] ou elementos do grupo V, como N [76], P [32] ou As [77], emerge como uma alternativa para contornar tal limitação.

1.3 Fotocondutividade

Quando a superfície de um semicondutor é iluminada, pares elétrons-buracos são gerados, resultando na mudança da condutividade elétrica do material pelos fotoportadores. Essa alteração na condutividade devido à excitação óptica é conhecida como fotocondutividade (PC – do inglês *photoconductivity*). A transição dos portadores pode ocorrer entre bandas ou através dos níveis de defeitos presentes no *bandgap* [49]. Inicialmente, no escuro, a condutividade (σ_0) do semicondutor é expressa pela equação (1.1 ou 1.2), em que σ_{n0} e σ_{p0} representam a condutividade associada aos elétrons e aos buracos no escuro, respectivamente. As demonstrações matemáticas exibidas a seguir foram baseadas na formulação presente nas referências [49,78].

$$\sigma_0 = \sigma_{n0} + \sigma_{p0} \quad (1.1)$$

$$\sigma_0 = q(n_0\mu_{n0} + p_0\mu_{p0}) \quad (1.2)$$

Sendo q a carga do elétron, n_0 e μ_{n0} a concentração e a mobilidade dos elétrons, respectivamente, p_0 e μ_{p0} a concentração e mobilidade dos buracos, respectivamente. Quando a superfície do material é iluminada, a condutividade varia em $\Delta\sigma$ resultando em:

$$\sigma_L = \sigma_0 + \Delta\sigma \quad (1.3)$$

Para tornar a demonstração mais simples, considera-se que apenas um tipo de portador influencia na condutividade elétrica, como descrito nas equações (1.4 – 1.5).

$$\sigma_0 + \Delta\sigma = (n_0 + \Delta n)q(\mu_0 + \Delta\mu) \quad (1.4)$$

$$\Delta\sigma = q\mu\Delta n + (n_0 + \Delta n)q\Delta\mu \quad (1.5)$$

em que os termos Δ indicam as variações após a iluminação. Essa relação mostra que a variação da condutividade está associada à variação na mobilidade ($\Delta\mu$) dos portadores. Além disso, a variação na concentração dos portadores (Δn), devido ao estímulo luminoso, está diretamente

associada à taxa de geração, que será definida aqui como θ , e ao tempo de vida (τ_n) desses portadores antes da recombinação. Sendo assim, Δn pode ser escrito como:

$$\Delta n = \theta \tau_n \quad (1.6)$$

Além disso, considerando ($n = n_0 + \Delta n$) e substituindo a equação (1.6) em (1.5), tem-se que:

$$\Delta \sigma = q(\mu \theta \tau_n + n \Delta \mu) \quad (1.7)$$

A excitação óptica ocasiona em um aumento ou diminuição da corrente elétrica de um material semicondutor. Estudos teóricos demonstram, por meio de um modelo cinético, como os defeitos rasos e profundos podem influenciar na fotocondutividade de materiais semicondutores [79–81]. Considerando inicialmente um semicondutor livre de defeitos, caso ideal, a taxa de geração de portadores pode ser expressa por² [49]:

$$\frac{dn_c}{dt} = \theta - R_0 n_c p \quad (1.8)$$

$$\frac{dp}{dt} = \theta - R_0 p n_c \quad (1.9)$$

$$N_A + n_c = p \quad (1.10)$$

em que R_0 é o coeficiente de recombinação entre elétrons e buracos, e os parâmetros n_c e p indicam a densidade de elétrons na BC e de buracos na BV, respectivamente. A equação (1.10) se refere à neutralidade de carga (condição de escuro) e às impurezas ionizadas. Nesse modelo de banda-banda, a estabilidade das fotorrespostas é reconhecida por meio de um perfil de resposta em forma quadrada, conforme ilustrado na Figura 1.4 (a), em que a saturação varia em função de $\theta^{1/2}$. Ao introduzir impurezas na estrutura cristalina do material, novos caminhos de recombinação são considerados. Inicialmente, adotando a presença de um único defeito raso em um semicondutor do *tipo-p*, o conjunto de equações de taxas torna-se:

$$\frac{dn_c}{dt} = \theta - R_0 n_c p \quad (1.11)$$

² Todos os sistemas de equações de taxa apresentados nessa seção, foram resolvidos computacionalmente através do método de *Runge-Kutta* de 4ª ordem utilizando a linguagem de programação *Python*. Esse modelo foi desenvolvido com base no estudo proposto por Salis *et al.* [79] para a fotocondutividade do GaN.

$$\frac{dp_{st}}{dt} = C_{st}p(P_{st} - p_{st}) - s \exp(-E/KT)p_{st} \quad (1.12)$$

$$\frac{dp}{dt} = \theta - R_0pn_c - C_{st}p(P_{st} - p_{st}) + s \exp(-E/KT)p_{st} \quad (1.13)$$

$$N_{A0} + n_c = p + p_{st} \quad (1.14)$$

em que p_{st} é a densidade de buracos localizados no nível raso (*st* – *shallow traps*), P_{st} é a densidade de armadilhas rasas, C_{st} é o coeficiente de captura de elétrons da BV, $s \exp(-\frac{E}{KT})$ é a probabilidade de Arrhenius com que os portadores armadilhados no nível raso são liberados via excitação térmica. Integrando as equações contendo um defeito raso, observa-se que, após alcançar um valor máximo, a corrente elétrica exibe uma queda quando o material é iluminado [79,80] – Figura 1.4 (b). Paiva *et al.* [80] mostram que os tempos de resposta e recuperação de um dispositivo semiconductor do *tipo-p* quase não varia devido ao nível raso de defeito. Portanto, quando a condutividade elétrica do material aumenta em resposta ao estímulo luminoso, a fotocondutividade é considerada positiva. No entanto, em alguns casos, a presença de defeitos rasos pode desempenhar o papel de armadilhas, capturando elétrons da BV (ou da BC para um semiconductor do *tipo-n*), resultando na diminuição da corrente elétrica do material, fenômeno conhecido como PC negativa. Por outro lado, os autores demonstram que ao considerar um semiconductor com um único nível de defeito profundo, mudanças nos tempos de recuperação são identificadas.

Ao incorporar um novo canal de recombinação através de armadilhas profundas, as equações (1.8) e (1.9) são reformuladas da seguinte maneira:

$$\frac{dn_c}{dt} = \theta - R_0n_cp - C_{Dt}n_c(N_{st} - n_{Dt}) \quad (1.15)$$

$$\frac{dn_{Dt}}{dt} = C_{Dt}n_c(N_{st} - n_{Dt}) - R_{DT}pn_{Dt} \quad (1.16)$$

$$\frac{dp}{dt} = \theta - R_0pn_c - R_{DT}pn_{Dt} \quad (1.17)$$

$$N_{A0} + n_{DT} + n_c = p \quad (1.18)$$

onde C_{Dt} é o coeficiente de captura de elétrons da BC (*Dt* – *deep traps*), N_{Dt} é a densidade das armadilhas profundas, n_{Dt} é a densidade de elétrons nessas armadilhas profundas. A Figura 1.4 (c) mostra o perfil da fotocondutividade na presença de um nível profundo. Quando a luz é cessada os portadores fotoexcitados em excesso tendem a se recombinar em processos rápidos

ou lentos, levando a corrente a retornar seu valor inicial. Caso o tempo de recombinação seja lento (baixas probabilidades de recombinação), devido aos aprisionamentos dos portadores em armadilhas profundas, a fotocondutividade torna-se persistente (PPC), conseqüentemente os tempos de resposta e recuperação dos portadores são prolongados.

Uma representação do modelo de bandas que inclui um nível raso e um nível profundo é mostrada na Figura 1.4 (d) para um semiconductor do *tipo-p*. Essa figura mostra as taxas de geração, recombinação e captura de portadores através das transições: (i) banda-banda, (ii) nível profundo e (iii) nível raso.

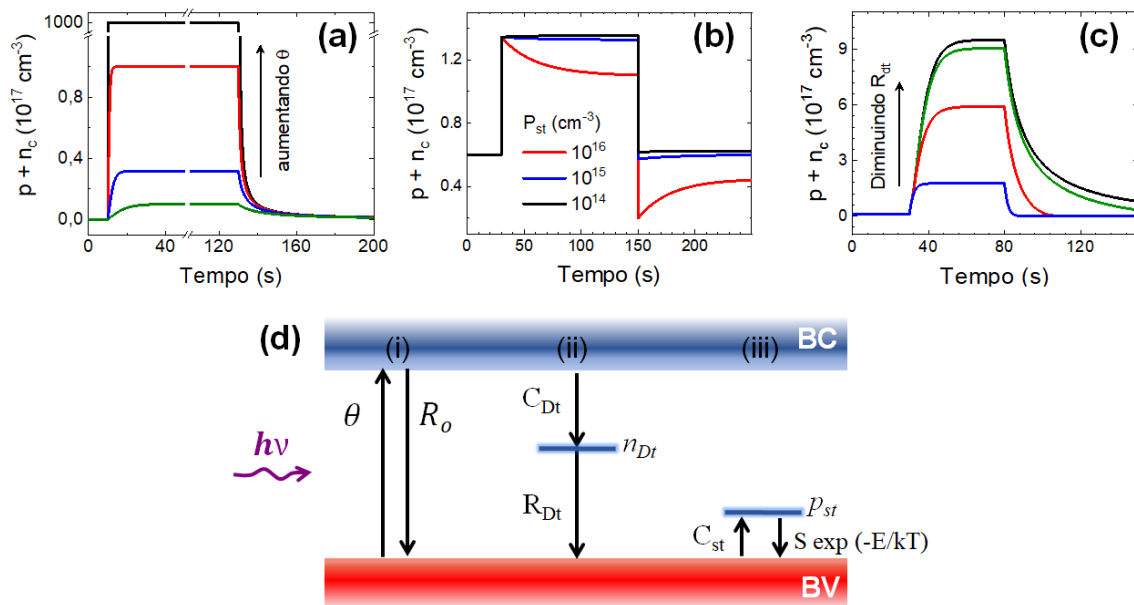


Figura 1.4. Densidade de portadores no modelo (a) banda-banda – aumentando a taxa de geração (θ) de portadores, (b) banda-banda + defeito raso – indicando a variação na densidade de armadilhas rasas (P_{st}), (c) banda-banda + defeito profundo – diminuindo a probabilidade de recombinação dos portadores capturados pelo nível de defeito profundo (n_{Dt}). A representação esquemática do modelo de bandas de um semiconductor do *tipo-p* é apresentada em (d) demonstrando a transição banda-banda (i), a captura de elétrons da BC e recombinação com buracos disponíveis na BV por meio de um nível profundo (ii) e a captura de elétrons da BV e liberação térmica por um nível raso (iii). (FONTE: Figuras (a), (b) e (c) geradas pelo autor – Figura (d) adaptada de [80]).

1.4 Efeito de Memória Resistiva

A memória resistiva está associada à capacidade que um dispositivo tem de reter seu último estado de medida mesmo após a retirada de um estímulo elétrico – memória não volátil. A teoria desse fenômeno, proposta em 1971 por Leon Chua [82], correlaciona duas das variáveis fundamentais de circuito elétrico: o fluxo magnético (ϕ) e a carga elétrica (q). Dessa relação é descrita o quarto elemento básico de um circuito, o chamado *memristor* (*memory + resistance*). Chua mostra em seu trabalho que esse novo componente se comporta como um

resistor não-linear com memória, isto é, um dispositivo de dois terminais capaz de manter a função não-linear entre corrente elétrica e tensão (I-V) variável ao longo do tempo. Apesar de ser teorizado há cerca de 50 anos, o efeito de memória havia sido observado anteriormente, como, por exemplo, em filmes finos de óxidos [83,84]. Contudo, a fabricação do primeiro dispositivo ocorreu apenas em 2008, fruto do trabalho de cientistas da HP Labs [85].

A curva característica de um memristor, em uma varredura cíclica de corrente e tensão elétrica, é uma histerese centrada na origem, também chamada de histerese pinçada [86]. Considerando que a varredura se inicia em zero, alcance um valor máximo de tensão, seguido de um valor mínimo e posteriormente retorne ao estado inicial, os *loops* podem exibir dois tipos de comportamento, como é ilustrado na Figura esquemática 1.5.

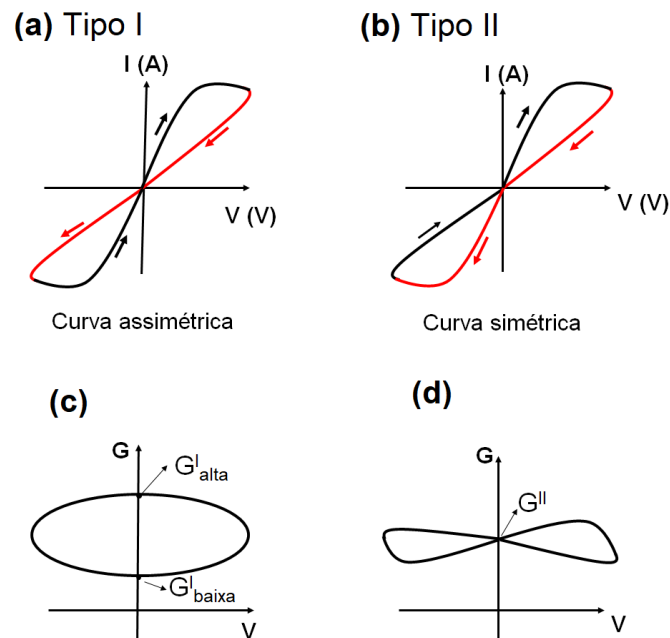


Figura 1.5 Curvas I-V ilustrando um memristor do tipo I (a) e do tipo II (b). O tipo I exibe dois estados de condutância (c), enquanto o tipo II é apresenta um único estado de condutância (d). (FONTE: Adaptado de [87]).

De acordo com Pershin *et al.* [87], caso as curvas se cruzem na origem, Figura 1.5 (a), o memristor é considerado do tipo I. Quando não há o cruzamento na origem, as curvas apenas se tangenciam, o memristor é definido como tipo II. O tipo I indica um comportamento assimétrico do efeito de memória resistiva, apresentando dois estados de condutância distintos: alto e baixo, análogo ao 0 e 1 do sistema binário (Fig. 1.5 (c)). Por outro lado, o tipo II representa um comportamento simétrico, caracterizado por um único estado de condutância quando a voltagem é nula (Fig. 1.5 (d)).

Além do loop de histerese pinçada, outra característica do memristor está associada à relação entre a área do *loop* com a frequência/período de varredura. Em situações de altas frequências ($\omega \rightarrow \infty$) ou de baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) a área da histerese tende ao colapso ($A = 0$) [88]. Sintonizar as frequências ou períodos de varredura se fazem necessários para alcançar um melhor desempenho do dispositivo. Uma vez ajustados esses parâmetros, torna-se possível definir uma área de histerese máxima, a qual está diretamente ligada à otimização da capacidade de memória *memristiva* [89]. A habilidade em armazenar informação resistiva de forma não-linear e variável no tempo possibilita a criação de uma tecnologia mais avançada e de rápido processamento. O memristor tem sido proposto em aplicações como redes neurais [90], memória não-volátil [91] e computação neuromórfica [92], sendo este último capaz de emular funções de sinapse humana. A Figura 1.6 mostra um desenho esquemático da sinapse biológica (a) comparando com um memristor de contatos verticais (b).

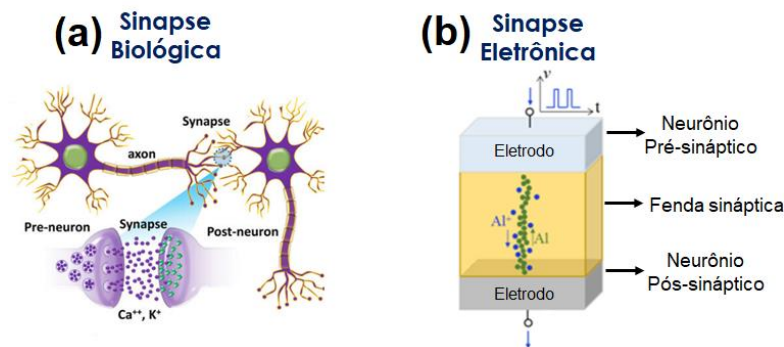


Figura 1.6 (a) Ilustração representativa da sinapse biológica. (b) Representação de um memristor de contatos verticais em que o eletrodo superior simula um pré-neurônio, o eletrodo inferior representa o pós-neurônio e o filme (podendo ser um óxido semiconductor), indica a sinapse. (FONTE: Figura (a) adaptada de [93] e Figura (b) adaptada de [94]).

Quando uma tensão é aplicada no eletrodo superior, Fig. 1.6 (b), átomos carregados eletricamente, seja do eletrodo ou do material semiconductor, são conduzidos e aglomerados, criando um canal entre os eletrodos, conhecido como filamento condutor. Esse processo ocorre através da oxidação e redução desses átomos. Quando a tensão externa é retirada do sistema, o caminho formado por esses íons prevalece e, conseqüentemente, ao aplicar uma nova tensão, o sistema funciona como um caminho aberto para a corrente. Contudo, o filamento formado pode ser rompido ao inverter a polaridade aplicada. Outro mecanismo que pode explicar o processo de comutação resistiva, é o de aprisionamento e liberação de cargas que modificam a barreira Schottky que é formada na interface metal/semiconductor [95–97]. Sob a aplicação de um campo elétrico externo, identifica-se um equilíbrio assimétrico das alturas das barreiras – comutação

resistiva homogênea. Esse fenômeno ocorre devido a captura e liberação de portadores através dos defeitos induzidos na interface do semicondutor e do eletrodo.

Capítulo 2

2 Materiais e Métodos

Nesta pesquisa, investigamos filmes de óxidos semicondutores de cobalto (Co_3O_4), de zinco (ZnO) e zinco dopado com sódio ($\text{ZnO}:\text{Na}$). As amostras foram preparadas através do método de spray pirólise e uma visão geral da técnica é apresentada a seguir, juntamente com os detalhes dos procedimentos experimentais para a fabricação dos filmes. Além disso, também são apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas para investigar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas das amostras envolvidas neste estudo, tais como: Difração de raios X (DRX), Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Perfilometria Óptica, Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR, Espectroscopia de Fotoluminescência (PL), Efeito Hall e Fotocondutividade (PC).

2.1 Processo de Produção das Amostras

2.1.1 Técnica de Spray Pirólise

A spray pirólise é um método de deposição químico em que uma solução precursora líquida é pulverizada sobre um substrato previamente aquecido. A solução empregada é atomizada por um bico atomizador (*spray*), e as pequenas gotas resultantes desse processo são impulsionadas por um gás de arraste. As gotículas aquecidas passam por reações químicas que resultam em sua decomposição, formando o composto desejado. A técnica proporciona boa relação custo-benefício, dispensa o uso de vácuo e possibilita a produção de materiais em larga escala. Essa abordagem permite a obtenção de partículas sólidas, filmes finos (ou espessos) e filmes em multicamadas [98]. O crescimento dos filmes ocorre em atmosfera livre dentro de uma capela de exaustão e os gases residuais provenientes da evaporação, devido à temperatura de crescimento, são inofensivos ao meio ambiente.

A Figura 2.1 mostra um esquema do aparato experimental de spray pirólise utilizado neste estudo. A configuração experimental é composta por: (1) uma bomba de seringa programável, para controle do fluxo da solução precursora, (2) uma chapa aquecedora, responsável por manter a temperatura do substrato correspondente à pirólise do precursor no

processo de deposição, (3) um termopar utilizado para medir a temperatura do substrato, (4) um bico atomizador e (5) o gás pressurizado (gás de arraste). Na presente pesquisa, optou-se por utilizar precursores à base de acetatos por sua menor temperatura de pirólise. Isso viabiliza o crescimento em uma faixa de temperatura de 300 a 220 °C.

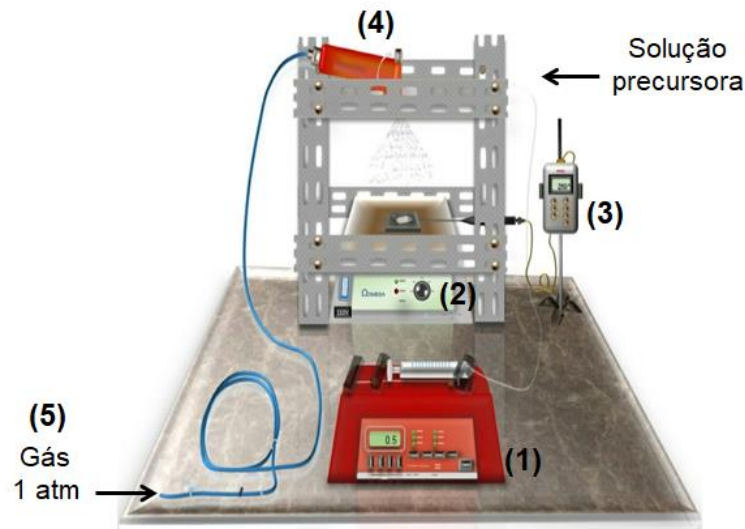


Figura 2.1 Esquema do aparato experimental de spray pirólise. (FONTE: Adaptado de [99]).

Com base na montagem experimental e para assegurar a qualidade das amostras, alguns parâmetros são de extrema importância no controle do crescimento, tais como: tipo de precursor empregado, molaridade da solução, tempo de deposição, fluxo da solução, pressão do gás de arraste, distância entre o *spray* e o substrato e a temperatura do substrato [98,100]. Esses parâmetros e suas possíveis variações que tornam a técnica de spray pirólise tão versátil.

A temperatura do substrato é um dos parâmetros mais importantes no preparo de uma amostra e está diretamente ligada ao tipo de solução adotada – composta por solvente e soluto. O solvente precisa ser capaz de evaporar na temperatura de trabalho escolhida, além de não apresentar reações químicas indesejadas com o soluto ou com o gás de arraste. Na Figura 2.2, é mostrado um modelo esquematizado por Vigié e Spitz [100], que relata as mudanças na deposição ao aumentar a temperatura do substrato.

Devido à pulverização da solução e ao uso do gás de arraste, uma queda de temperatura durante o processo é observada. Portanto, o crescimento dos filmes é realizado em ciclos. Cada ciclo começa a uma temperatura de 300 °C e é interrompido quando a temperatura do substrato atinge 220 °C. A deposição é então pausada, até que a temperatura do substrato volte a 300 °C e assim um novo ciclo começa. O controle do tempo de deposição permite estipular a espessura dos filmes.

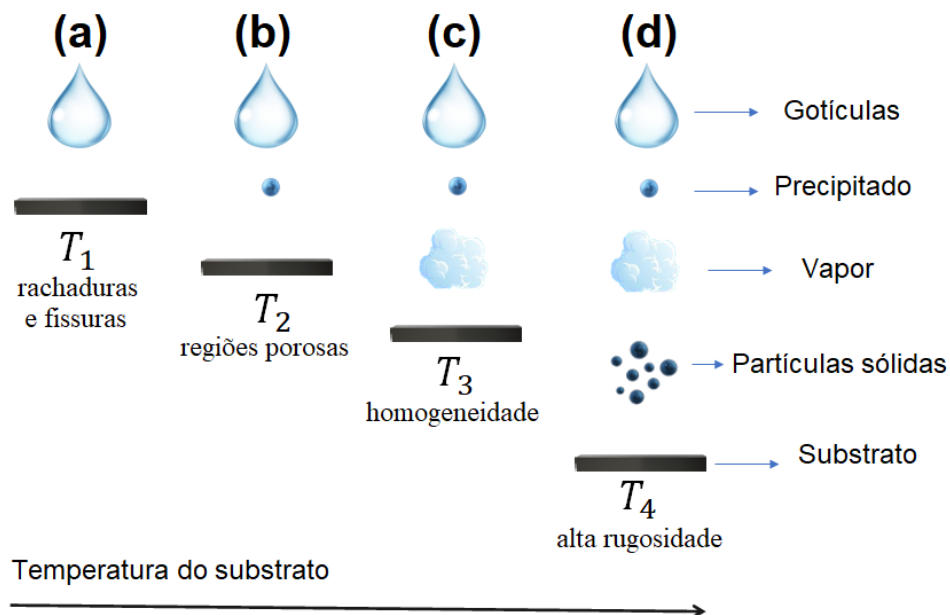


Figura 2.2 Representação dos mecanismos de deposição variando a temperatura do substrato. (FONTE: Adaptado de [100]).

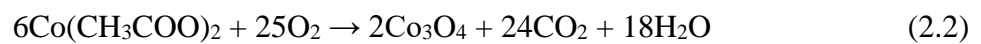
Nesta pesquisa os filmes foram crescidos em substrato de vidro (lamínulas de microscópio) e de silício (100) e a limpeza varia conforme o tipo de substrato selecionado. Para o substrato amorfo adotou-se três etapas de limpeza: (i) o substrato imerso em acetona é submetido a banho ultrassom, (ii) o material é submerso em álcool isopropílico e (iii) a lamínula é então mergulhada em água destilada. Para o substrato de silício (Si), a limpeza é feita em dois processos: (i) o substrato é imerso em uma solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na proporção 8:1, com o objetivo de retirar os compostos orgânicos da superfície e (ii) passa por uma solução de água (H_2O), ácido clorídrico (HCl) e peróxido de hidrogênio (H_2O_2) na proporção 5:1:1, com a finalidade de eliminar quaisquer resíduos de metais presentes.

2.1.2 Crescimento dos Filmes de Co_3O_4

Os filmes finos de óxido de cobalto foram sintetizados a partir de uma solução precursora de acetato de cobalto tetra-hidratado ($Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$) de peso molar 249,08 g/mol e pureza de 99% da *Synth*. A solução aquosa de molaridade $M = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/L foi agitada em agitador magnético por 30 min em temperatura de 100 °C. Durante o processo de crescimento, foi adotada a pulverização atomizada contínua da solução com um fluxo de 0,3 mL/min. Ar comprimido a uma pressão de 0,1 MPa é utilizado como gás de arraste e a

deposição foi feita em substratos pré-aquecidos de vidro e silício (100). De acordo com o descrito na seção 2.1.1, o processo de deposição tem início a uma temperatura de 300 °C e é realizado em ciclos de duração de 1 minuto cada. Esses ciclos foram repetidos 25 vezes.

A obtenção do óxido de cobalto na forma Co_3O_4 pode ser descrita como um processo de duas etapas, composto pelas seguintes reações químicas: desidratação do acetato precursor – equação (2.1), seguida pela decomposição e oxidação – equação (2.2) [62,101]:



Os filmes obtidos foram divididos em cinco partes: uma delas foi mantida na forma original chamada de como-crescida (C.C.), enquanto as outras quatro partes passaram por tratamento térmico em atmosferas controladas a 500 °C por 1 hora. A Figura 2.3 mostra uma fotografia do filme de Co_3O_4 como-crescido (a), a rampa de temperatura adotada durante o tratamento térmico em diferentes atmosferas (b) e uma fotografia das amostras obtidas após o tratamento térmico (c). Na tabela 2.1 são apresentadas as classificações das amostras tratadas termicamente.

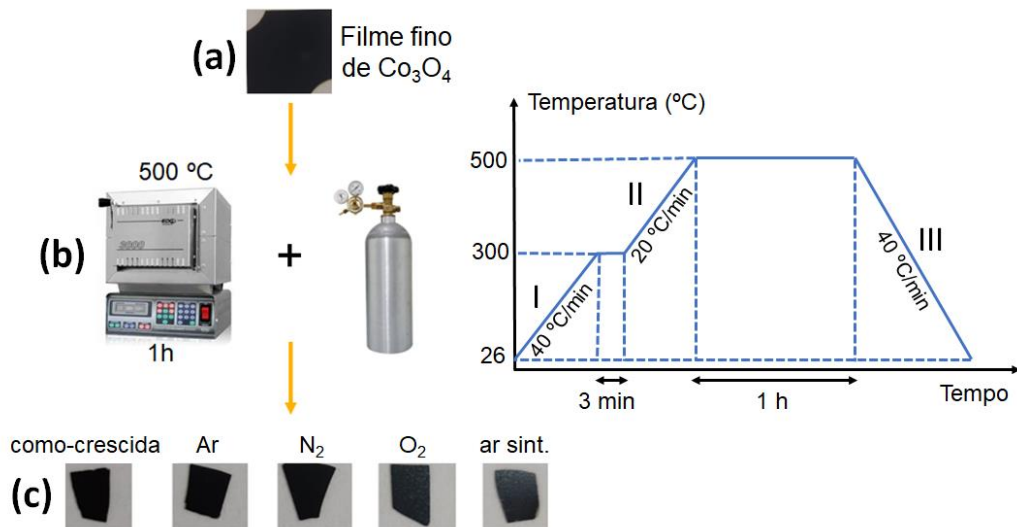


Figura 2.3 (a) Filme fino de Co_3O_4 crescido em substrato de vidro. (b) Após dividir as amostras em cinco partes, quatro delas passaram por tratamento térmico a 500 °C, por 1h e em diferentes atmosferas controladas – A rampa de aquecimento indica as etapas do tratamento térmico. (c) Amostras obtidas após o tratamento térmico, sendo a primeira como-crescida. (FONTE: Elaborada pelo autor).

Tabela 2.1: Amostras de Co_3O_4 submetidas a tratamento térmico.

	Atmosferas controladas	Amostras
Tratamento térmico (500 °C – 1h)	Argônio (Ar)	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$
	Nitrogênio (N_2)	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-N}_2$
	Oxigênio (O_2)	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-O}_2$
	Ar sintético (20% O_2 e 80% N_2)	$\text{Co}_3\text{O}_4\text{-A.S.}$

2.1.3 Crescimento dos Filmes de ZnO e ZnO:Na

Os filmes de ZnO e ZnO dopado com sódio (Na) foram preparados a partir dos precursores de acetato de zinco dihidratado ($\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – *Synth*) de massa molar 219,53 g/mol e de hidróxido de sódio (NaOH – NEON) de massa molar 40,00 g/mol. As soluções de molaridade de $4 \cdot 10^{-3}$ foram preparadas diluindo os precursores sólidos, separadamente, em água destilada durante 30 min e em agitação magnética à 100 °C. A solução de acetato de zinco foi utilizada para o crescimento do filme de ZnO, enquanto a combinação da solução precursora de zinco e de sódio foi utilizada no preparado dos filmes de ZnO dopados com Na. A Figura 2.4 mostra uma sequência do processo de dopagem. A dopagem dos filmes foi feita nas concentrações nominais de: 2%, 4%, 6%, 10% e 13% Na em ZnO.

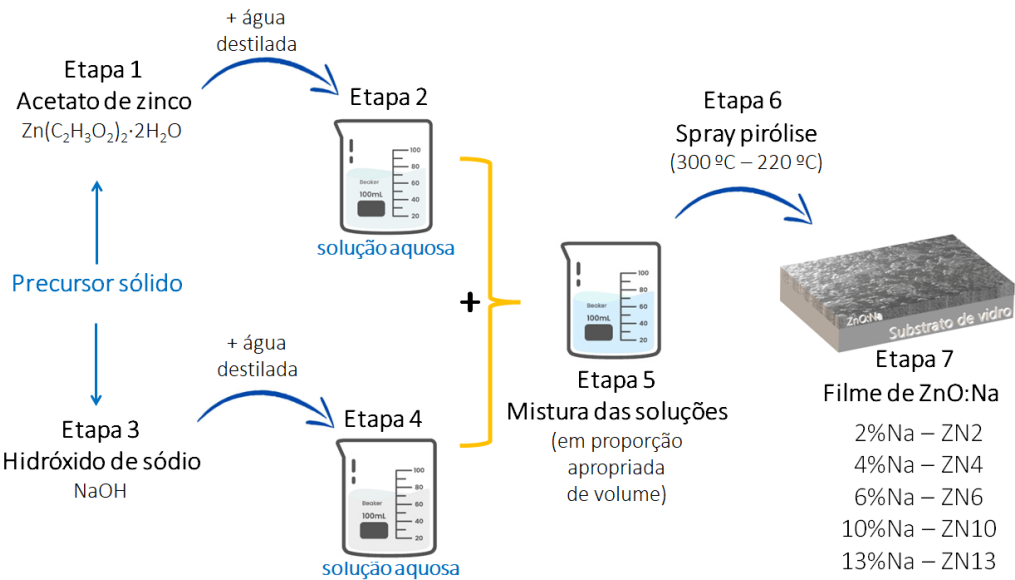


Figura 2.4 Etapas do processo de dopagem: (1) o precursor de zinco é selecionado, (2) o acetato é diluído em água destilada e a solução aquosa de acetato de zinco é preparada, (3) o precursor do dopante é selecionado seguido por sua diluição também em água destilada como indicado na etapa (4). Com as soluções prontas, a mistura em proporções de volume apropriada é feita, indicando uma dopagem nominal do material – etapa (5). A mistura é agitada por 30 min a 100 °C e em seguida a etapa (6) é iniciada – pulverização da solução por spray pirólise. Por fim, etapa (7), filmes de ZnO:Na são obtidos com diferentes concentrações de sódio. (FONTE: Elaborada pelo autor).

Assim como os filmes de Co_3O_4 , os filmes de ZnO não dopados e dopados foram crescidos utilizando ar comprimido como gás de arraste, com fluxo de deposição de 0,3 mL/min e o crescimento foi realizado em ciclos (de 1 min cada com 25 repetições). A seguir são apresentadas as equações das reações químicas que ocorrem durante a quebra do acetato de Zn para obter o filme de ZnO [62,101]:



Todos os filmes dopados foram divididos em quatro partes: uma delas foi mantida como-crescido (C.C.), enquanto as outras três foram submetidas a tratamento térmico a 500 °C por 1 hora em atmosfera de argônio (Ar), oxigênio (O_2) e nitrogênio (N_2). A rampa de temperatura utilizada no tratamento térmico é a mesma apresentada na Figura 2.3 (b). A tabela 2.2 mostra a classificação das amostras preparadas.

Tabela 2.2: Amostras de ZnO e ZnO dopado com Na crescidas por spray pirólise.

		Concentração de Na (%)	Denominação das Amostras
Variação da concentração de Na	-	0	ZnO
		2	ZN2
		4	ZN4
		6	ZN6
		10	ZN10
		13	ZN13
<i>Tratamento térmico (500 °C – 1h)</i>			
Atmosferas controladas	Argônio (Ar)	2	ZN2-Ar
		4	ZN4-Ar
		6	ZN6-Ar
		10	ZN10-Ar
		13	ZN13-Ar
Atmosferas controladas	Nitrogênio (N_2)	2	ZN2- N_2
		4	ZN4- N_2
		6	ZN6- N_2
		10	ZN10- N_2
		13	ZN13- N_2
Atmosferas controladas	Oxigênio (O_2)	2	ZN2- O_2
		4	ZN4- O_2
		6	ZN6- O_2
		10	ZN10- O_2
		13	ZN13- O_2

2.2 Métodos Experimentais

2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X (DRX) é um método utilizado para analisar a estrutura cristalina de materiais por meio do direcionamento de um feixe de raios X sobre uma amostra, permitindo assim a caracterização de suas propriedades estruturais. Quando a radiação incidente interage com os átomos ou íons da rede cristalina do material, ela sofre espalhamento elástico (conhecido como difração) devido à presença dos planos cristalinos. Este processo produz um padrão de difração, que é visualizado como picos no difratograma. Os picos permitem identificar informações sobre o material como, por exemplo, a fase cristalina, o tamanho médio de cristalitos e a orientação preferencial.

O tamanho médio de cristalitos (D) é calculado através da equação de Scherrer [102] apresentado em equação (2.5)

$$D_{hkl} = \frac{0,94 \cdot \lambda}{FWHM_{hkl} \cdot \cos(\theta_{hkl})} \quad (2.5)$$

em que λ é o comprimento de onda dos raios X, $FWHM$ (*full width at half maximum*) é a largura à meia altura do pico medida em radianos e θ é a posição central do pico, também medida em radianos.

A orientação preferencial permite analisar o ordenamento cristalino da amostra e é determinada através do fator de textura (T_c). T_c é calculado pelas razões entre a intensidade da área integrada do pico de difração medido (hkl) e a intensidade do mesmo pico da ficha cristalográfica referência, equação (2.6), sendo N o número de picos considerados para o cálculo.

$$T_{c(hkl)} = N \frac{\frac{I_{(hkl)}}{I_{o(hkl)}}}{\sum_{n=1}^{n=N} \frac{I_{n(hkl)}}{I_{n,o(hkl)}}} \quad (2.6)$$

Os difratogramas foram obtidos por um difratômetro Shimadzu modelo XRD-6100 com configuração *Bragg-Bretano* e fonte de radiação Cu K_α ($\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$)³. A coleta de dados

³ Medidas realizadas no Laboratório de Difração de Raios X e de Microscopia Eletrônica do Departamento de Física da UFSCar. A operação do equipamento foi feita pela técnica responsável pelo laboratório Natalia Ap. Zanardi Neves.

foi feita em modo contínuo com 2θ variando de 10 à 90° , com velocidade de varredura $1^\circ/\text{min}$ e em temperatura ambiente. Nesta pesquisa, a técnica de DRX é empregada para auxiliar no estudo da qualidade cristalina das amostras e na verificação de como as condições de crescimento dos filmes alteram as propriedades estruturais do material.

2.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) é uma técnica baseada no efeito fotoelétrico que permite estudar a química de superfície das amostras. Quando um feixe de raios X incide sobre um material, elétrons dos átomos excitados podem ser ejetados da superfície, conhecidos como fotoelétrons (Figura 2.5 (a)). Os fotoelétrons são então submetidos a um analisador (filtro de energia) e a um detector (“contagem” dos elétrons) que identificam a energia cinética (E_k) de cada elétron emitido [103]. Através da E_k e da energia do fóton incidente ($h\nu$) é possível determinar a energia de ligação (BE) de cada elétron nos orbitais atômicos através da relação:

$$E_k = h\nu - (BE + \phi) \quad (2.7)$$

em que ϕ é a função trabalho. Os elétrons removidos de diferentes níveis de energia são representados na forma de picos com intensidades e BE distintas. A Figura 2.5 (b) ilustra um perfil do espectro de XPS na região de alta resolução Zn 2p em um filme de ZnO. Esta informação permite identificar o estado de oxidação, a concentração e a composição química da superfície da amostra.

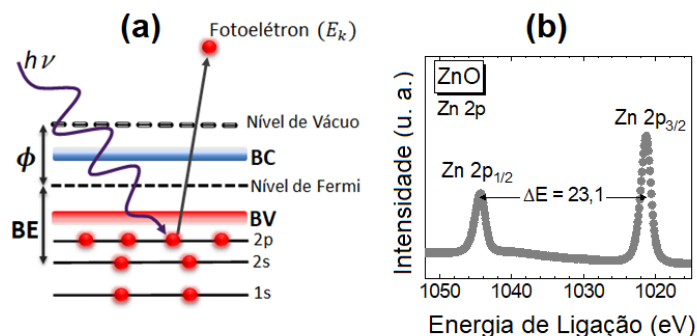


Figura 2.5 (a) Representação esquemática da excitação dos elétrons das camadas atômicas e da emissão de fotoelétron. (b) Espectro de alta resolução na região Zn 2p de um filme de ZnO. (FONTE: Elaborada (a) e medida (b) pelo autor).

As medidas de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Os espectros foram obtidos em um espectrômetro modelo *K-Alpha* da *Thermo Scientific* de radiação monocromática Al-K α (1486,6 eV) que permite analisar camadas superficiais de profundidade de 1–10 nm. Todos os espectros apresentados neste estudo foram corrigidos com base na linha do carbono adventício (C 1s – 284,8 eV) devido aos efeitos de carga nas energias de ligação. O *software CasaXPS* foi adotado para as análises e tratamento dos dados utilizando como linha de base o modo *Shirley*.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise morfológica dos filmes foi feita através de medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A técnica permite obter imagens de alta resolução da superfície de materiais sólidos orgânicos ou inorgânicos. No processo de geração das imagens, um feixe de elétrons é produzido por um canhão eletrônico, passando por um conjunto de lentes eletromagnéticas até encontrar a superfície do material. Esses elétrons primários fazem uma varredura de ponto a ponto gerando dois sinais que permitem a formação de imagens: elétrons retroespalhados (*BSE*) e elétrons secundários (*SE*) [104].

Os elétrons secundários (*SE*) são provenientes das interações inelásticas entre o feixe eletrônico e os elétrons da amostra e apresentam baixa energia (≤ 50 eV). Seu livre caminho médio baixo possibilita a detecção dos elétrons da superfície do material formando imagens da morfologia superficial de alta resolução. Por outro lado, os elétrons retroespalhados (*BSE*) são resultantes das interações elásticas entre os elétrons primários e os elétrons da amostra e possuem alta energia (> 50 eV). Sua interação mais profunda permite analisar de forma qualitativa a composição do material através de contrastes devido aos diferentes números atômicos [105].

As medidas morfológicas dos filmes de óxido de cobalto, apresentadas na seção 3.1.2, foram realizadas em um microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30 FEG (*Field Emission Gun*)⁴. As imagens dos filmes de ZnO e ZnO:Na, apresentadas na seção 3.2.2, foram realizadas em um microscópio JEOL JSM 6510⁵. Todas as imagens foram coletadas em modo *SE* permitindo visualizar a topologia das amostras e verificar a homogeneidade das superfícies.

⁴ Pertencente ao Laboratório de Caracterização Estrutural (LCE) do Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) da UFSCar.

⁵ As imagens foram obtidas em colaboração com o professor Dr. Adenilson José Chiquito no grupo NanO LaB do Departamento de Física da UFSCar.

2.2.4 Perfilometria Óptica

O perfilômetro óptico sem contato foi empregado para estimar a espessura e rugosidade dos filmes. Em contraste com um perfilômetro de contato, este método preserva a superfície da amostra, evitando efetivamente qualquer arranhão na extensão do material que possa ocorrer durante a medição. Além disso, é possível obter imagens 3D de forma instantânea. O sistema de funcionamento consiste em microscopia interferométrica de luz branca, em que a luz é colimada e separada em dois feixes: feixe referência e feixe teste – proveniente da reflexão da superfície da amostra [106]. Quando os dois feixes se encontram, ocorre a formação de um padrão de interferência, conhecido como franjas de interferência. Essas franjas são captadas por uma *CCD (Charge-Coupled Device)* e, em seguida, o sinal é processado por um *software*.

O sistema utilizado neste trabalho foi um *Wyko* modelo NT1100 e a aquisição dos dados foi feita através do *software Vision*⁶. A técnica de Perfilometria óptica sem contato foi empregada na análise de espessura dos filmes de Co_3O_4 , ZnO e ZnO dopado com Na. Além disso, investigou-se a rugosidade das amostras de Co_3O_4 depositadas em substratos de vidro e silício, que apresentaram rugosidades distintas devido aos diferentes tipos de substrato. Sendo assim, foram utilizados dois modos de medidas: o modo de interferometria de varredura vertical (VSI) e o modo de interferometria de modulação de fase (PSI). O modo PSI possibilita medidas em que a distância pico a vale seja inferior a 632,8 nm, que é o comprimento de onda da luz filtrada adotada pelo modo PSI. Por outro lado, o modo VSI permite realizar varreduras verticais de aproximadamente um micrômetro até um milímetro.

2.2.5 Espectroscopia de Absorção UV-Vis-NIR

A espectroscopia de absorção na região entre o ultravioleta e o infravermelho próximo (UV-Vis-NIR) permite a caracterização óptica de materiais sólidos ou líquidos através da interação da luz com a matéria. A técnica UV-Vis-NIR é realizada em um espectrofotômetro (Fig. 2.6) para determinar a relação entre a intensidade da luz transmitida através da amostra e a luz incidente. O espectrofotômetro é composto por uma fonte de luz que, ao passar por um monocromador, separa a luz em diferentes comprimentos de onda utilizando grades de difração. O feixe de luz é então dividido por um divisor (*beam splitter*) e segue dois caminhos distintos:

⁶ As medidas foram realizadas no Laboratório de Engenharia de Precisão da Escola de Engenharia de São Carlos (EESC) da USP com o auxílio do professor Dr. Renato Goulart Jasinovicus.

um em direção à amostra em análise e outro em direção a um substrato de referência. Os feixes luminosos são direcionados através de um detector, o qual envia o sinal para um computador. Nesse sistema, o sinal de referência é subtraído, proporcionando dados sobre a luz que o material transmite em relação ao comprimento de onda original, conhecida como transmitância (T).

Através do cálculo do logaritmo do inverso da transmitância, pode-se também determinar a quantidade de luz que o material absorve (*absorbância* (A)) [107] e conseqüentemente obter o coeficiente de absorção (α) (Eq. 2.8). O coeficiente de absorção e a energia dos fótons incidentes ($h\nu$) contribuem para a obtenção do *gap* óptico das amostras estudadas. A relação entre α e $h\nu$ é descrita pela equação (2.9) conhecida como Equação de *Tauc* [108]:

$$\alpha = \frac{A}{d} \quad (2.8)$$

$$(ah\nu)^n = C(h\nu - E_g) \quad (2.9)$$

onde d é a espessura do filme, C é uma constante, E_g representa a energia do *gap* e n é a constante associada às diferentes transições possíveis.

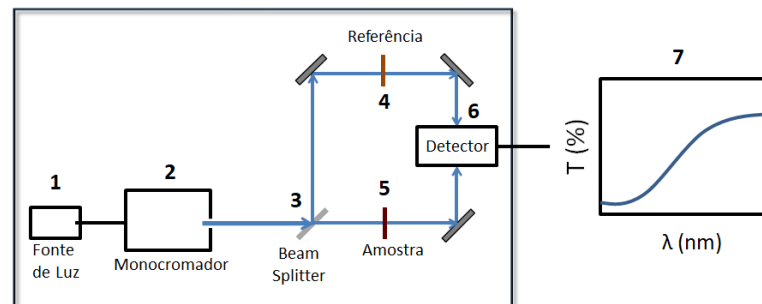


Figura 2.6 Representação de um espectrofotômetro de absorção. A luz proveniente de uma lâmpada (1) passa por um monocromador (2) separando a luz em diferentes comprimentos de onda. O feixe é então dividido por um *beam splitter* (3) percorrendo dois caminhos: um até o substrato referência (4) e outro até a amostra (5). A luz transmitida por ambos (amostra e referência) é coletada por um detector (6) e o sinal é enviado ao computador. O *software* subtrai o sinal da referência e fornecendo o espectro de transmitância da amostra (7). (FONTE: Elaborada pelo autor).

Os dados foram coletados em um espectrofotômetro *Agilent Cary 5000 UV-Vis-NIR*⁷ na faixa de comprimento de onda de 250 – 2000 nm. Os dados obtidos de absorbância e transmitância permitem estimar o *gap* óptico dos filmes, verificar as transições (direta ou

⁷ As medidas de absorbância foram feitas no Departamento de Física da UFSCar, em colaboração com o professor Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues.

indireta/permitida ou proibida), estimar o coeficiente de absorção óptica e verificar a transparência dos materiais.

2.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

A espectroscopia de fotoluminescência (PL) é uma técnica de caracterização óptica que permite investigar níveis de impurezas e defeitos em materiais através da emissão de luz. Como mencionado na seção 1.1, quando há absorção óptica por um material semiconductor, os elétrons excitados para a BC deixam buracos na BV. Esses portadores fotoexcitados passam por um processo de termalização, por fônons, e relaxam para o máximo (BV) e mínimo (BC) das bandas. Posteriormente, ocorrem diferentes recombinações radiativas dos pares elétrons-buracos, resultando na emissão de luz conhecida como PL.

Os espectros de PL gerados fornecem informações referentes a energia do *gap*, energia próxima a borda de absorção óptica (*near band edge* – NBE) e a níveis de defeitos devido às vacâncias ou átomos intersticiais. Embora seja uma técnica não destrutiva e bastante eficaz no estudo das emissões de defeitos cristalinos, o método apresenta limitação quanto a materiais semicondutores de *gap* indireto cujas recombinações não radiativas dominam o relaxamento dos portadores excitados [109]. Juntamente com os espectros de UV-Vis é possível estudar as diferentes transições ópticas que ocorrem no material semiconductor investigado. A Figura 2.7 mostra uma representação da montagem experimental do sistema de PL.

Os espectros de PL foram obtidos na faixa de temperatura de 10–300 K, utilizando como fonte de excitação um laser de 355 nm (*Cobolt/Zouk*) com potência de 15 mW. As amostras foram mantidas em criostato fechado *Janis CCS-150* e a aquisição dos dados foi feita por uma *CCD Andor* modelo *iDus 420* acoplada em um espectrômetro *Andor* modelo *Shamrock 500i*⁸. Para capturar detalhes micrométricos, uma objetiva precisa *LD EC Epiplan-Neofluar 50x/0,55 HD DIC M27 (Zeiss)* foi utilizada para focalizar o laser em uma pequena área do filme. Os resultados de PL apresentados nesta pesquisa se referem a medidas de micro-PL (μ PL).

⁸ As medidas de fotoluminescência foram feitas no Grupo de Nanoestruturas Semicondutoras localizado no Departamento de Física da UFSCar com a colaboração do professor Dr. Marcio Daldin.

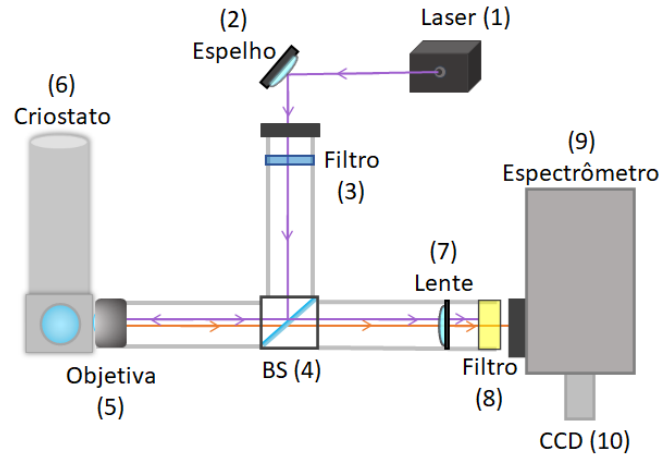


Figura 2.7 Representação da montagem experimental de PL. O Laser 355 nm (1) passa por um espelho (2) que direciona o feixe para um filtro de linha (3). Em seguida, o feixe passa por um divisor de feixe (*beam splitter* - BS) (4) e por uma lente objetiva (5) que focaliza o feixe na amostra localizada dentro do criostato (6). A amostra, quando excitada opticamente, emite luz (linha laranja) que atravessa o *beam splitter* e, em seguida, passa por uma lente (7) que focaliza a radiação emitida, chegando até o espectrômetro (9). O filtro de linha (8) é utilizado para evitar emissões de segunda ordem do laser. O sinal de PL que chega ao espectrômetro é processado por uma CCD (10), que posteriormente envia os dados a um computador, fornecendo-nos espectros de intensidade em relação ao comprimento de onda. (FONTE: Adaptado de [110]).

2.2.7 Efeito Hall

As medidas Hall foram realizadas neste estudo a fim de identificar a natureza da condutividade (*tipo-n* ou *tipo-p*) e a concentração (n ou p) dos portadores. O efeito Hall, ilustrado na Figura 2.8 (a), é caracterizado pelo desvio de cargas em direção a uma das bordas do material em análise. Essa deflexão é causada pela aplicação de um campo magnético (\vec{B}) perpendicular a um campo elétrico (\vec{E}) previamente aplicado à amostra. A presença de um \vec{E} e um \vec{B} externo indica que o material está sob a ação de uma força de *Lorentz*, isto é, a força elétrica (\vec{F}_E) e a força magnética (\vec{F}_B) fazendo com que os elétrons sejam desviados para uma das bordas, deixando “buracos” na outra extremidade do material. Ao medir a tensão transversal da amostra, como indicado pelo fio verde do desenho a seguir, é possível obter uma tensão devido ao acúmulo de cargas nas extremidades, conhecida como tensão Hall (V_H). O sinal de V_H indica se a condutividade do material semiconductor é do *tipo-p* ($V_H > 0$) ou do *tipo-n* ($V_H < 0$). A Figura 2.8 (b) mostra uma fotografia da montagem dos contatos elétricos no porta amostra.

A caracterização elétrica foi realizada em um Sistema de Medição de Propriedade Física (PPMS – *Physical Property Measurement System*) modelo *EverCool-II* da *Quantum Design*

que opera em ciclo fechado de hélio líquido – podendo operar na faixa de 400–1,9 K⁹. O sistema conta com uma bobina supercondutora que permite trabalhar com campos magnéticos de até 9,0 T e com um sistema *lock-in* AC que minimiza o ruído elétrico proveniente dos campos elétrico e magnético. Os contatos elétricos seguiram a geometria de Van der Pauw¹⁰ e foram preparados através de difusão de índio (*In*) e fios de ouro (*Au*) (Fig. 2.8 (b)). A caracterização da resistência em função da temperatura foi feita entre 100 – 380 K, enquanto as medidas Hall foram realizadas na faixa de 250 – 380 K, variando o campo magnético de -2,0 T a 2,0 T e aplicando corrente elétrica constante de 0,01 mA.

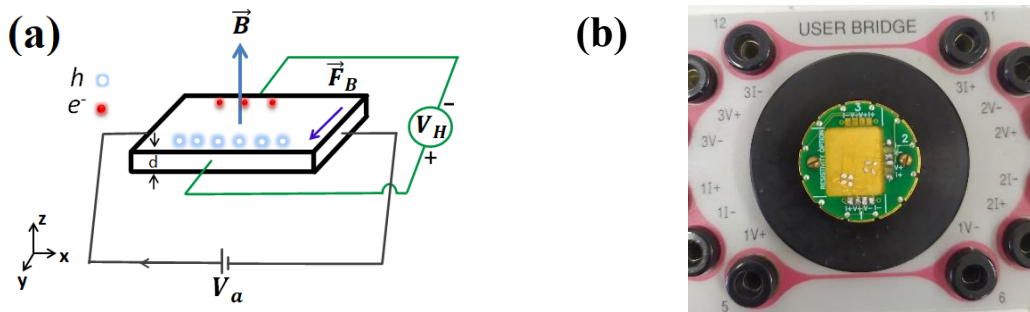


Figura 2.8 (a) Esquema representativo do efeito Hall: uma amostra de espessura d ao ser submetida a um campo magnético (\vec{B}) externo e perpendicular à ação de um campo elétrico (\vec{E}), leva ao desvio dos portadores de carga (elétron e buracos) para faces opostas. Ao medir a tensão transversal da amostra, tensão Hall (V_H), nota-se que o sinal de V_H pode variar entre positivo e negativo: se $V_H > 0$ o semiconductor apresenta natureza do *tipo-p* e para $V_H < 0$ tem-se um semiconductor com condutividade do *tipo-n*. (b) Amostra de ZnO dopada com Na com contatos elétricos de índio e fios de ouro seguindo a geometria de Van der Pauw. (FONTE: (a) Elaborada e (b) fotografada pelo autor).

2.2.8 Fotocondutividade (PC)

A fotocondutividade (PC) é uma medida elétrica que permite analisar como a condutividade de um material semiconductor varia diante da presença de luz. O procedimento de medida da PC foi feito sob uma tensão constante e em três etapas:

⁹ As medidas Hall foram realizadas em parceria com o professor Dr. Marcelos Lima Peres e com ajuda do doutorando Luis Bolaños (no preparo dos contatos elétricos) do Grupo de Investigação em Física do Estado Sólido (GIFES) do Instituto de Física e Química na Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

¹⁰ A geometria de Van der Pauw é adotada por não depender da geometria da amostra, isto é, um formato arbitrário pode ser utilizado. O método consiste em preparar quatro contatos elétricos pequenos e próximos as bordas de uma amostra de espessura conhecida e superfície homogênea. Em dois desses contatos é aplicada uma corrente elétrica, enquanto a tensão é aplicada nos outros dois pontos paralelos. Fazendo a permutação dos contatos elétricos, é possível determinar as resistências que, a partir das quais, e juntamente com a espessura do material, define-se a resistividade do material [183].

- i. No escuro: uma medida de corrente elétrica no escuro (I_D) é realizada para criar uma linha base;
- ii. Com iluminação: sem interromper a medida de corrente, a fonte de luz é ligada e uma variação na corrente elétrica (I_{on}) é observada. A corrente sob iluminação é chamada de fotocorrente e pode ser positiva ou negativa, dependendo do material semiconductor.
- iii. Após desligar a iluminação: a corrente (I_{off}) tende a voltar para seu valor de linha base devido aos processos de recombinações que surgem quando a excitação óptica é interrompida.

Diferentes materiais semicondutores podem exibir diferentes valores de resistência, consequentemente correntes de escuro distintas. Para fins de comparação, os resultados obtidos nas medidas de PC são normalizados de acordo com a equação (2.10)

$$PR = \frac{I_{on} - I_D}{I_D} \quad (2.10)$$

As medições são realizadas em função do tempo permitindo analisar os tempos associados aos processos de excitação, aprisionamento e recombinação. Além disso, a PC pode fornecer informações sobre as características de transporte de portadores de carga próximos à superfície do material, por meio da análise da correlação entre os mecanismos de adsorção e dessorção das moléculas presentes nas atmosferas da superfície iluminada. Realizamos medidas de PC em diferentes atmosferas para os filmes de Co_3O_4 – atmosfera livre, argônio, vácuo, nitrogênio, oxigênio e ar sintético – afim de investigar o transporte elétrico através dos filmes semicondutores do *tipo-p*. Para os filmes de ZnO e ZnO:Na, a PC foi realizada apenas em atmosfera livre. Em todos os procedimentos a temperatura de trabalho foi mantida como ambiente.

Os experimentos de PC consistem no monitoramento de uma corrente elétrica DC constante utilizando um *source meter Keysight* série B2900¹¹. Os contatos elétricos de duas pontas foram preparados por difusão de estanho e fios de cobre para as amostras de óxido de cobalto e com tinta prata e fios de cobre para os filmes a base de ZnO – Figura 2.9 (a) e (b), respectivamente. A iluminação dos filmes de Co_3O_4 foi realizada com quatro comprimentos de onda de lasers diferentes: 325 nm e 442 nm (Kimmon-Koha He-Cd), 532 nm (Nd-YAG) e 633

¹¹ As medidas de PC foram realizadas no grupo GOx – Grupo de Óxidos Semicondutores do Departamento de Física da UFSCar.

nm (He-Ne). A investigação do fenômeno da fotocondução em filmes de ZnO e ZnO:Na foi feita apenas com iluminação acima do *bandgap* do material utilizando o laser 325 nm (Kimmon-Koha He-Cd).



Figura 2.9 (a) Filme de Co_3O_4 no porta amostra com contato elétrico de difusão de estanho e fios de cobre. (b) Filme de ZN10 sob iluminação óptica (laser 325 nm) durante a medida de fotocondutividade – contatos elétricos preparados com tinta prata e fios de cobre. (FONTE: Fotografias tiradas pelo autor).

Capítulo 3

3 Propriedades dos Filmes de Co_3O_4 , de ZnO e de ZnO:Na

Neste capítulo, serão apresentadas as caracterizações estruturais e morfológicas dos filmes de Co_3O_4 , de ZnO e de ZnO dopados com sódio, tanto das amostras como-crescidas quanto das amostras submetidas a tratamento térmico em atmosferas controladas. Além disso, as características da transmitância óptica dos filmes à base de ZnO e um estudo referente a influência do substrato no processo de crescimento dos filmes de Co_3O_4 também são apresentados.

3.1 Filmes Finos de Co_3O_4

3.1.1 Difração de Raios X (DRX)

O padrão de DRX para as amostras de Co_3O_4 como-crescido (C.C.) e tratados termicamente, depositados em substrato amorfo, são apresentados na Figura 3.1.1 (a). Os difratogramas mostram filmes policristalinos com picos de difração em torno de $19,0^\circ$, $36,8^\circ$, $38,5^\circ$ e $59,4^\circ$ atribuídos aos planos (111), (311), (222) e (511) de estrutura cristalina espinélio cúbico e grupo espacial $Fd-3m$ (ICSD 27504). Através desses picos, determinou-se informações quantitativas quanto ao tamanho médio de cristalitos e sua orientação preferencial. Além do padrão de difração do óxido de cobalto, uma banda larga é observada em cerca de $2\theta = 25^\circ$, a qual está associada ao substrato de vidro. As amostras tratadas termicamente em atmosfera de argônio (Ar), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e ar sintético não exibiram mudanças significativas na posição 2θ , indicando que o tratamento térmico não influencia na distância interplanar dos cristais. Contudo, a intensidade dos picos é acentuada após o tratamento térmico, independentemente da atmosfera.

Na Figura 3.1.1 (b) é apresentada a orientação preferencial da estrutura cristalina. Para determinar este parâmetro foi utilizado o cálculo de Fator de Textura (T_c) – equação 2.6. O difratograma do filme como-crescido apresenta picos com baixa intensidade impossibilitando o cálculo de T_c . Contudo, o tratamento térmico leva a organização da estrutura cristalina em uma mesma orientação, mostrando que, independentemente da atmosfera utilizada no

tratamento térmico, a direção (111) é predominante ($T_c > 1$), como observada por outros autores em filmes finos de Co_3O_4 crescidos por spray pirólise [9,111,112].

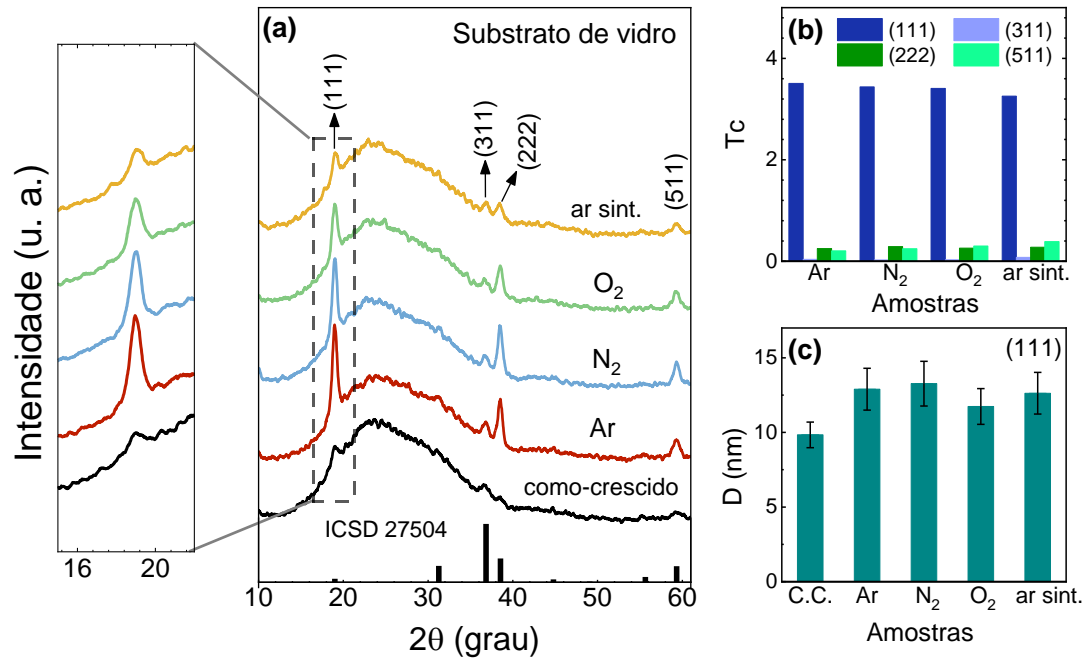


Figura 3.1.1 (a) Padrão de referência (ICSD¹² 27504) e difratogramas dos filmes de Co_3O_4 depositados em substrato de vidro das amostras como-crescida e tratadas termicamente em atmosfera de argônio, nitrogênio, oxigênio e ar sintético. (b) Fator de textura (T_c) dos filmes tratados termicamente exibindo orientação preferencial (111) ($T_c > 1$). (c) Tamanho médio de cristalito (D) indicando a melhora na qualidade cristalina dos filmes após tratamento térmico.

A qualidade cristalina dos filmes foi avaliada através do cálculo do tamanho médio de cristalito (D), utilizando a Equação de Scherrer – equação 2.5, na orientação preferencial (111). Embora o filme como-crescido não exiba uma direção preferencial, consideramos (111) para comparação. A Figura 3.1.1 (c) mostra que o tratamento térmico proporcionou um aumento no tamanho médio dos cristalitos. Em contraste com o filme como-crescido (C.C.), $D \sim 10,0 \pm 0,8$ nm, o filme com tratamento em atmosfera de N_2 apresentou um aumento de $\sim 30\%$. Esse resultado indica que o tratamento térmico em atmosferas controladas contribui para a melhora na qualidade cristalina como também foi reportado em outros trabalhos [113,114]. A posição 2θ , a largura à meia altura ($FWHM$), o fator de textura (T_c), o tamanho de cristalito (D) e o parâmetro de rede a_0 dos filmes de Co_3O_4 , como-crescido e tratados termicamente, depositados em substrato amorfo de vidro, estão apresentados na tabela 3.1.1 a seguir.

¹² ICSD - Inorganic Crystal Structure Database

Tabela 3.1.1 Valores referentes a posição 2θ do pico (111), a largura a meia altura ($FWHM$), ao fator de textura (T_C), ao tamanho de cristalito (D) e ao parâmetro de rede a_0 dos filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente – depositados em substrato amorfo de vidro.

Amostras	2θ ($^\circ$)	$FWHM$ ($^\circ$)	T_C (111)	D (nm)	a_0 (\AA)
como-crescida	18,98	0,855	-	$10,0 \pm 0,8$	8,090
Ar	18,98	0,652	3,50	$12,8 \pm 1,5$	8,090
N ₂	18,98	0,633	3,43	$13,3 \pm 1,5$	8,091
O ₂	18,98	0,716	3,41	$12,0 \pm 1,2$	8,088
Ar sint.	19,03	0,666	3,25	$12,6 \pm 1,4$	8,067
Ficha cristalográfica (ICSD 27504)					8,086

As propriedades estruturais e morfológicas dos materiais também podem ser influenciadas com base no substrato utilizado. Além do crescimento em substrato de vidro, filmes de Co_3O_4 também foram crescidos em substrato de silício (Si). Os difratogramas dos filmes crescidos em Si são apresentados na Figura 3.1.2 (a). Assim como no caso anterior (em vidro), as amostras são policristalinas e exibem picos de difração em torno de $19,0^\circ$, $38,5^\circ$ e $59,4^\circ$ atribuídos aos planos (111), (222) e (511). Portanto, os filmes obtidos também possuem estrutura cristalina do tipo espinélio cúbico e grupo espacial $Fd-3m$ (ICSD 27504). Diferentemente do crescimento em substrato amorfo, o pico em $36,8^\circ$ referente ao plano (311) foi suprimido pelo pico (*) do porta amostra.

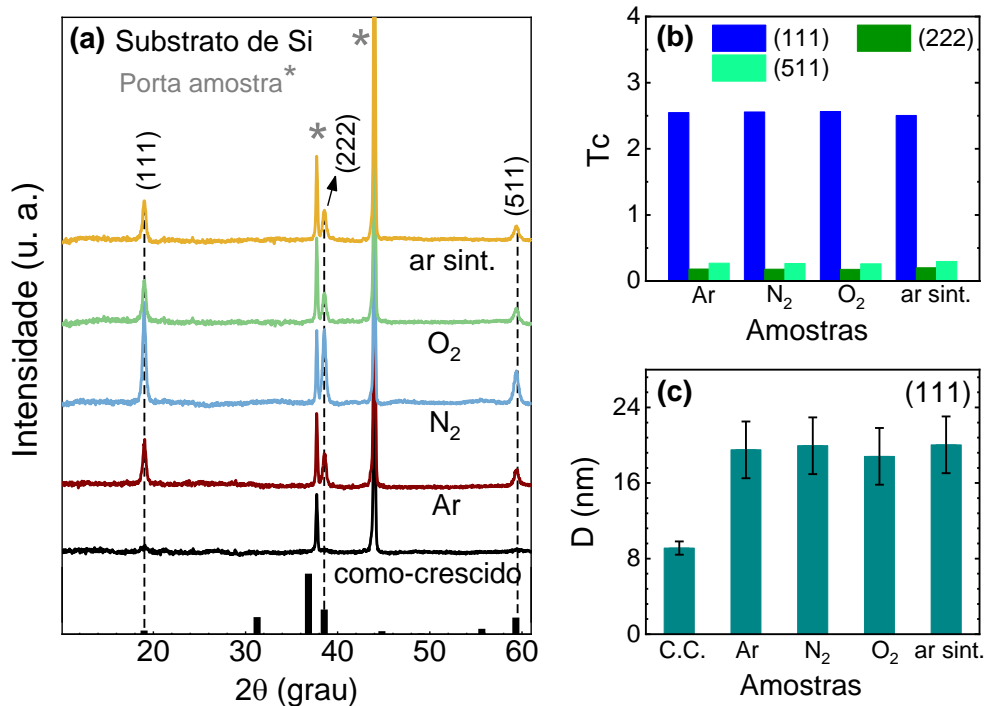


Figura 3.1.2 (a) Difratogramas dos filmes de Co_3O_4 crescidos em substrato de Si. (b) Fator de textura (T_c) dos filmes tratados termicamente com orientação preferencial (111) ($T_c > 1$). (c) Tamanho médio de cristalito (D).

A Figura 3.1.2 (b) mostra que, independentemente do substrato, a orientação preferencial se mantém na direção (111) para os filmes tratados termicamente. Embora quase imperceptível no difratograma da Figura 3.1.2 (a), devido aos picos do porta amostra, o filme como-crescido apresenta uma baixa intensidade do pico em (111) e (511), indicando a ausência de uma orientação preferencial. Contudo, adotamos novamente (111) para o cálculo do tamanho de cristalito. O Co_3O_4 como-crescido em Si possui $D \sim 9 \pm 1$ nm, enquanto o filme de melhor qualidade cristalina apresenta $D \sim 20 \pm 3$ nm (Fig 3.1.2 (c)). Logo, novamente a qualidade cristalina dos filmes é aprimorada após o tratamento térmico, a energia térmica leva ao aumento no ordenamento das microestruturas que são formadas com a deposição. Uma discussão mais detalhada é feita a seguir no estudo da morfologia dos filmes. A tabela 3.1.2 mostra os valores referentes a posição 2θ do pico, a largura a meia altura, o fator de textura, os tamanhos de cristalitos com as suas respectivas incertezas e o parâmetro de rede associado aos filmes de Co_3O_4 crescidos em substrato de Si.

Tabela 3.1.2 Valores referentes a posição 2θ do pico (111), a largura à meia altura (*FWHM*), ao fator de textura (T_C), ao tamanho de cristalito (D) e ao parâmetro de rede a dos filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente depositados em substrato de silício (Si).

Amostras	2θ (°)	<i>FWHM</i> (°)	T_C (111)	D (nm)	a_0 (Å)
como-crescida	19,03	0,922	-	$9,0 \pm 1,0$	8,068
Ar	19,02	0,431	2,54	$19,5 \pm 3,0$	8,072
N ₂	19,00	0,421	2,55	$20,0 \pm 3,0$	8,082
O ₂	19,01	0,447	2,56	$19,0 \pm 3,0$	8,077
Ar sint.	19,05	0,419	2,50	$20,0 \pm 3,0$	8,062
Ficha cristalográfica (<i>ICSD</i> 27504)					8,086

3.1.2 Morfologia dos Filmes

Além da análise estrutural, a natureza da superfície dos filmes foi investigada através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por medidas de rugosidade utilizando perfilômetro óptico sem contato. As imagens de MEV foram feitas em modo SE para os filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂, O₂ e ar sintético – depositados em substrato de vidro. Além disso, o filme em Si como-crescido e tratados termicamente em argônio, também foram estudados.

A Figura 3.1.3 (a) – (e) mostra a superfície dos filmes depositados em vidro na escala de 20 μm e ampliação entre 1000x – 1200x. As imagens revelam a uniformidade dos filmes na área investigada. Porém, a presença de irregularidades é observada em algumas regiões, como

indicada pelas setas em 3.1.3 (b) e (d). Ao depositar a solução precursora em substrato aquecido, uma porção do material pode se desprender devido a diferença de temperatura entre a solução e o substrato, o que leva ao surgimento de tais imperfeições [115]. As figuras de microscopia indicam que o tratamento térmico em diferentes temperaturas não leva a mudanças significativas na morfologia do Co_3O_4 preparado por spray pirólise.

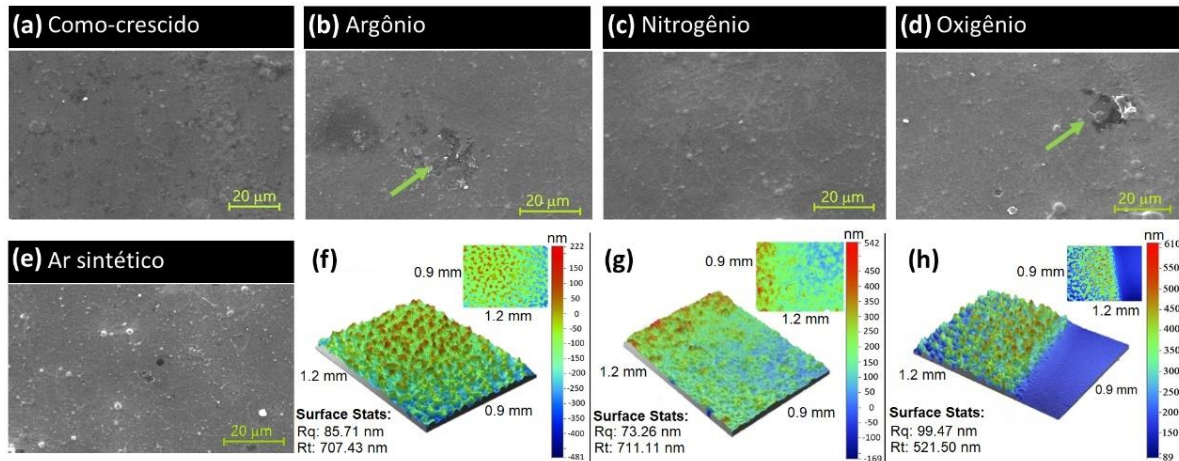


Figura 3.1.3 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de Co_3O_4 depositados em vidro: como-crescido (a) e tratados termicamente em (b) argônio, (c) nitrogênio, (d) oxigênio e (e) ar sintético. As medidas apresentadas foram feitas em modo SE com ampliação entre 1000x – 1200x e escala de 20 μm . O perfil de rugosidade das amostras e a espessura dos filmes foram obtidos por um perfilômetro óptico sem contato (imagens 3D e 2D *inset*) em modo PSI, em que (f) indica o Co_3O_4 como-crescido, (g) Co_3O_4 tratado termicamente em Ar e (h) filme como-crescido exibindo um degrau entre o substrato e o material depositado.

A rugosidade dos filmes foi obtida em perfilômetro óptico sem contato realizadas em modo PSI (vide capítulo 2) como exibida na Figura 3.1.3 (f) – (h) nas imagens em 3D e 2D (*inset*). Na Fig. 3.1.3 (f) é mostrado o perfil da amostra em escala de 1.2 mm x 0.9 mm com rugosidade (R_q)¹³ ~80 nm referente Co_3O_4 como-crescido, enquanto na Figura 3.1.3 (g) é apresentado o perfil após o tratamento térmico em ambiente inerte de argônio. Independente da atmosfera utilizada, a rugosidade é reduzida para R_q ~70 nm. A técnica de crescimento utilizada combinada com o tipo de substrato e os parâmetros adotados, levam a formação de filmes com alta rugosidade [116,117]. A natureza hidrofílica do substrato (vidro/dióxido de silício), por exemplo, proporciona uma condição de “molhabilidade” elevada. Como resultado, o material crescido é bem distribuído no topo do vidro e o tratamento térmico atenua essa distribuição, diminuindo assim a rugosidade. Usando ainda o perfilômetro óptico, estimamos a espessura dos filmes coletando dez diferentes pontos na superfície do material. Estes pontos foram

¹³ R_q é o parâmetro associado a rugosidade da superfície dos filmes. Através de um desvio quadrático médio entre a diferença de altura da linha média e o ponto mais alto.

selecionados com base na diferença de altura entre as diferentes regiões do filme e o substrato referência – parte lisa e azul da Figura 3.1.3 (h). Durante o crescimento do óxido criamos um degrau, região em que o material não é depositado no substrato, obtendo a interface necessária para estimar a espessura das amostras. Nossos filmes como-crescidos e tratados termicamente apresentam espessura média de ~218 nm.

A morfologia dos filmes de Co_3O_4 depositados em substrato de silício são apresentados na Figura 3.1.4 (a), (c) e (b), (d) referente às amostras como-crescida e tratadas termicamente em atmosfera de argônio, respectivamente. Selecionamos apenas duas amostras para investigar a rugosidade, pois o tratamento térmico não causou variações na morfologia do Co_3O_4 crescido em vidro. As imagens de MEV apresentadas a seguir, também em modo SE, são exibidas em escala de 200 μm (ampliação de 150x) e 20 μm (ampliação de 1200x). Filmes uniformes e com estruturas tipo domos são observados ao longo do material.

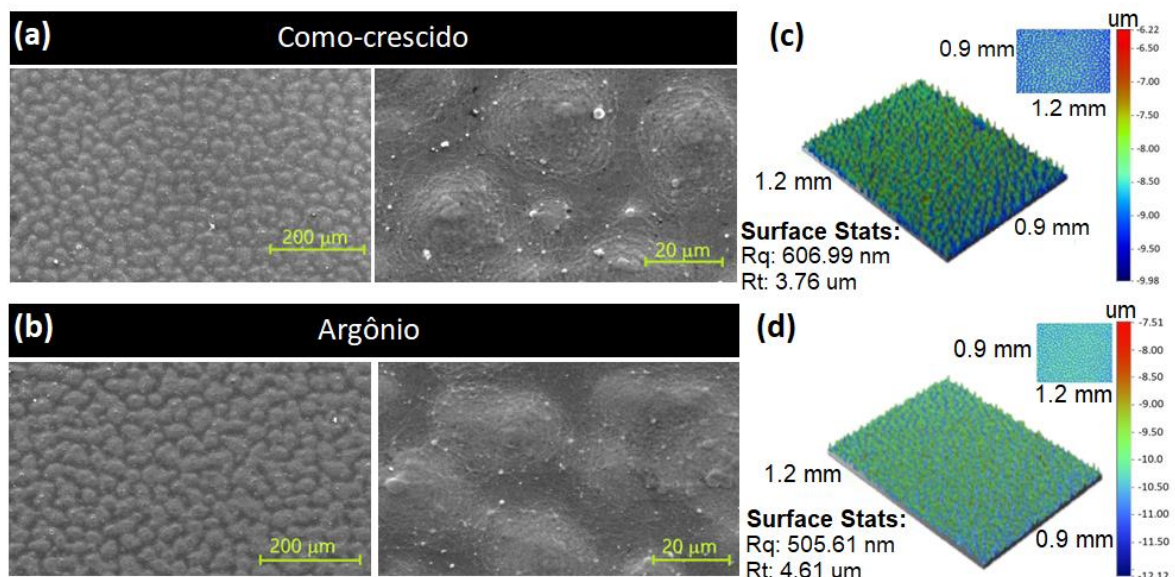


Figura 3.1.4 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de Co_3O_4 crescidos em silício. (a) Amostra como-crescida na escala de 200 μm e 20 μm e (b) filme tratado termicamente em atmosfera de argônio. As medidas foram feitas em modo SE com ampliação de 150x e 1200x. A Figura (c) e (d) apresenta o perfil de rugosidade das amostras como-crescida e recozida em Ar, respectivamente. As medidas de rugosidade foram feitas em perfilômetro óptico sem contato (imagens 3D e 2D *inset*) em modo VSI.

Diferentemente do caso anterior, a análise de superfície dos filmes em silício foi realizada em modo VSI (descrição feita no capítulo 2). Em contraste com a rugosidade das amostras crescidas em substrato amorfo, Co_3O_4 preparados em silício apresentam uma rugosidade ainda maior $R_q \sim 600$ nm devido a formação das estruturas do tipo domos (Fig. 3.1.4 (a), (b)). Um comportamento semelhante é observado para filmes finos de ZnO depositados em substrato de Si por spray pirólise [117]. A formação dos domos surge devido à natureza

hidrofóbica dos substratos de Si, apesar do óxido nativo – presente na superfície. Portanto, a formação dessas estruturas surge das diferentes características de molhabilidade que criam regiões favoráveis seguindo a ordenação do substrato [117,118]. Por outro lado, o filme submetido a tratamento térmico apresenta um aumento no ordenamento das microestruturas resultando na redução da rugosidade do material – $R_q \sim 500$ nm (Fig. 3.1.4 (d)).

3.2 Filmes de ZnO e ZnO dopados com Sódio

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

Os resultados da caracterização estrutural ilustrados na Figura 3.2.1 (a) mostram filmes policristalinos, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita e grupo espacial $P6_3mc$, conforme especificado na ficha cristalográfica de referência *JCPDS*¹⁴ 36-1451.

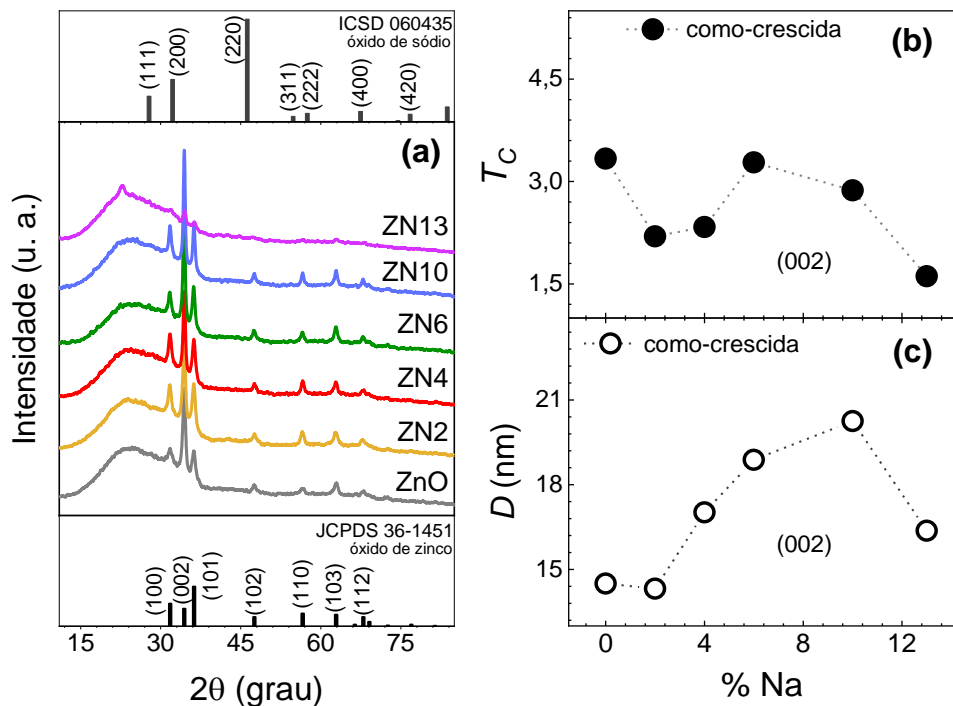


Figura 3.2.1 (a) Difrátogramas dos filmes como-crescidos de ZnO e ZnO dopados com Na nas concentrações nominais de 2, 4, 6, 10 e 13% com as fichas cristalográficas referência: *JCPDS* 36-1451 (óxido de zinco) e *ICSD* 060435 (óxido de sódio). (b) fator de textura (T_C) dos filmes de ZnO:Na como-crescidos. (c) tamanho do cristalito (D) para os mesmos filmes calculado para a orientação preferencial (002).

¹⁴ *JCPDS – Joint Committee on Powder Diffraction Standards.*

A Figura 3.2.1 (a) exibe os difratogramas dos filmes como-crescidos de ZnO e de ZnO dopados com Na (ZnO:Na) em concentrações nominais de 2%, 4%, 6%, 10% e 13%. Assim como nos padrões de difração observados para o Co_3O_4 crescido em vidro (seção 3.1.1), uma banda larga em torno de $2\theta = 25^\circ$ é identificada nos difratogramas das amostras de ZnO e ZnO:Na devido ao substrato amorfo. Independentemente da dopagem, a presença de fase secundária não é observada e nenhuma mudança significativa é detectada no parâmetro de rede c para as amostras de ZnO:Na (ver tabela 3.2.1). Mesmo não observando distorções significativas na rede cristalina, modificações perceptíveis na largura à meia altura ($FWHM$) são evidenciadas, como indicado na tabela 3.2.1.

Tabela 3.2.1 Valores referentes a posição 2θ do pico (002), a largura a meia altura ($FWHM$), ao fator de textura (T_C), ao tamanho de cristalito (D) e ao parâmetro de rede c dos filmes de ZnO e ZnO:Na como-crescidos nas concentrações: 2, 4, 6, 10 e 13%.

%Na	Amostras	2θ ($^\circ$)	$FWHM$ ($^\circ$)	T_C (002)	D (nm)	c (\AA)
0	ZnO	34,39	0,682	3,33	$14,5 \pm 1,0$	5,210
2	ZN2	34,37	0,60633	2,19	$14,3 \pm 1,0$	5,212
4	ZN4	34,40	0,51011	2,33	$17,0 \pm 2,0$	5,208
6	ZN6	34,38	0,46623	3,28	$18,5 \pm 2,5$	5,212
10	ZN10	34,41	0,42887	2,87	$20,0 \pm 3,0$	5,207
13	ZN13	34,47	0,53044	1,88	$16,0 \pm 2,0$	5,199
Ficha cristalográfica (JCPDS 36-1451)						5,206

Empregando a equação 2.6, as amostras, dopadas e não dopada, exibem orientação preferencial (002) ($T_C > 1$) e seu comportamento em função da %Na é apresentado na Figura 3.2.1 (b). Ao observar a Figura 3.2.1 (c), fica evidente que, à medida que a concentração de sódio aumenta, há uma tendência de crescimento dos cristalitos – o tamanho de cristalitos foi calculado através da equação 2.5 na orientação (002). No caso do filme de ZnO não dopado, o tamanho estimado de cristalito é de aproximadamente $14,5 \pm 1,0$ nm. Porém, com a dopagem de 10%Na (ZN10), há um aumento em D de ~38%, resultando em um tamanho de cristalito $\sim 20 \pm 3$ nm. Em dopagens mais altas como ZN13, observa-se uma diminuição no D para $\sim 16 \pm 2$ nm. Vale ressaltar que esse comportamento já foi observado anteriormente em estudos envolvendo filmes de ZnO:Na preparados pela técnica de spray pirólise [119,120]. Swapna *et al.* [120] atribuem a redução do tamanho de cristalito ao limite de solubilidade. Esses resultados demonstram que a dopagem com Na, até uma concentração nominal de 10%Na, aumenta a qualidade cristalina dos filmes. Os valores obtidos para o fator de textura (T_C) e tamanho do

crystalito (D) são exibidos na tabela 3.2.1 acima. Além disso, a posição 2θ do pico (002) para os filmes de ZnO e ZnO dopado com Na também são apresentados.

Para explorar o potencial de melhora da qualidade cristalina e o controle de defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio, os filmes dopados com sódio foram submetidos a um processo de tratamento térmico a 500 °C por 1 hora sob várias condições atmosféricas. Além disso, esta etapa foi conduzida visando investigar se o tratamento térmico em atmosferas controladas também poderia influenciar no caráter *tipo-n* ou *tipo-p* das amostras. As medidas de DRX apresentadas na Figura 3.2.2 (a), (b) e (c) exibem os difratogramas das amostras de ZnO:Na tratadas termicamente em atmosfera de argônio, nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Tal como nos filmes como-crescidos, as amostras apresentam uma estrutura hexagonal wurtzita, uma orientação preferencial (002) (Figura 3.2.3 (a)).

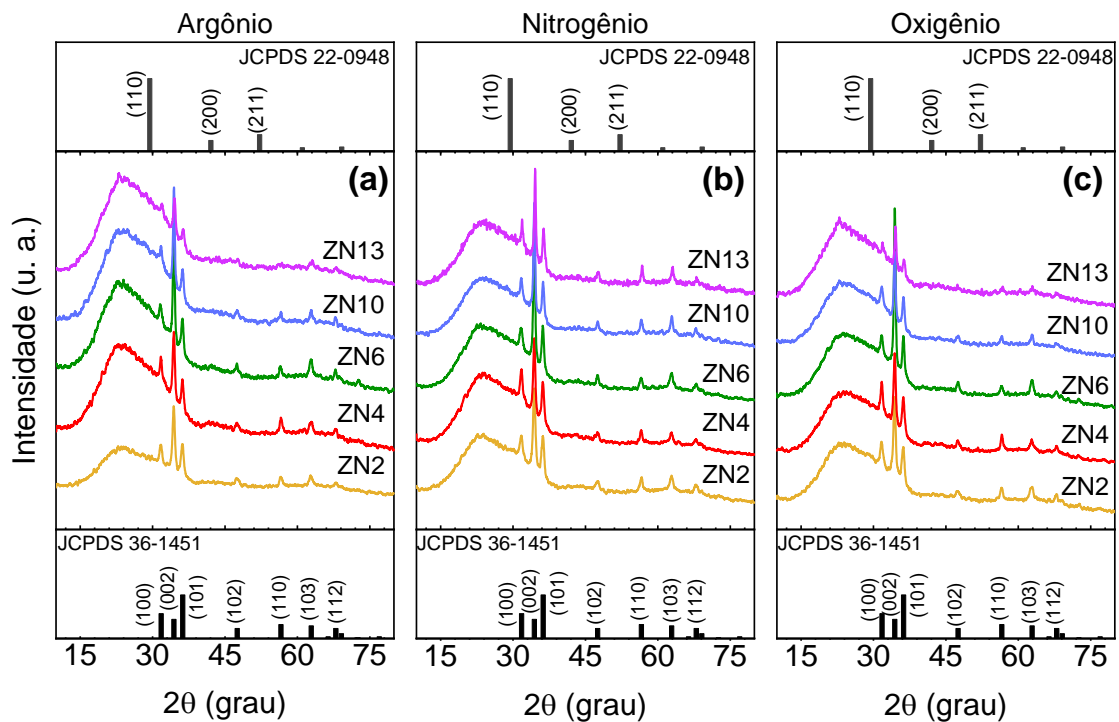


Figura 3.2.2 Difratogramas dos filmes de ZnO dopados com Na após tratamento térmico a 500 °C por 1h e em atmosferas controladas de (a) argônio, (b) nitrogênio e (c) oxigênio. As fichas cristalográficas referência do óxido de zinco (JCPDS 36-1451) e do óxido de sódio (ICSD 060435) também são exibidas junto as curvas de DRX.

A Figura 3.2.3 exhibe o fator de textura (T_C) com orientação preferencial (002) (a), uma vez que $T_C > 1$, e o tamanho de cristalitos (D) (b) dos filmes como-crescidos e tratados termicamente nas diferentes atmosferas. A qualidade cristalina dos filmes de ZN2 e ZN6 é levemente aprimorada quando submetida a tratamento térmico em atmosfera de O_2 , enquanto

ZN10 mostra uma pequena variação no tamanho de cristalito quando tratado termicamente em N_2 (Figura 3.2.3 (b)). A amostra contendo a maior dopagem de sódio (ZN13) exibe uma redução em sua cristalinidade após passar por um tratamento em atmosfera de Ar. Por outro lado, quando exposto em atmosfera de N_2 e O_2 , o ZN13 apresenta uma melhoria na qualidade cristalina, resultando em um aumento de aproximadamente 17% e 12% em D , respectivamente.

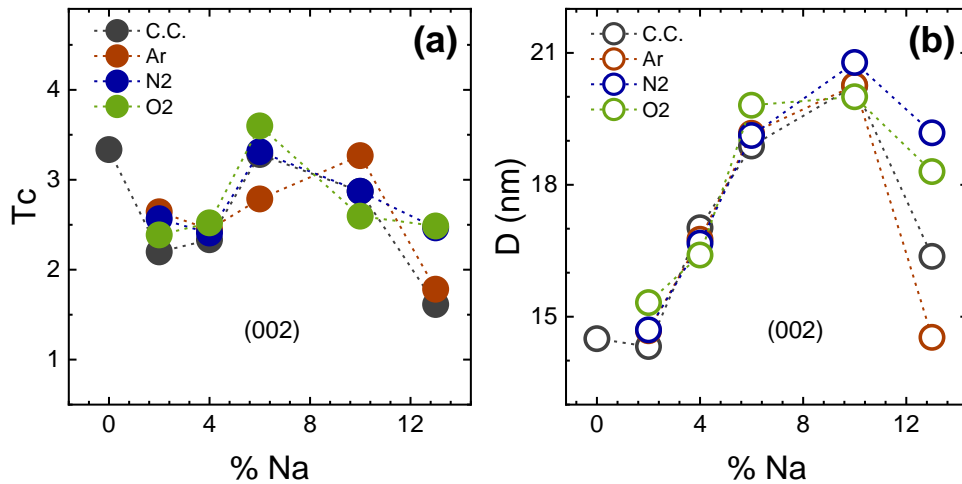


Figura 3.2.3 (a) Fator de textura (T_c) dos filmes de ZnO:Na como-crescidos (C.C.) e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N_2 e O_2 . (b) Tamanho de cristalito (D) destas mesmas amostras.

De modo geral, a caracterização estrutural indica que a adição de sódio na matriz do óxido de zinco não leva a formação de fases secundárias, mantendo a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO. Todos os filmes, independentemente da dopagem e do tratamento térmico, apresentam uma texturização na orientação (002), sendo que a qualidade cristalina nessa orientação é aprimorada com o aumento da concentração de dopante até 10% de Na.

3.2.2 Morfologia dos Filmes

A Figura 3.2.4 apresenta as micrografias de MEV dos filmes como-crescidos de ZnO e de ZnO:Na na escala de $100 \mu m$ e com magnificação de 130 vezes. As imagens evidenciam que, na área analisada, os filmes exibem superfícies uniformes. O óxido de zinco mostra uma superfície lisa e homogênea. A morfologia do filme permanece praticamente inalterada com a adição de Na em baixas concentrações, tanto para ZN2 quanto ZN4, exibindo uma superfície semelhante à do filme não dopado. Na amostra ZN2, duas regiões destacadas pelas setas brancas são identificadas e indicam uma descontinuidade na uniformidade do filme. Essa irregularidade pode ser resultado da manipulação da amostra ou até mesmo de fragmentos do material que se

desprendem do filme, devido às variações de temperatura entre o substrato e o material depositado. À medida que a concentração de sódio aumenta, a superfície dos filmes ZN6, ZN10 e ZN13 adquire um padrão distinto do ZnO, embora permaneça uniforme dentro da escala investigada.

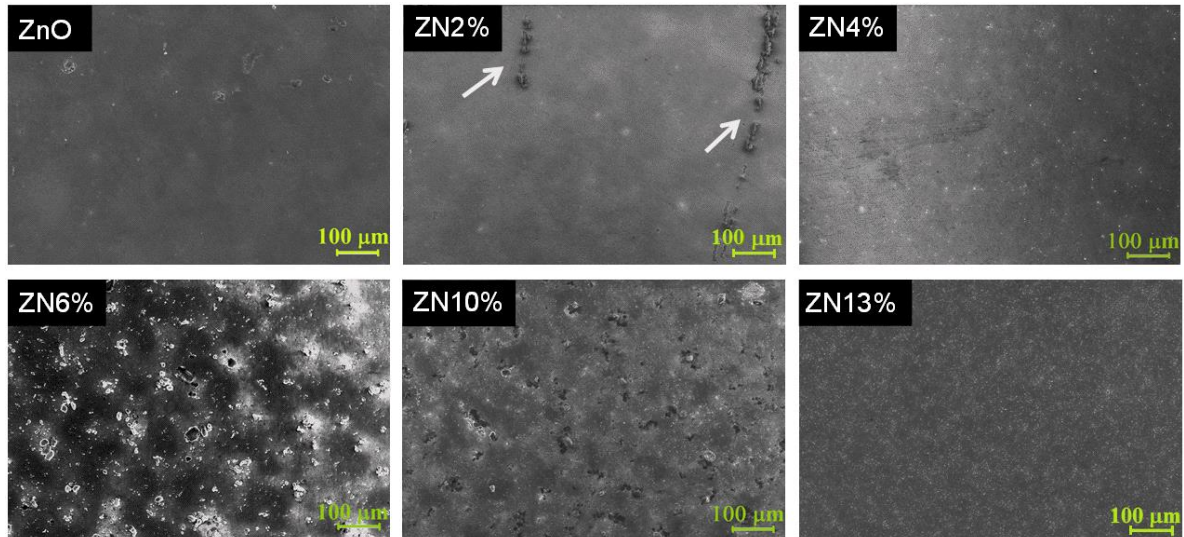


Figura 3.2.4 Imagens de MEV dos filmes como-crescido de ZnO e ZnO:Na na escala de 100 μm exibindo a homogeneidade do filme de ZnO não dopado e para baixas %Na.

A Figura 3.2.5 mostra a morfologia dos filmes em escala de 2 μm com magnificação de 750 vezes. Características superficiais uniformes ainda são observadas para a amostra de ZnO sem dopante.

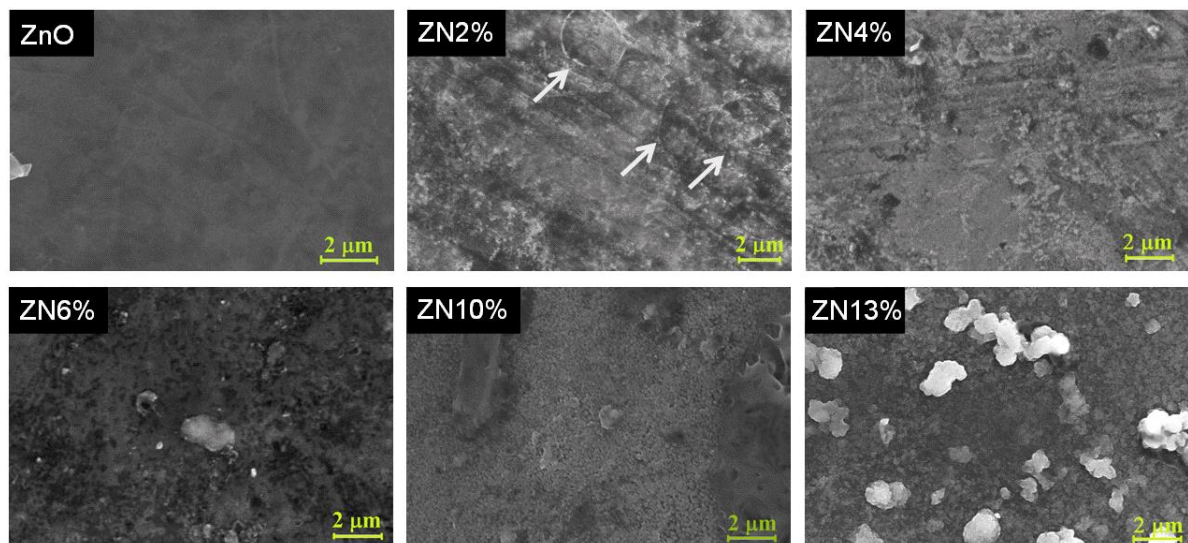


Figura 3.2.5 Imagens de MEV dos filmes como-crescido de ZnO e ZnO:Na na escala de 2 μm .

O filme ZN2 e ZN4 apresenta um padrão de traços que podem estar associados a irregularidades do substrato utilizado. Além disso, contornos circulares como os observados na amostra com 2%Na, setas brancas, indicam que as microgotas da solução precursora não foram totalmente evaporadas antes de atingir o substrato aquecido. Embora o sódio tenha sido bem diluído, à medida que a concentração de Na aumenta, os filmes se tornam mais rugosos e indicam um aspecto de porosidade – ZN10 e ZN13.

3.2.3 Transmitância Óptica

A Figura 3.2.6 (a) mostra as medidas de transmitância óptica dos filmes como-crescidos. A amostra de ZnO possui uma transparência elevada de cerca de 85% com alta absorbância na região do ultravioleta (UV). Ao adicionar uma impureza na rede cristalina do ZnO, níveis de defeitos são introduzidos ao *gap* do material, conseqüentemente uma diminuição na transmitância passa a ser observada.

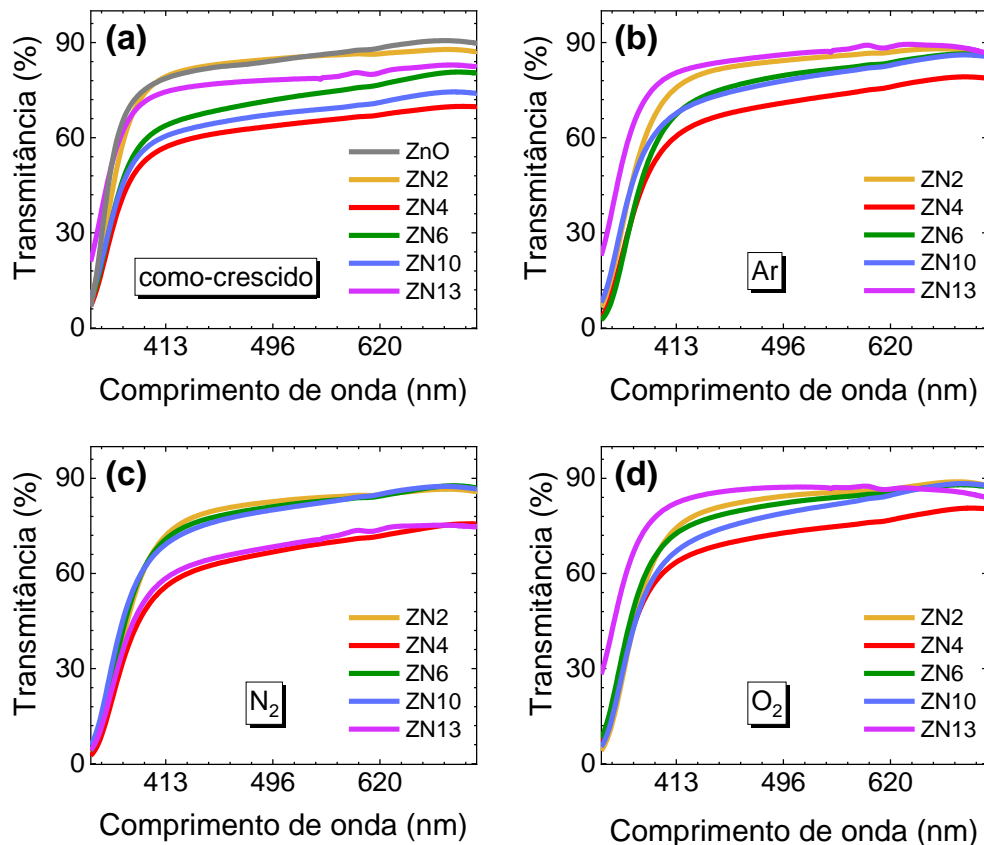


Figura 3.2.6 Espectros de transmitância do filme de ZnO e das amostras dopadas com sódio como-crescidas (a) e tratadas termicamente em atmosfera controlada de Ar (b), N₂ (c) e O₂ (d).

Dopando o ZnO com 2%Na, nota-se que a transparência do filme é semelhante ao ZnO não dopado. Aumentando a dopagem nominal, a transmitância passa a ter seu valor reduzido. As menores transparências são observadas para as amostras ZN4 e ZN10 com cerca de 64% e 70%, respectivamente. Uma redução semelhante também foi observada em filmes de ZnO dopado com sódio preparados por *sol-gel*, sendo essa diminuição atribuída à porosidade das amostras [30].

A Figura 3.2.6 (b) – (d) exibe os espectros de transmitância dos filmes dopados expostos a tratamento térmico em atmosfera de argônio, nitrogênio e oxigênio, respectivamente. Comparando estes resultados com as amostras como-crescidas, observa-se que para ZN2 o tratamento térmico não influencia na transparência dos filmes. No entanto, para maiores dopagens, como ZN4, ZN6 e ZN10, a transparência aumenta em cerca de 10% após tratamento térmico, independentemente da atmosfera utilizada. O filme dopado com maior concentração de sódio, ZN13, exibe uma diminuição de ~10% em sua transmitância óptica quando submetido a tratamento térmico em atmosfera de N₂, enquanto o tratamento térmico em Ar e O₂ aumenta a transparência do filme.

O *gap* óptico dos filmes foram estimados através do método do ponto de inflexão. Esse método é uma alternativa à Equação de *Tauc* e pode ser empregado quando a espessura do material é desconhecida. Com base no cálculo diferencial, no ponto de inflexão a segunda derivada de uma função é igual a zero ou indefinida. Ao derivar o espectro de transmitância, como ilustrado na Figura 3.2.7 (a), um ponto de máximo é observado. Por outro lado, ao tomar a derivada de segunda ordem do espectro apresentado, verifica-se uma inversão de concavidade resultando em uma derivada igual a zero. López *et al.*[121] explicam que o ponto máximo encontrado na primeira derivada está relacionado à energia mínima necessária para que um fóton promova elétrons da banda de valência para a banda de condução – pares elétrons-buracos. Com base nisso, adota-se o ponto máximo da primeira derivada e determina-se o comprimento de onda associado a absorção de fótons. Desse valor, pode-se estimar a energia do *gap* óptico do material através da relação:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (3.1)$$

em que h é a constante de Planck ($\sim 4,13566 \cdot 10^{-15} \text{ eV} \cdot \text{s}$), c é a velocidade da luz no vácuo ($299\,792\,458 \text{ m/s}$), λ é o comprimento de onda (nm) associado ao ponto máximo da derivada da transmitância e E é a energia do *gap* (eV) – E_g .

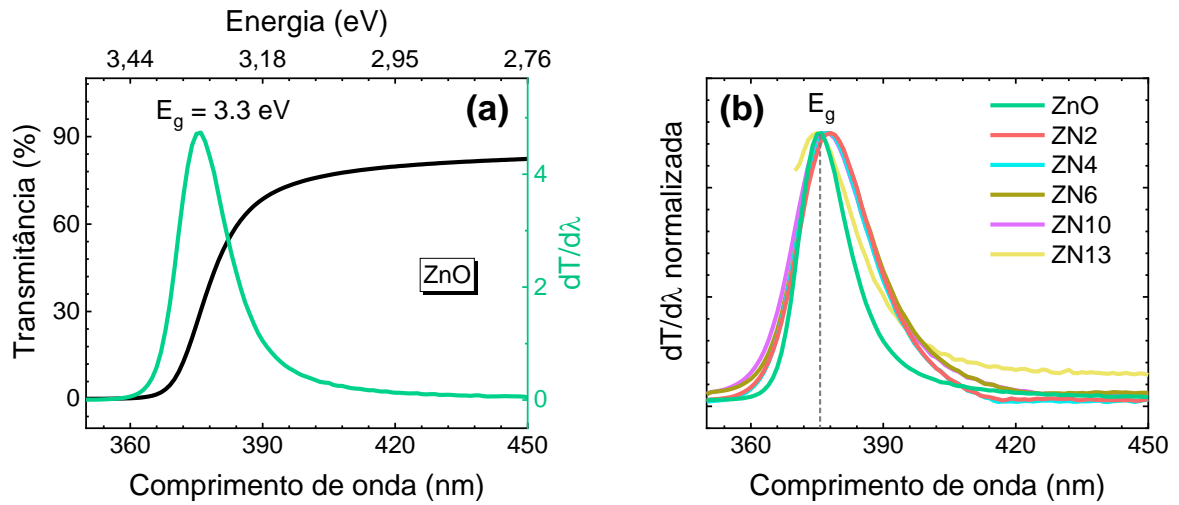


Figura 3.2.7 (a) Espectro de Transmitância do filme de ZnO (eixo y à esquerda) e perfil da derivada da transmitância em função do comprimento de onda (eixo y à direita). (b) Derivada da transmitância em função do comprimento de onda das amostras: ZnO, ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13.

Da mesma maneira, a energia do *gap* óptico foi determinada para todas as amostras. A Figura 3.2.7 (b) apresenta as curvas de $dT/d\lambda$ dos filmes como-crescidos indicando que E_g tem uma pequena diminuição (~ 20 meV) com a adição de sódio ao ZnO. Os filmes de ZnO:Na tratados termicamente apresentaram pequenas variações no valor de E_g em relação aos filmes como-crescidos. Todos os valores encontrados para E_g são apresentados na tabela 3.2.2.

Tabela 3.2.2 Energia do *gap* estimados pelo método da inflexão da derivada da transmitância em função do comprimento de onda. Os valores apresentados se referem os filmes de ZnO e ZnO:Na como-crescidos e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂.

Amostras	Energia do <i>gap</i> ($\pm 0,04$ eV)			
	como-crescida	Argônio	Nitrogênio	Oxigênio
ZnO	3,30	—	—	—
ZN2	3,28	3,26	3,24	3,24
ZN4	3,28	3,26	3,25	3,27
ZN6	3,28	3,24	3,25	3,27
ZN10	3,28	3,27	3,27	3,26
ZN13	3,30	3,29	3,26	3,29

Capítulo 4

4. Análise Química da Superfície

A análise química da superfície das amostras foi realizada por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as discussões relacionados tanto à influência das atmosferas empregadas no tratamento dos filmes de Co_3O_4 e $\text{ZnO}:\text{Na}$, quanto às concentrações de sódio utilizadas na dopagem do filme de ZnO .

4.1 Influência das Atmosferas de Tratamento Térmico em Filmes de Co_3O_4

Os espectros de varredura mais amplos, chamados de *survey*, mostrados na Figura 4.1.1 (a) indicam apenas a presença de carbono (C), cobalto (Co) e oxigênio (O) na superfície dos filmes.

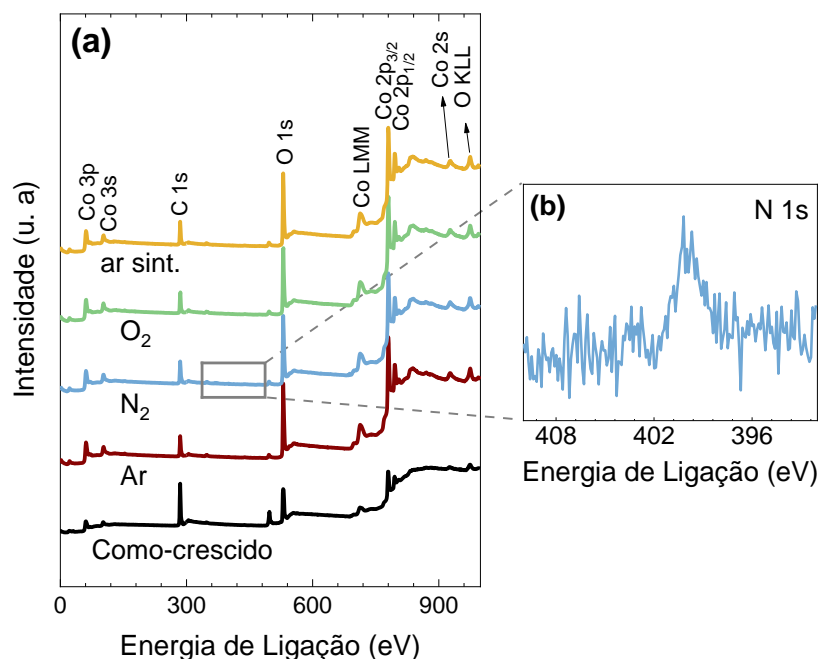


Figura 4.1.1 (a) Espectro *survey* de XPS das amostras de Co_3O_4 como-crescida e tratadas termicamente em atmosfera de Ar, N_2 , O_2 e ar sintético. (b) Espectro de alta resolução do nível N 1s do filme tratado termicamente em atmosfera de N_2 .

Embora nenhum pico referente ao nitrogênio tenha sido observado no *survey*, o espectro de alta resolução do nível N 1s foi investigado para todas as amostras. Na Figura 4.1.1 (b) é exibido um pico em $\sim 399,9$ eV atribuído à ligação C–N [122]. Essa ligação surge da interação

entre os carbonos da superfície dos filmes e do nitrogênio proveniente da atmosfera redutora utilizado durante o tratamento térmico. Os demais filmes não apresentaram emissões nessa região.

O processo de crescimento dos filmes e a exposição em atmosfera ambiente resulta na formação de carbono adventício na superfície das amostras – região C 1s (282 – 291 eV) [123]. A Figura 4.1.2 (a) mostra o espectro de alta resolução do carbono representado por um pico de maior intensidade (menor energia) e um pico de menor intensidade (maior energia).

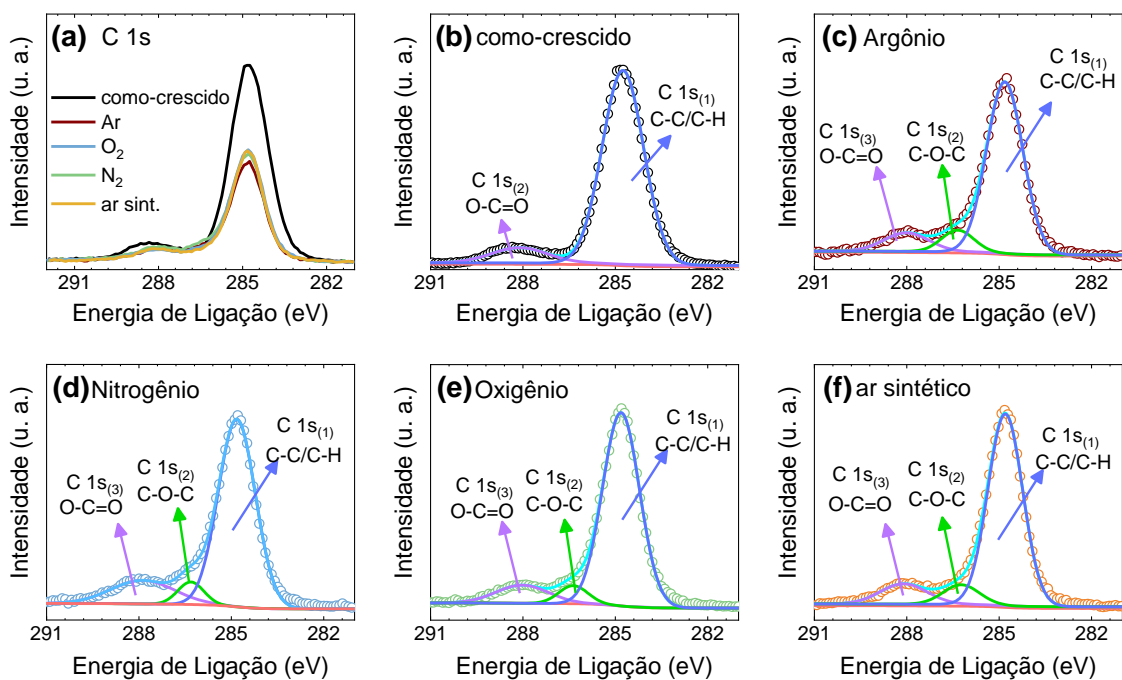


Figura 4.1.2 (a) Espectro de alta resolução do nível C 1s das amostras como-crescida e com tratamento térmico. As figuras (b), (c), (d), (e), (f) mostram as curvas C 1s deconvoluídas em duas e três Gaussianas para os filmes como-crescido e tratados termicamente em Ar, N₂, O₂ e ar sintético, respectivamente.

Para analisar os tipos de ligações que o carbono forma na superfície das amostras, deconvoluímos as curvas em duas e três Gaussianas – Figura 4.1.2 (b), (c), (d), (e), (f) referente ao Co₃O₄ como-crescido e tratados termicamente em Ar, N₂, O₂ e ar sintético, respectivamente. O pico de menor energia (~284,8 eV) C 1s₍₁₎ foi atribuído as ligações C–C/C–H e está presente em todos os filmes, enquanto o ombro denominado C 1s₍₂₎ (~286,3 eV) foi observado para os filmes tratados termicamente e indica a ligação C–O–C ou C–N [124–126]. Além disso, todas as amostras exibiram um pico de maior energia (~288,0 eV) C 1s₍₃₎ associado a ligação O–C=O e referente à formação de carbonato na superfície dos filmes [124,127].

A Figura 4.1.3 (a) exibe o espectro de alta resolução do nível O 1s. Os espectros foram deconvoluídos utilizando 3 Gaussianas atribuídas: (i) ao oxigênio da rede (O_L), (ii) às vacâncias de oxigênio (V_O) e (iii) ao oxigênio quimicamente adsorvido ou dissociado e às espécies OH na superfície (O_C). Para o filme como-crescido, duas regiões são destacadas – centradas em $\sim 529,1$ eV e $\sim 530,7$ eV. Essas regiões foram decompostas nas componentes: pico de maior energia em 531,09 eV atribuído à V_O e espécies de OH na superfície do filme e picos de menor energia em 529,09 eV e 530,38 eV associados às espécies de oxigênio ligado a íons Co ($Co-O$), isto é, oxigênio da rede (O_L) [1,128]. Essa mesma banda deixa de ser observada para os filmes tratados termicamente. Após o tratamento térmico, os espectros O 1s exibiram uma região de maior intensidade e uma banda larga menos intensa, as quais foram deconvoluídas em três Gaussianas: $\sim 529,5$, $\sim 531,0$ e $\sim 532,4$ eV – atribuídas ao O_L , as V_O e O_C , respectivamente [128–130]. Um deslocamento para maiores energias (*blueshift*) foi observado para a amostra tratada termicamente em atmosfera de ar sintético: $\sim 529,7$ e $\sim 531,1$ eV.

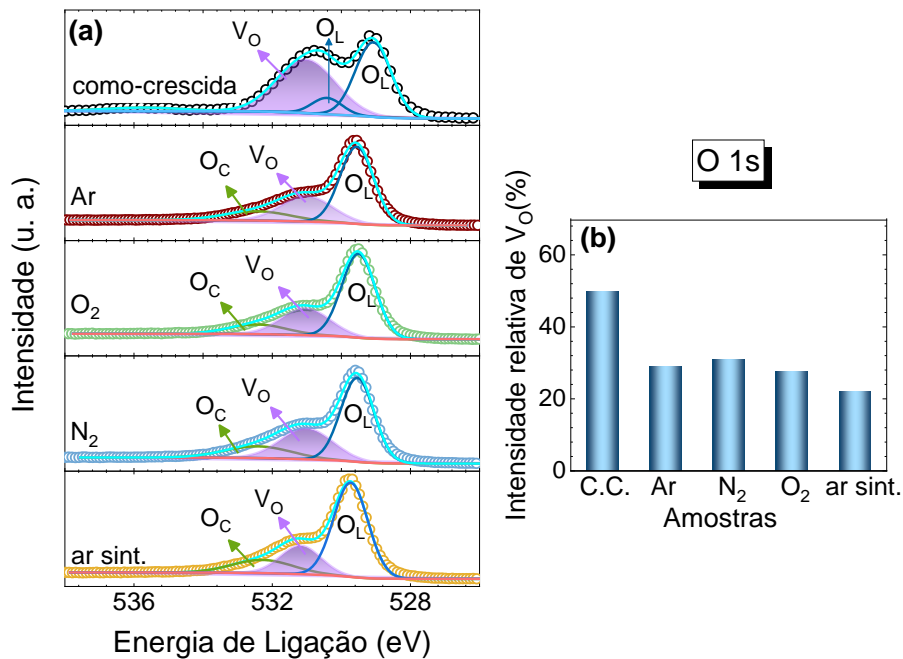


Figura 4.1.3 (a) Espectro de alta resolução do nível O 1s do Co_3O_4 como-crescido e tratado termicamente em diferentes atmosferas. As bolinhas abertas representam os dados experimentais, enquanto as linhas contínuas indicam os ajustes. (b) Variação da intensidade relativa de V_O das amostras como-crescidas e tratadas termicamente.

Todas as amostras apresentam a maior porção de oxigênio da superfície associada aos oxigênios da rede: $\sim 54 - 62\%$, dependendo do filme. A segunda maior parcela está relacionada aos defeitos de oxigênio ou V_O com cerca de $22 - 44\%$, enquanto a menor quantidade de

oxigênio está associada com OH ou espécies de oxigênio quimicamente adsorvidas na superfície: cerca de 12 – 15,5%.

A falta de estequiometria do material resulta na formação de defeitos durante o processo de crescimento dos filmes. Contudo, a alta densidade de V_O do filme como-crescido pode ser modificada pela implementação da engenharia de defeitos via tratamento térmico em diferentes atmosferas. A Figura 4.1.3 (b) mostra a intensidade relativa (I_r) de vacâncias de oxigênio para Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente. Para determinar I_r consideramos a razão entre a intensidade da área integrada da componente (I_C) e a intensidade da área integrada total (I_t) [110]:

$$\%I_r = \frac{I_C}{I_t} \cdot 100 \quad (4.1)$$

Esse resultado indica que o tratamento térmico, independentemente da atmosfera utilizada, é responsável pela diminuição das vacâncias de oxigênio na superfície dos filmes de Co_3O_4 .

O espectro de alta resolução do cobalto (Co 2p) apresentado na Figura 4.1.4 (a) permite investigar os estados de oxidação do Co_3O_4 . As curvas de XPS mostram dois picos distintos localizados em aproximadamente 779,5 eV e 794,6 eV. Esses picos correspondem às componentes spin-órbita Co 2p_{3/2} e Co 2p_{1/2}, respectivamente, e possuem uma diferença de energia ΔE de 15,1 eV [130,131]. Além disso, picos satélites *shake-up*¹⁵ de menor intensidade são observados em todas as amostras: ~804,3 eV e ~789,4 eV [132]. Os picos característicos foram decompostos em duas componentes que corroboram a presença de dois estados de oxidação, Co^{3+} e Co^{2+} , típicos da estrutura cristalina cúbica do espinélio do Co_3O_4 . O estado Co^{3+} está localizado na posição octaédrica do cristal, enquanto o estado Co^{2+} está localizado na posição tetraédrica (Figura 4.1.4 (c)) [133].

Na Figura 4.1.4 (b) é apresentada a razão Co^{2+}/Co^{3+} da superfície dos filmes. Essa relação permite investigar se o tratamento térmico modifica (oxida ou reduz) a quantidade de íons, Co^{3+} ou Co^{2+} , da superfície. Analisando a intensidade das áreas integradas, observamos que o filme como-crescido apresenta maior concentração referente ao Co^{3+} . Contudo, o tratamento térmico resultou em razões Co^{2+}/Co^{3+} superiores a 1,0, independente da atmosfera utilizada. Isto indica que parte dos íons Co^{3+} na superfície foi reduzido a íons Co^{2+} , como observado por outros autores [130,134,135]. Portanto, o tratamento térmico ocasiona a

¹⁵ Quando fótons de raios-X incidem sobre a superfície do filme, os elétrons mais internos do átomo são excitados e ejetados. A emissão de um fotoelétron deixa um "vazio" na banda de valência, que pode ser ocupado por outro elétron de valência. Este processo de preenchimento de um estado desocupado resulta na emissão de um elétron de baixa energia, que é chamado de pico de satélite *shake-up* e aparece no espectro de XPS [184,185].

diminuição de V_O seguida do aumento da relação $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$. Este resultado mostra que o tratamento térmico tende a reorganizar os oxigênios intersticiais e, conseqüentemente, ligá-los aos Co^{3+} que são então reduzidos a Co^{2+} – evidenciando a perda de estequiometria.

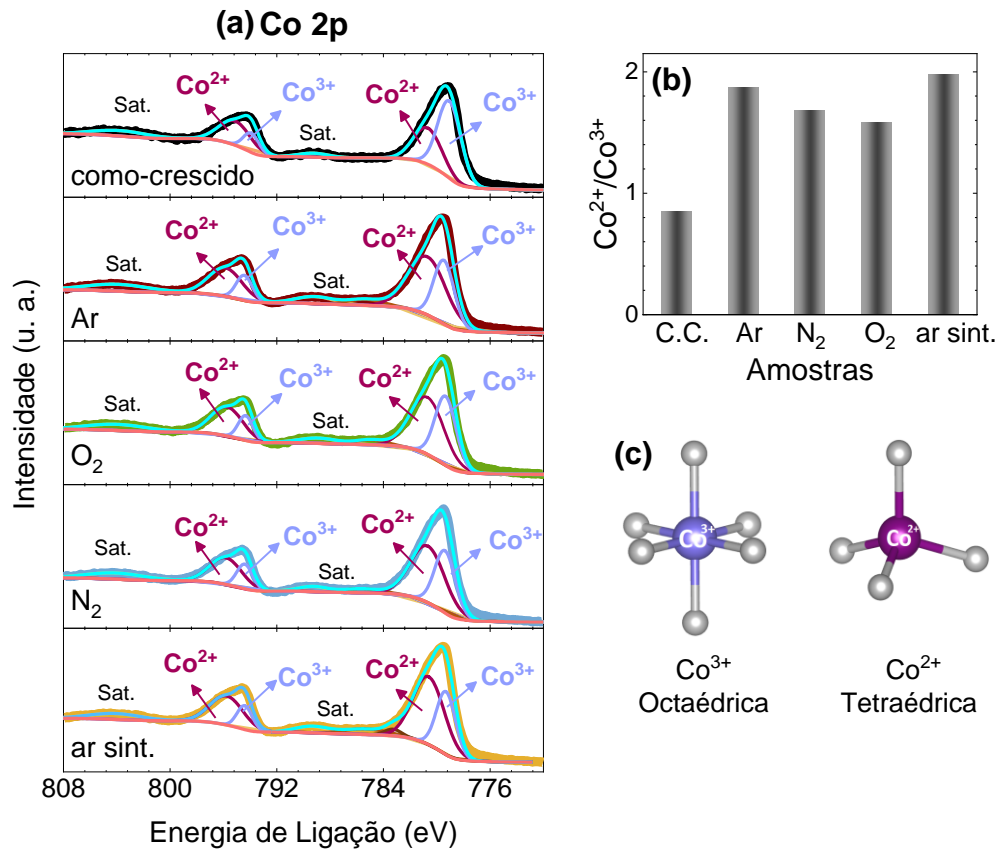


Figura 4.1.4 (a) Espectro de alta resolução do nível Co 2p do Co_3O_4 como-crescido e tratado termicamente em diferentes atmosferas. Cada pico principal foi deconvoluído em Co^{3+} e Co^{2+} , indicando os estados de oxidação do material. (b) Razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ dos filmes como-crescido e tratados termicamente. (c) Representação dos íons Co^{3+} e Co^{2+} na posição octaédrica e tetraédrica na rede do Co_3O_4 , respectivamente.

As energias de ligação (BE) dos estados Co^{3+} e Co^{2+} e as razões $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ são resumidas na tabela 4.1.1.

Tabela 4.1.1 Energia de ligação dos estados de oxidação Co^{3+} e Co^{2+} e a razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$ das amostras de Co_3O_4 como-crescida e tratadas termicamente em atmosfera de argônio (Ar), nitrogênio (N_2), oxigênio (O_2) e ar sintético.

Amostras	Energia de Ligação (eV)				Razão $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}$
	Co^{3+}		Co^{2+}		
como-crescido	779,05	793,91	780,67	795,13	0,85
Ar	779,45	794,43	780,70	795,85	1,87
N_2	779,33	794,33	780,70	795,73	1,68
O_2	779,37	794,39	780,66	795,82	1,58
Ar sintético	779,30	794,40	780,60	795,75	1,97

4.2 Influência da Concentração de Na e da Atmosfera de Tratamento Térmico em Filmes de ZnO:Na

As medições de XPS dos filmes à base de ZnO foram realizadas no filme de ZnO não dopado e dopados com baixa (ZN2) e altas (ZN10 e ZN13) concentrações de sódio. A Figura 4.2.1 (a) apresenta os espectros de varredura ampla (*survey*) do filme de óxido de zinco não dopado, mostrando que sua superfície é composta por Zn, O e C. Para atestar a ausência de contaminação, o espectro de alta resolução na região Na 1s para o ZnO também foi avaliado, como indicado na Figura 4.2.1 (b).

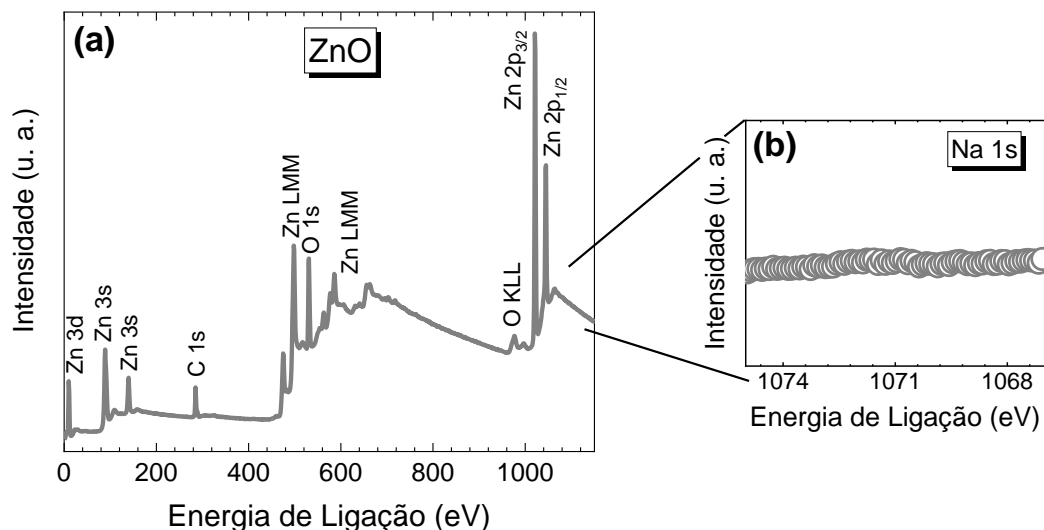


Figura 4.2.1 (a) Espectro de varredura ampla do filme de ZnO. (b) Espectro de alta resolução na região Na 1s da amostra de ZnO não dopada.

A Figura 4.2.2 mostra os espectros *survey* das amostras (a) ZN2, (b) ZN10 e (c) ZN13 como-crescidas e tratadas termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂. É possível observar um pico característico do dopante de Na em todos os espectros, sendo mais proeminente nos filmes como-crescidos.

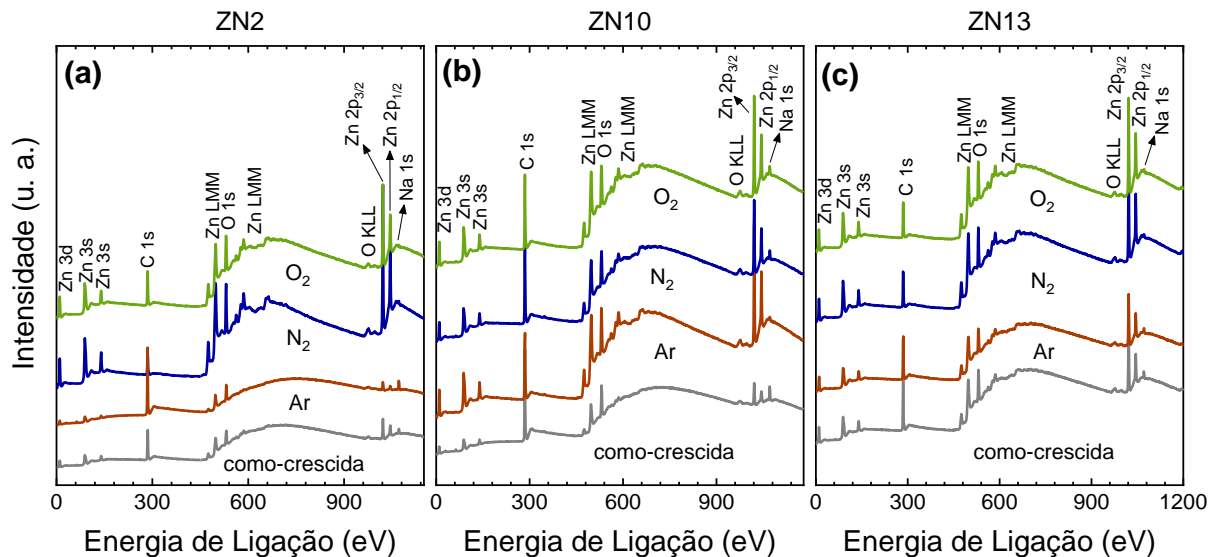


Figura 4.2.2 Espectros de varredura ampla dos filmes ZN2 (a), ZN10 (b) e ZN13 (c) como-crescidos e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂.

Com o objetivo de obter informações mais detalhadas sobre a química da superfície, foram realizadas medidas de XPS de alta resolução nas regiões Zn 2p, C 1s, O 1s e Na 1s. A Figura 4.2.3 mostra os espectros de alta resolução do nível Zn 2p para os filmes: ZnO, ZN2, ZN10 e ZN13 como-crescidos. As curvas exibem dois picos distintos correspondentes ao desdobramento spin-órbita do Zn nas regiões Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2}. No caso do filme sem dopante, a componente Zn 2p_{3/2} é atribuída à energia de ligação em 1021,3 eV, enquanto a componente Zn 2p_{1/2} é associada à energia de 1044,4 eV [136–138]. A diferença de 23,1 eV entre essas energias é consistente com o valor esperado para a formação da ligação Zn–O nos filmes, sugerindo que o zinco se encontra no estado de oxidação Zn²⁺ [139]. A introdução do dopante resulta em um deslocamento dos picos para energias mais baixas. Um exemplo disso é identificado na amostra dopada com 2%Na, onde ocorre um deslocamento de 80 meV nos picos. No entanto, a diferença de energia entre as componentes do desdobramento spin-órbita, de 23,1 eV, permanece constante. Nos filmes tratados termicamente, não exibidos aqui, identifica-se um padrão semelhante ao da Figura 4.2.3.

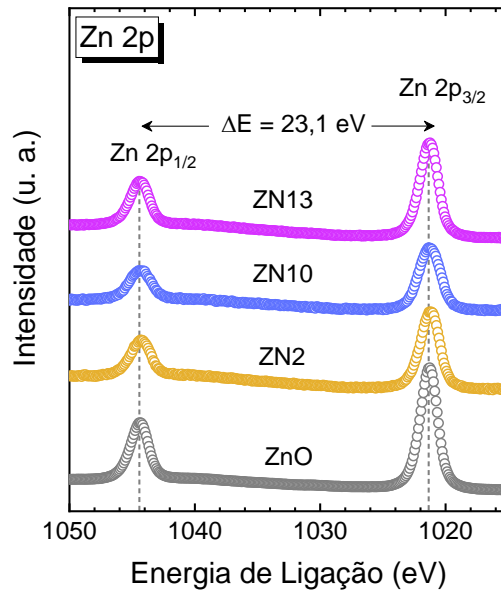


Figura 4.2.3 Espectros de XPS de alta resolução na região Zn 2p das amostras como-crescidas: ZnO, ZN2, ZN10 e ZN13. Todos os espectros exibem $\Delta E = \sim 23,1$ eV.

A Figura 4.2.4 (a) – (d) mostra os espectros de alta resolução da região do carbono (C 1s) referentes às amostras como-crescidas.

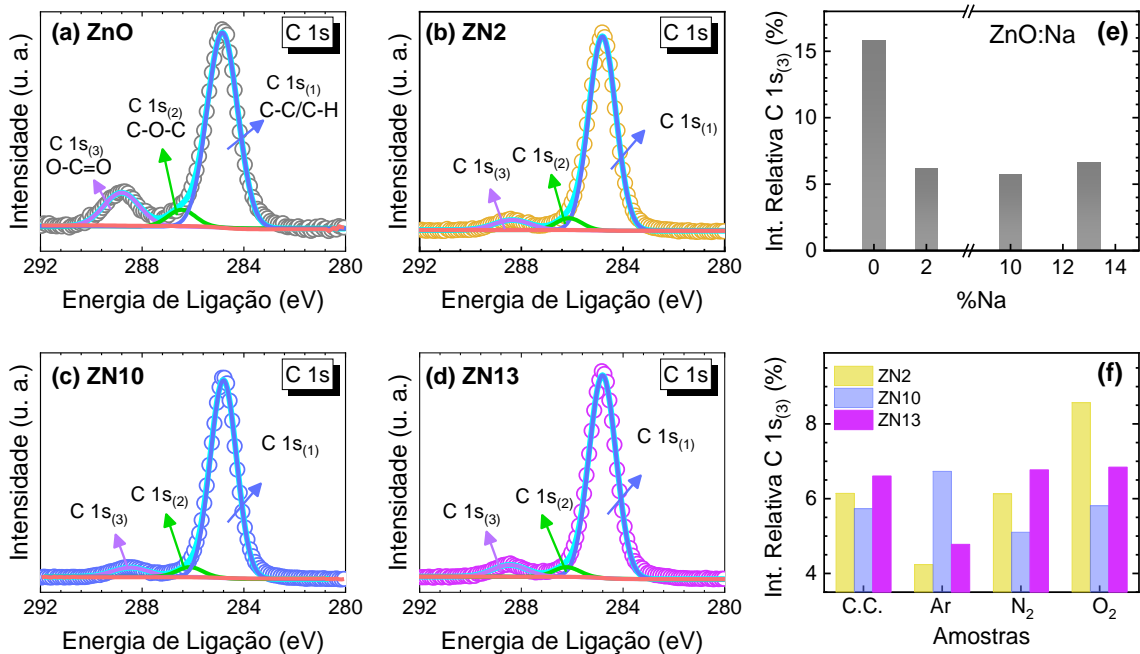


Figura 4.2.4 Espectros de XPS de alta resolução na região C 1s das amostras como-crescidas: (a) ZnO, (b) ZN2, (c) ZN10 e (d) ZN13. As bolinhas abertas indicam os dados experimentais e as linhas contínuas representam os *fits*. A intensidade relativa do componente C 1s₍₃₎ é apresentada em (e) e (f) para os filmes como-crescidos e tratados termicamente, respectivamente.

Todos os espectros apresentam um pico de menor energia, denominado C 1s₍₁₎, seguido do ombro C 1s₍₂₎, atribuídos à presença de carbono adventício [140,141]. Além disso, observa-se um pico de maior energia, designado C 1s₍₃₎, associados à formação de carbonatos [136]. A concentração de carbono presente na superfície dos filmes é derivada da interação com a atmosfera ambiente (adsorção de CO₂) e do processo de preparo das amostras (deposição) [110]. Essa interação química resulta na formação das seguintes ligações: C–C/C–H (C 1s₍₂₎), C–O–C (C 1s₍₂₎) e O–C=O (C 1s₍₃₎) [125,142,143].

A fim de determinar a concentração de carbonatos na superfície dos filmes, é realizado o cálculo da intensidade relativa do pico C 1s₍₃₎ (eq. 4.1). Com base na Figura 4.2.4 (e), pode-se notar que a amostra de ZnO apresenta uma maior concentração de espécies de carbonato. Em contraste, a adição de sódio resulta na redução de aproximadamente 65% na concentração dessas espécies, independentemente da porcentagem de sódio investigada. Além disso, a partir da Figura 4.2.4 (f), verifica-se que, para uma baixa concentração de sódio (ZN2), os carbonatos identificados diminuem quando o filme é submetido a tratamento térmico em uma atmosfera inerte de Ar. No entanto, quando tratado termicamente em atmosfera oxidante, ocorre um aumento na intensidade relativa do pico C 1s₍₃₎. Por outro lado, para as amostras ZN10 e ZN13, a variação do pico C 1s₍₃₎ é significativamente menor quando submetidas a tratamentos térmicos em diferentes atmosferas.

A Figura 4.2.5 apresenta o espectro de alta resolução na região O 1s para o filme de ZnO não dopado. As curvas de O 1s foram deconvoluídas em duas componentes denominadas por O_L e V_O.

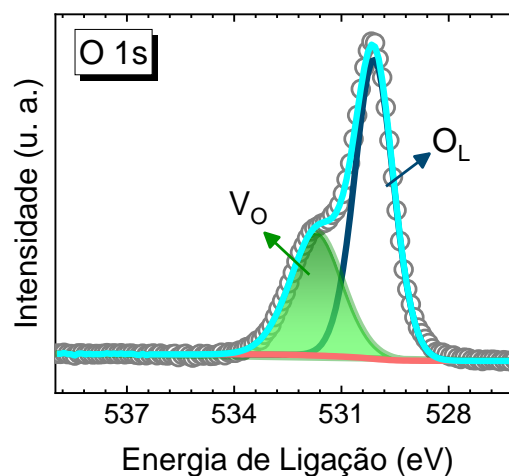


Figura 4.2.5 Espectro de alta resolução no nível O 1s do ZnO.

A componente de menor energia, 530,1 eV, é atribuída aos íons O^{2-} ligados ao Zn^{2+} do ZnO – oxigênio da rede (O_L – *Lattice oxygen*), enquanto a componente de maior energia, 531,6 eV, é associada as regiões deficientes de oxigênio – vacâncias de oxigênio (V_O) [117,144]. Essas mesmas componentes são observadas nos filmes dopados com sódio, como mostradas nas Figuras 4.2.6 (a) – (c).

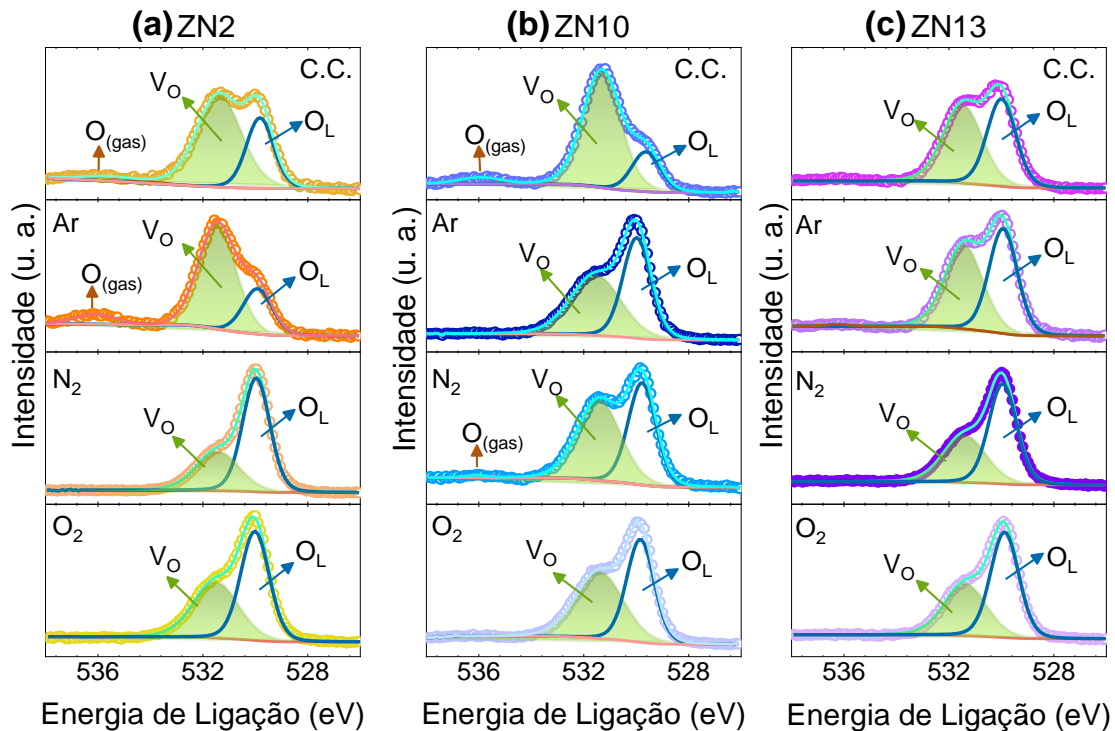


Figura 4.2.6 Espectros de XPS de alta resolução na região O 1s dos filmes como-crescidos e tratados termicamente das amostras: (a) ZN2, (b) ZN10 e (c) ZN13.

A adição de sódio à matriz do ZnO resulta em um deslocamento para energias de ligação mais baixas, conforme apresentado na tabela 4.2.1. Esse deslocamento é explicado pela formação de novas ligações cristalinas devido à substituição de Zn^{2+} por Na^+ ou à presença de íons Na^+ intersticiais. Além disso, os filmes ZN2 e ZN10 exibem o aparecimento de uma banda centrada em 535,6 eV e 535,9 eV, respectivamente. Esses picos são atribuídos a moléculas de água na fase gasosa [145].

A tabela 4.2.1 também apresenta as energias de ligação do nível O 1s para os filmes submetidos a tratamento térmico em atmosfera de Ar, N_2 e O_2 . Verifica-se que o tratamento térmico não causa alterações significativas na posição dos picos. No entanto, ao analisar a intensidade relativa de V_O , conforme ilustrado na Figura 4.2.7, observa-se que tanto a adição de Na quanto o tratamento térmico modificam a concentração de vacâncias de oxigênio na

superfície dos filmes. A amostra ZN2 como-crescida mostra uma queda (~12 %) na concentração das vacâncias de oxigênio em relação do ZnO não dopado. Por outro lado, os filmes como-crescidos de maiores concentrações de sódio, exibem um aumento notável na concentração de V_O – ZN10 tem seu valor dobrado, enquanto ZN13 aumenta cerca de 53 %.

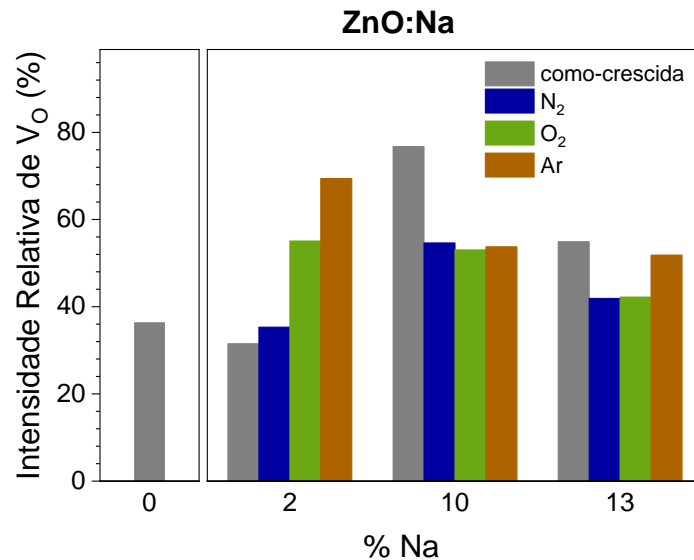


Figura 4.2.7 Intensidade relativa das vacâncias de oxigênio (V_O) para o ZnO não dopado e para os filmes de ZnO dopados com Na nas concentrações de 2% (ZN2), 10% (ZN10) e 13% (ZN13) com e sem tratamento térmico.

Após o tratamento térmico, ZN2 demonstra um aumento significativo de V_O , o qual varia de acordo com a atmosfera utilizada no tratamento. Porém, para os filmes ZN10 e ZN13, o tratamento térmico induz à diminuição das vacâncias de oxigênio em relação aos filmes como-crescidos.

A Figura 4.2.8 (a) – (c) exhibe os espectros de alta resolução da região Na 1s dos filmes como-crescidos. A energia de ligação desse nível é de ~1071,4 eV, sendo atribuída à ligação Na–O, o que indica a incorporação do sódio ao ZnO por meio da substituição de átomos de Zn na rede [30,146]. A Figura 4.2.8 (d) – (f) ilustra os espectros de XPS referentes a intensidade da razão Na/Zn das amostras como-crescidas e tratadas termicamente em atmosfera de Ar, N_2 e O_2 . Através dessa análise química de superfície, é possível constatar que, mesmo para uma baixa dopagem, o dopante é detectado (Figura 4.2.8 (d)). Este resultado indica a incorporação bem-sucedida de sódio na rede cristalina do ZnO.

Após o tratamento térmico em atmosfera de N_2 e O_2 , as amostras ZN2 exibem um decréscimo na concentração do dopante presente na superfície em relação a amostra não submetida a tratamento térmico. No entanto, ZN2-Ar mostra uma maior relação Na/Zn. Para as

amostras de maiores dopagens, Fig. 4.2.8 (e) e (f), nota-se que os filmes como-crescidos são os que exibem maiores intensidades de Na/Zn. O tratamento térmico em N_2 e O_2 , resulta na diminuição da concentração de Na da superfície desses filmes. Correlacionando esses resultados com os da Figura 4.2.7, pode-se observar que as amostras que exibem maior concentração de V_O são as que apresentam maiores concentrações de sódio na superfície dos filmes.

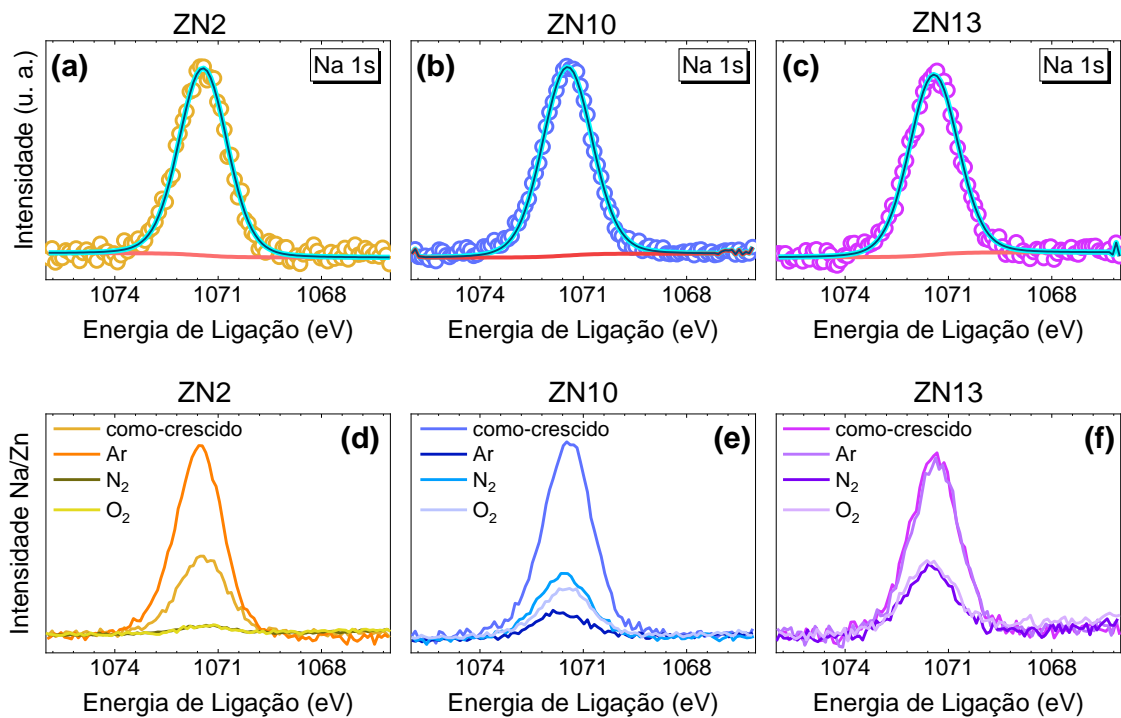


Figura 4.2.8 Espectros de alta resolução na região Na 1s das amostras: (a) ZN2, (b) ZN10 e (c) ZN13. Em (d) – (f) são exibidos os espectros de XPS referente a razão Na/Zn das mesmas amostras como-crescidas e tratadas termicamente. A intensidade da razão Na/Zn foram normalizados pela intensidade de Zn $2p_{3/2}$ de cada amostra.

Analisando o efeito do tratamento térmico em relação a cada amostra como-crescida tem-se que:

- ZN13 – o tratamento térmico em N_2 e O_2 resulta na diminuição de V_O e na diminuição da razão Na/Zn. No entanto, quando exposto a uma atmosfera de Ar durante o tratamento térmico, o filme exibe comportamento semelhante a amostra como-crescido. Portanto, vemos que a atmosfera oxidante e redutora apresenta maior influência em relação a atmosfera inerte de Ar – o sódio age como um elemento que intensifica a supressão de V_O em atmosferas mais reativas.

- ZN10 – independentemente da atmosfera de tratamento térmico (Ar, N₂ e O₂) tanto a V_O quanto a razão Na/Zn diminuem;
- ZN2 – o tratamento térmico ocasiona no aumento das V_O, porém, quando tratada termicamente em atmosfera controlada de N₂ e O₂, uma diminuição acentuada da concentração de sódio da superfície é observada em relação ao ZN2 como-crescido.

Tabela 4.2.1 Energia de Ligação do espectro de alta resolução da região do O 1s e Na 1s para o filme de ZnO, ZN2, ZN10 e ZN13 como-crescidos.

Amostras (%Na)		O 1s			Na 1s
		O _L (eV)	V _O (eV)	O _(gas) (eV)	Na-O (eV)
0		530,1	531,6	–	–
2	como- crescida	529,8	531,4	535,6	1071,5
10		529,6	531,3	535,9	1071,4
13		529,9	531,4	–	1071,3
<i>Após tratamento térmico</i>					
2	Ar	529,9	531,4	536,11	1071,5
	N ₂	529,9	531,4	–	1071,5
	O ₂	530,1	531,5	–	1071,4
10	Ar	529,9	531,5	–	1071,7
	N ₂	529,7	531,4	536,1	1071,5
	O ₂	529,8	531,4	–	1071,5
13	Ar	529,9	531,4	536,2	1071,3
	N ₂	529,9	531,4	–	1071,6
	O ₂	529,8	531,3	–	1071,4

A partir dessa análise, pode-se concluir que a incorporação de sódio promove a formação de V_O na superfície dos filmes, especialmente quando a dopagem é realizada com maiores concentrações nominais de sódio (ZN10 e ZN13). Esse resultado difere de estudos relatados na literatura, nos quais autores indicam que a adição de sódio reduz as vacâncias de oxigênio na superfície de filmes finos preparados por *sol-gel* [30] e em nanobastões de ZnO:Na obtidos pelo método hidrotermal [147]. As amostras tratadas termicamente em diferentes atmosferas exibem uma maior concentração de V_O em relação ao ZnO não dopado, porém, essa concentração é menor que a dos filmes dopados como-crescidos. A atmosfera utilizada durante o tratamento térmico interfere fortemente em filmes com baixas concentrações de sódio, como mostrado em Fig. 4.2.7.

Capítulo 5

5 Fotocondutividade dos Filmes de Co_3O_4

A investigação de fenômenos induzidos pela luz, como a fotocondutividade, nos permite acessar o papel dos defeitos estruturais presentes em óxidos semicondutores. Neste capítulo, será apresentada uma análise das funcionalidades elétricas de filmes de Co_3O_4 crescidos por spray pirólise, utilizando mecanismos de fotocondução como abordagem principal. O estudo abrangente da fotocondutividade à temperatura ambiente foi realizado em duas etapas: (i) em atmosfera livre e (ii) em atmosferas controladas. Para garantir uma escolha adequada da energia de excitação óptica nas medições de fotocondutividade, é preciso conhecer as bordas de absorção do material. Portanto, medidas de absorção óptica no UV-Vis-NIR foram realizadas e complementam este capítulo.

5.1 Absorção Óptica UV-Vis-NIR

Os espectros de absorção óptica dos filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N_2 , O_2 e ar sintético, são apresentados na Figura 5.1.1. Os resultados mostram que, independentemente da atmosfera empregada no tratamento térmico, duas bordas de absorção são identificadas: uma na faixa do visível e uma segunda na região do visível/infravermelho próximo (*visible-near-infrared* – *Vis-NIR*).

Com base nos trabalhos propostos por Bhattacharyya *et al.* e Barreau *et al.*, estimamos os valores associados às bordas de absorção, a energia do gap (E_g) e a natureza da transição [148,149]. Primeiramente, o coeficiente de absorção óptico (α) pode ser escrito como mostrado na equação 5.1 (Equação de *Tauc*) [108]:

$$\alpha = \frac{A (h\nu - E_g)^m}{h\nu} \quad (5.1)$$

sendo A uma constante, E_g energia do *gap* óptico, $h\nu$ a energia dos fótons incidentes e m é uma constante que indica a natureza da transição. As transições podem ser: direta permitida ($m = 0,5$), indireta permitida ($m = 2,0$), direta proibida ($m = 1,5$) e indireta proibida ($m = 3,0$).

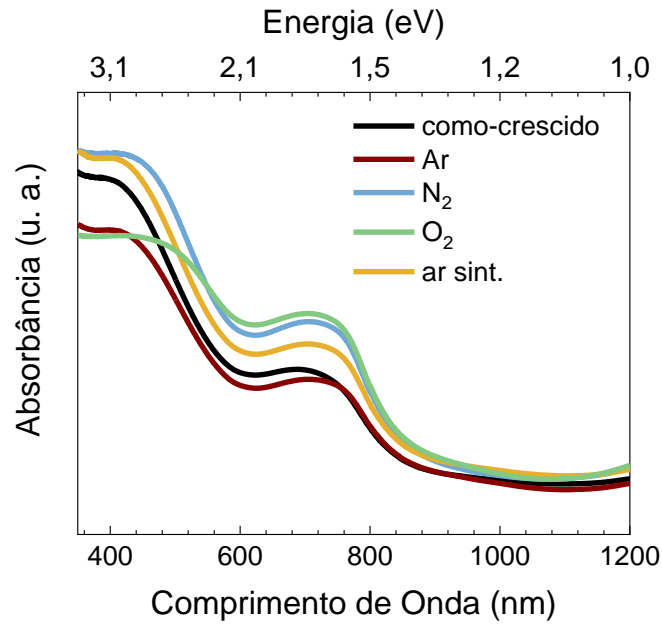


Figura 5.1.1 Espectros de absorção do Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente em diferentes atmosferas.

Aplicando a função logaritmo natural (\ln) na equação (5.1) e derivando em função da energia ($h\nu$) temos:

$$\frac{d(\ln\alpha)}{d(h\nu)} = -\frac{1}{h\nu} + \frac{m}{h\nu - E_g} \quad (5.2)$$

O comportamento da equação (5.2) em função de $h\nu$ é ilustrado na Figura 5.1.2. Notamos que, por apresentar duas bordas de absorção, o Co_3O_4 como-crescido exibe dois pontos de máximo em $h\nu = E_g$: $\sim 1,53$ eV e $2,22$ eV.

Conhecendo E_g , o segundo passo é encontrar a natureza da transição que pode ser determinada através da inclinação da reta de $\ln(\alpha h\nu)$ em função de $\ln(h\nu - E_g)$. A Figura 5.1.3 (a) e (b) indica as duas bordas de absorção do Co_3O_4 como-crescido. As linhas vermelha, azul, verde e roxa representam funções cujas inclinações (m) são 0,5, 1,5, 2,0 e 3,0, respectivamente. Podemos notar que a inclinação das curvas experimentais (círculos pretos abertos e fechados) melhor se aproxima de $m = 0,5$. Portanto, a natureza da transição para o Co_3O_4 como-crescido é definida como direta e permitida para ambas as bordas de absorção. De modo análogo, o mesmo procedimento foi aplicado para os filmes tratados termicamente, e todos exibiram a mesma natureza em ambas as bordas de absorção.

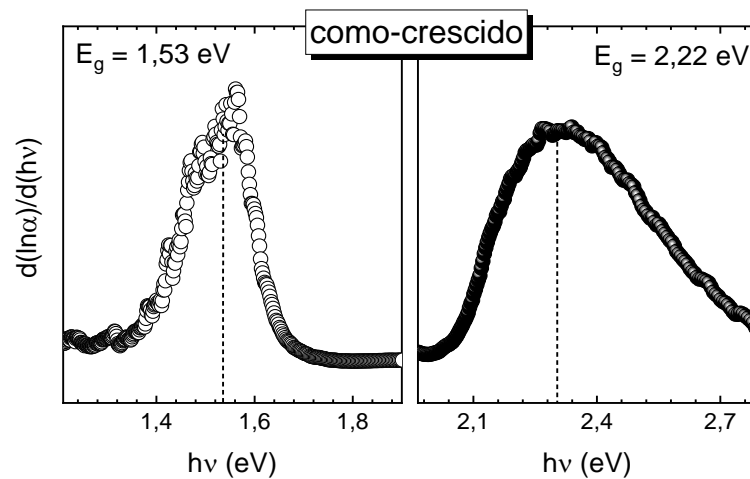


Figura 5.1.2 $d(\ln\alpha)/d(h\nu)$ versus $h\nu$ para estimar o valor máximo do *gap* óptico do material. O filme como-crescido de Co_3O_4 apresentou duas bordas de absorção óptica: $\sim 1,53$ eV e $\sim 2,22$ eV.

Adotando $m = 0,5$ e reescrevendo a equação (5.1) tem-se que:

$$\alpha = \frac{A (h\nu - E_g)^{0.5}}{h\nu} \quad (5.3)$$

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (5.4)$$

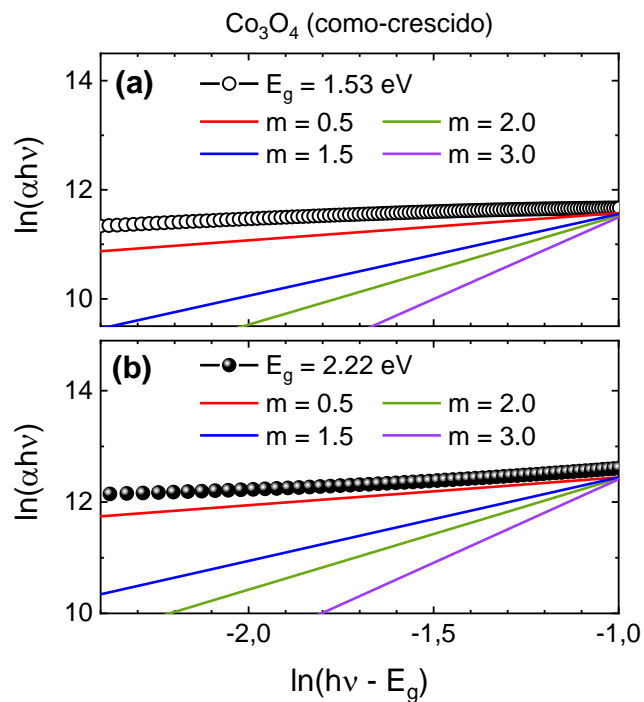


Figura 5.1.3 As linhas vermelha, azul, verde e roxa representam funções com inclinações (m): 0,5, 1,5, 2,0 e 3,0. Os dados experimentais (círculos pretos abertos e fechados) têm inclinações $\sim 0,5$ indicando a natureza da transição como direta permitida para ambas as bordas de absorção (a) e (b).

A Figura 5.1.4 (a) mostra as curvas de coeficiente de absorção óptica (α) e (b) as curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função da energia com a extrapolação linear dos dados (linhas tracejadas) em $(\alpha h\nu)^2 = 0$, identificando duas energias de absorção para os filmes. A energia mais alta, em $\sim 2,2$ eV, corresponde à subbanda Co^{2+} , enquanto a energia mais baixa, em $\sim 1,5$ eV, está associada à subbanda Co^{3+} [3,9,62,150].

A subbanda Co^{3+} pode ser observada na estrutura de bandas do óxido de cobalto esquematizada na Figura 5.1.5 (a). A formação dessa subbanda abaixo da banda de condução do Co_3O_4 é atribuída à presença de centros de Co^{3+} no material [150,151]. As bandas $\text{O}^{2-}/\text{Co}^{2+}$ sofreram um desvio para o vermelho (*redshift*) quando a amostra foi submetida a tratamento térmico em atmosferas de nitrogênio e oxigênio. Este mesmo comportamento é observado em Co_3O_4 dopado, em que as energias do *bandgap* são reduzidas devido a inserção de impurezas no cristal [133,152]. Logo, a transferência de carga entre os estados O^{2-} e Co^{2+} (ou Co^{3+}) é facilitada, enfraquecendo a ligação entre o metal e o oxigênio (Co–O). Com base nesses resultados, selecionou-se quatro comprimentos de onda para estudar o fenômeno da fotocondução apresentado na seção 5.2. As excitações no ultravioleta (325 nm), no azul (442 nm) e no verde (532 nm) beneficiam a transferência de carga entre $\text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$, enquanto a excitação no vermelho (633 nm) acessa apenas o $\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$ (Figura 5.1.5 (a)). Esses diferentes comprimentos de onda escolhidos abrangem: (I) excitação acima das bordas de absorção ($> 2,2$ eV), (II) excitação próximo da borda de absorção de Co^{2+} e (III) excitação próximo da borda de absorção de Co^{3+} .

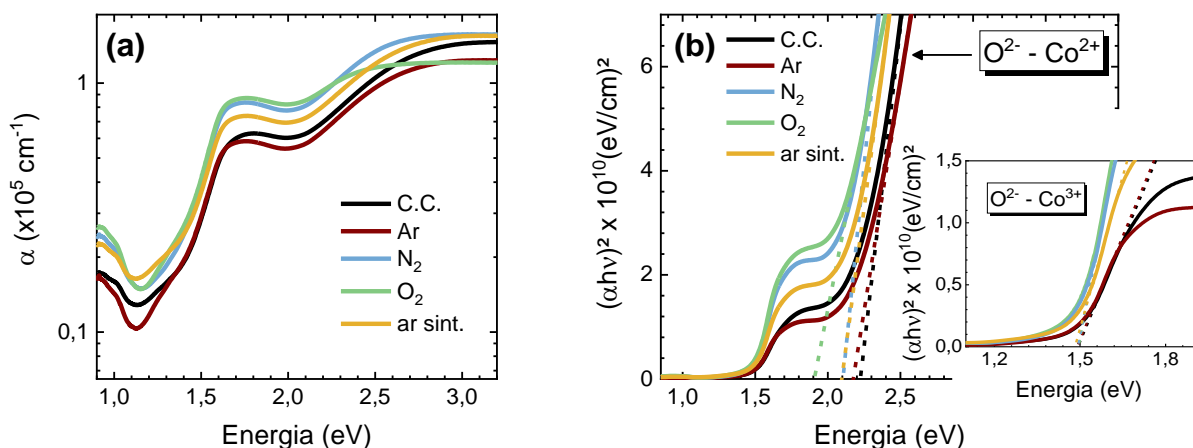


Figura 5.1.4 (a) Coeficiente de absorção dos filmes de Co_3O_4 – determinado através do valor de absorbância medida pela espessura dos filmes. (b) Absorbância versus $h\nu$ com extrapolação linear dos dados (linhas tracejadas) indicando as absorções ópticas dos filmes – *inset* representando a absorção óptica $\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$.

A Figura 5.1.5 (b) mostra a energia associada às bordas de absorção encontradas pelos ajustes da Fig. 5.1.4. As linhas vermelha e verde indicam as regiões de excitação óptica próximas à borda do Co^{3+} e próximas à borda do Co^{2+} , respectivamente.

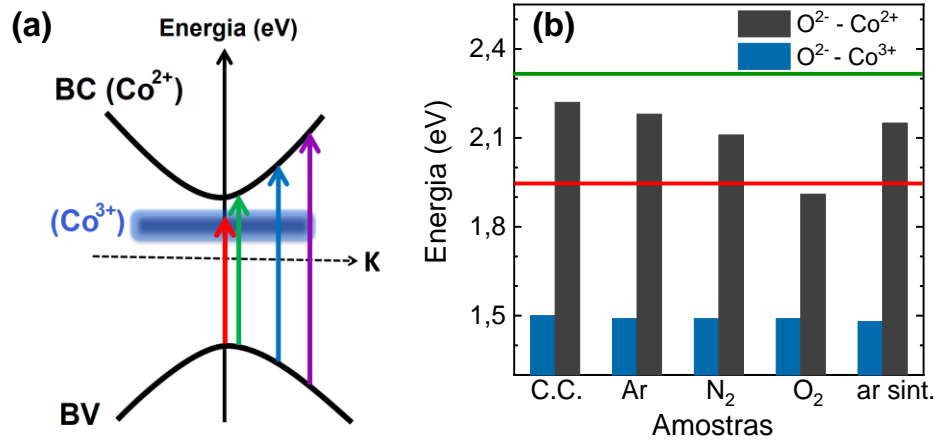


Figura 5.1.5 (a) Estrutura de banda Co_3O_4 sob excitações no vermelho (633 nm), verde (532 nm), azul (442 nm) e UV (325 nm). (b) Energia associada às subbandas Co^{2+} e Co^{3+} . As linhas vermelha e verde indicam a região de excitação em 633 nm e 532 nm, respectivamente.

5.2 Fotocondutividade dos Filmes de Co_3O_4

As medidas de fotocondutividade (PC) foram realizadas em temperatura ambiente sob diferentes comprimentos de excitação (UV, azul, verde e vermelho) e em diferentes atmosferas: atmosfera ambiente, vácuo, argônio, nitrogênio, oxigênio e ar sintético. Os contatos elétricos foram fabricados por difusão de estanho e separados por uma distância de 2 mm. A princípio serão apresentados e discutidos os resultados obtidos para as medidas realizadas em atmosfera ambiente (livre) e posteriormente os efeitos das atmosferas controladas nas medições de PC.

5.2.1 Fotocondutividade em Atmosfera Ambiente

A Figura 5.2.1 (a) exibe as curvas de corrente-tensão (I-V) dos filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente sob diferentes atmosferas. Todos os filmes foram analisados aplicando uma tensão elétrica de -10 a 10 V. Para garantir a precisão dos resultados, as curvas de I-V foram realizadas dez vezes para cada dispositivo no escuro à temperatura ambiente. As medidas revelaram o comportamento ôhmico na faixa de medição da PC (tensão constante de 5 V) e as resistências foram determinadas a partir da inclinação da reta (Figura 5.2.1 (b)). O

Co_3O_4 apresenta alta resistência elétrica sendo o filme como-crescido o de maior resistência ($\sim 20 \text{ M}\Omega$). Contudo, o tratamento térmico induziu a diminuição da resistência dos filmes, chegando a reduzir em duas ordens de grandeza como é observado para o Co_3O_4 tratado termicamente em atmosfera de N_2 , O_2 e ar sintético. O *inset* na Figura 5.2.1 (b) ilustra o dispositivo utilizado nas medidas elétricas.

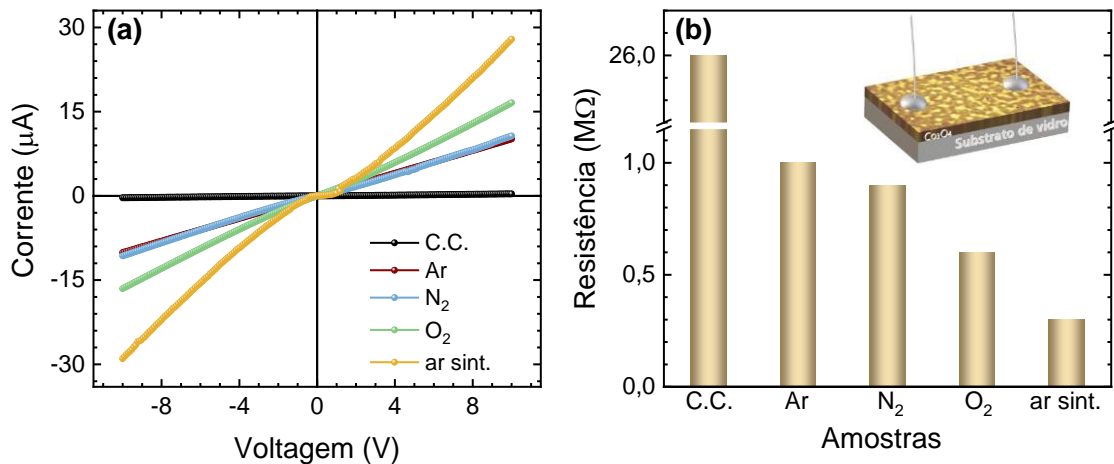


Figura 5.2.1 (a) Curvas de corrente-tensão (I-V) dos filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente em diferentes atmosferas. (b) Gráfico da resistência dos filmes em função das amostras como-crescida e com tratamento térmico – representação de um filme de Co_3O_4 depositado em substrato de vidro com contatos elétricos.

Ao iniciar as medições de fotocondutividade, os filmes foram mantidos no escuro por dois minutos e uma linha base foi estabelecida. A Figura 5.2.2 apresenta as fotorrespostas (PR), conforme equação (2.10), dos filmes como-crescidos e tratados termicamente para excitações 325, 442 e 532 nm referente às energias 3,8 eV, 2,8 eV e 2,33 eV, respectivamente. Ao iluminar a superfície dos materiais, observa-se um aumento na corrente elétrica indicando uma fotocondutividade positiva. Nesse período, um limiar de saturação – região de platô – é atingido pela PR, indicando que as taxas de geração e recombinação de portadores atingiram um estado de equilíbrio. O tempo necessário para que essas taxas equalizem é definido como tempo de resposta (τ_{resp}). Quando a iluminação é desligada (I_{off}), há um período de recuperação durante o qual os portadores excedentes retornam ao seu estado inicial – definido como tempo de recuperação (τ_{rec}).

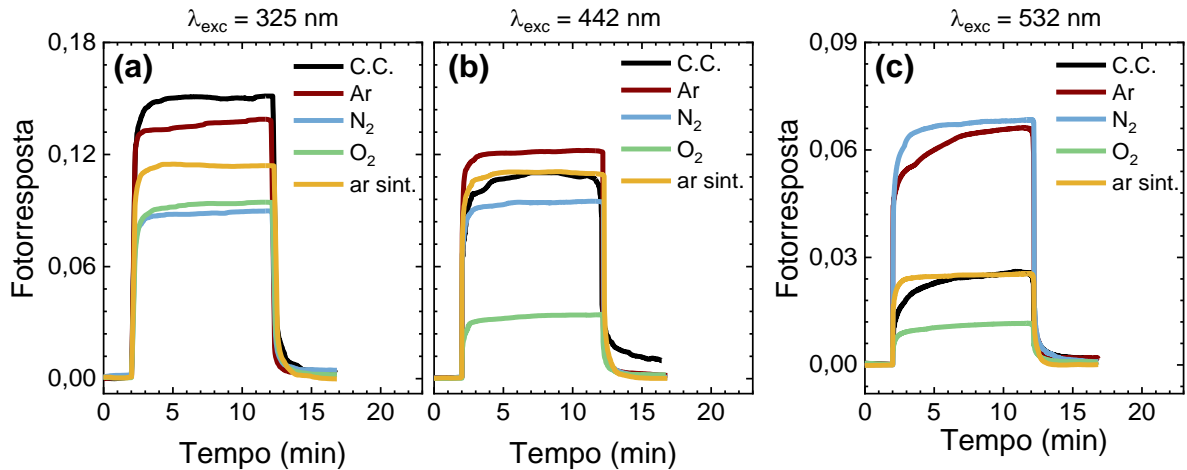


Figura 5.2.2 Fotorresposta dos filmes de Co_3O_4 como-crescido (C.C.) de tratado termicamente sob excitação óptica de (a) 325 nm, (b) 442 nm e (c) 532 nm com intensidade de excitação de $I_{exc} = 0,5 \text{ W/cm}^2$.

Diferentes canais de PC são acionados quando os defeitos estruturais não intencionais, bem como as subbandas ($\text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$ e $\text{O}^{2-} - \text{Co}^{3+}$) e os níveis de armadilha, são excitados por energias maiores que o *bandgap* do material ($E_{exc} > 2,2 \text{ eV}$). A Figura 5.2.2 (a) apresenta as fotorrespostas dos filmes de Co_3O_4 sob excitação de 3,8 eV (UV – 325 nm). A maior PR foi observada para o filme como-crescido ($\sim 0,15$), enquanto o tratamento térmico em diferentes atmosferas mostrou uma diminuição na PR. A redução mais substancial foi observada em filmes tratados em atmosferas de N_2 e O_2 , resultando em um decréscimo de $\sim 41\%$. Sob excitação azul (442 nm – 2,8 eV), Figura 5.2.2 (b), o perfil de PR apresentou valores menores em relação ao caso anterior. Contudo, o tratamento térmico em argônio causou um leve aumento na PR em comparação com o Co_3O_4 como-crescido. Por outro lado, o tratamento térmico em atmosfera oxidativa ocasionou uma forte redução da PR ($\sim 70\%$).

Aproximando a excitação da borda de absorção do Co^{2+} , a iluminação em verde (532 nm – 2,3 eV) mostrou uma queda na PR para valores abaixo de 0,07 (Figura 5.2.2 (c)). Nesse caso, os filmes sem tratamento térmico e tratado termicamente em atmosfera inerte levaram maior tempo para estabilizar na presença de luz. Por outro lado, o tratamento térmico em Ar e N_2 exibiu valores maiores que o dobro do PR do filme como-crescido. Isso pode ser atribuído às densidades de armadilhas ou probabilidades de captura, que serão discutidas a seguir. Semelhante às excitações anteriores, a amostra tratada em atmosfera de O_2 também apresentou a maior redução na PR, diminuindo $\sim 56\%$ do seu valor em comparação ao filme sem tratamento térmico.

Sob excitação de luz vermelha (633 nm – 1,95 eV), todas as amostras exibiram uma diminuição significativa na fotorresposta para valores menores de 0,05, conforme ilustrado na

Figura 5.2.3. A energia selecionada se encontra abaixo da subbanda Co^{2+} ($\sim 2,2$ eV) podendo gerar portadores para níveis de defeito/armadilhas ou para a subbanda Co^{3+} ($E = \sim 1,5$ eV). Diferentemente dos demais casos, a amostra como-crescida apresentou comportamento incomum, sem um regime de saturação entre a taxa de geração e recombinação dos portadores fotoativados. Além disso, uma fotocondutividade persistente (PPC) é observada quando a iluminação é desligada, impossibilitando a avaliação do tempo de recuperação. Vale ressaltar que, assim como nas excitações UV, azul e verde, o Co_3O_4 tratado em atmosfera oxidante também apresentou uma redução acentuada na PR. Como mostrado na seção 5.1 (Figura 5.1.5 (b)), uma das bordas de absorção do filme foi reduzida devido ao tratamento térmico em O_2 , possibilitando que a energia de excitação no vermelho permita também a transferência de carga entre $\text{O}^{2-} - \text{Co}^{2+}$.

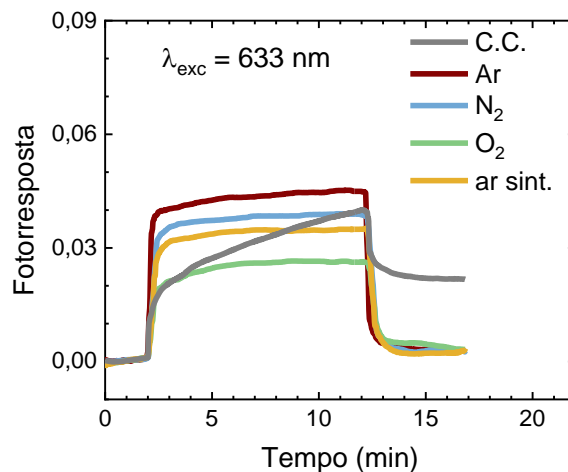


Figura 5.2.3 Fotorresposta dos filmes de Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente sob excitação óptica 633 nm ($I_{exc} = 0,5 \text{ W/cm}^2$).

Para aferir a reprodutibilidade dos resultados, as medidas de fotocondutividade foram realizadas três vezes sob excitação UV, conforme ilustrado na Figura 5.2.4 (a). O Co_3O_4 como-crescido e tratados termicamente demonstraram boa estabilidade e reprodutibilidade nas condições de medição adotadas. Além disso, a reprodutibilidade também foi testada sob pulsos rápidos de luz, Fig. 5.2.4 (b), em que o material foi iluminado por cinco segundos e a cada cinco segundos.

A natureza do Co_3O_4 como um semicondutor do tipo-p [153] implica que mudanças em sua condutividade podem ser atribuídas a um aumento na densidade de buracos na banda de valência e de portadores minoritários foto gerados na banda de condução. A presença de defeitos estruturais no óxido de cobalto, devido à perda de estequiometria do composto, resulta em

níveis eletrônicos localizados dentro de seu *bandgap*, que podem funcionar como armadilhas de portadores rasas ou profundas. Se os defeitos atuarem como aceitadores, os níveis rasos levam a uma fotocondutividade negativa (NPC) [80], o que não foi observado para os filmes de Co_3O_4 neste trabalho. Por outro lado, níveis de armadilhas profundas são responsáveis por capturar elétrons da banda de condução associadas às subbandas Co^{2+} ou Co^{3+} . Caso a probabilidade de captura seja alta, uma fotorresposta menor é observada durante o estado estacionário sob iluminação. Em excitação verde, os filmes tratados termicamente em Ar e N_2 , exibiram um aumento na PR em comparação com as amostras recozidas em O_2 e ar sintético. Isso indica que o tratamento térmico em atmosfera sem teor de oxigênio contribui na redução dos níveis profundos de armadilhas. Ao desligar a fonte de luz (I_{off}), os portadores em excesso e os elétrons aprisionados recombina-se com buracos na BV. Para uma alta taxa de recombinação, o dispositivo rapidamente recupera suas condições iniciais exibindo um menor tempo de recuperação. Porém, para uma baixa probabilidade de recombinação, os portadores permanecem aprisionados no nível por maior tempo, resultando no aumento do tempo de recuperação e até mesmo em uma PPC [79]. A Figura 1.4 (d), ilustra os possíveis mecanismos de recombinação mencionados anteriormente.

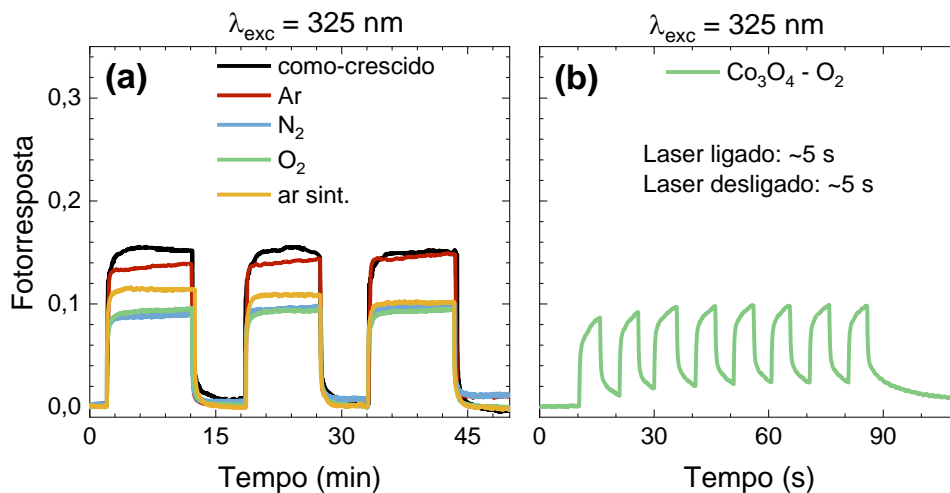


Figura 5.2.4 (a) Reprodutibilidade da PR dos filmes sob excitação óptica 325 nm. (b) Reprodutibilidade da fotorresposta do Co_3O_4 tratado termicamente em atmosfera de oxigênio ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-O}_2$), aplicando pulsos de luz a cada 5 segundos.

A Figura 5.2.5 mostra o comportamento dos tempos de resposta e recuperação do Co_3O_4 com e sem tratamento térmico sob diferentes excitações. Para estimar esses tempos adotamos o mesmo procedimento utilizado para resposta de sensores em que: τ_{resp} é o tempo necessário

para atingir 90% da fotocorrente máxima (I_{on}) para curvas saturadas e τ_{rec} é o tempo que I_{off} diminui até 90% [1,154,155].

Para excitações acima do *bandgap* (Fig. 5.2.5 (a) e (b)) observamos que o filme tratado em atmosfera de argônio ($\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$) exibe menores τ_{resp} e τ_{rec} , seguido do filme tratado termicamente em atmosfera de ar sintético. Contudo, para excitação próxima à borda de absorção do Co^{2+} ($E_{exc} = 532 \text{ nm}$) o $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$ apresentou longo tempo de resposta indicando uma diminuição de um canal de recombinação através de armadilhas profundas. Em contraste com as excitações 325 e 442 nm, a excitação no vermelho – próxima a banda de absorção do Co^{3+} – ocasiona em um aumento do τ_{resp} dos filmes. Esse aumento indica um atraso no estado estacionário entre a geração e a recombinação de fotoportadores devido aos níveis localizados.

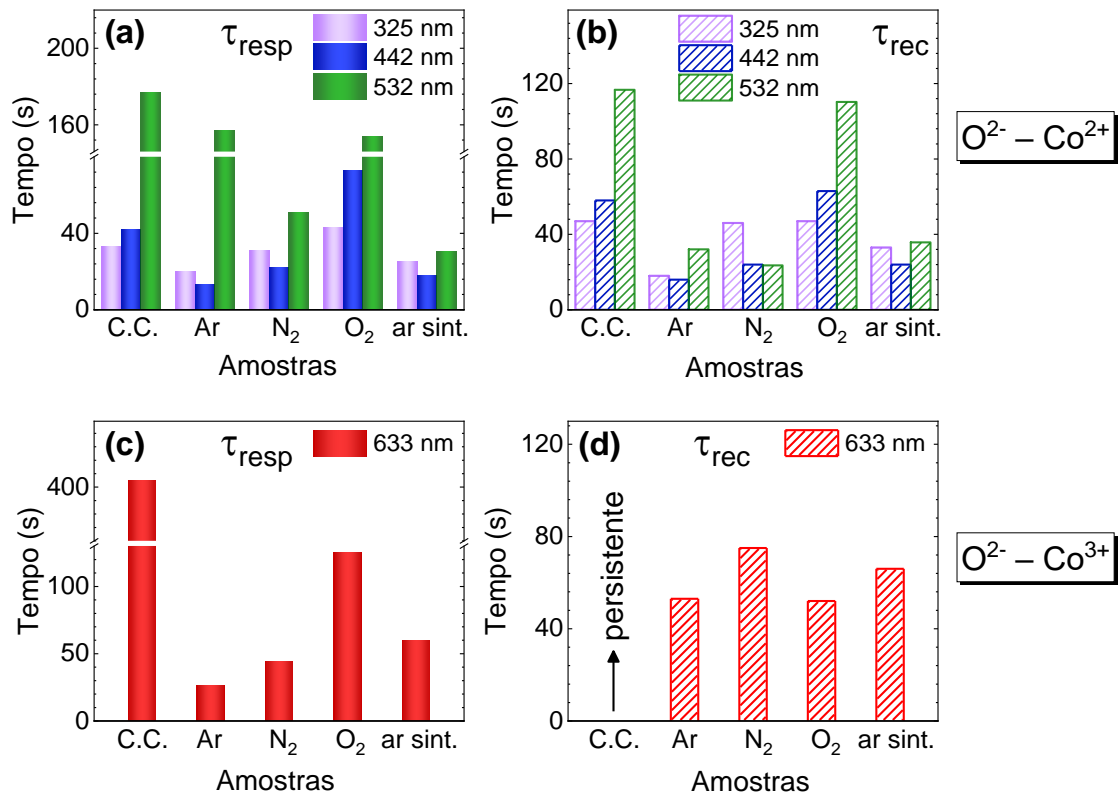


Figura 5.2.5 Em (a) e (b) são exibidos os gráficos referentes aos tempos de resposta e recuperação sob excitação 325 nm, 442 nm e 532 nm, respectivamente. Em (c) e (d) são apresentados os valores do τ_{resp} e τ_{rec} do Co_3O_4 sob excitação vermelha (633 nm).

No caso em que a excitação vermelha permita o preenchimento da densidade de armadilhas profundas, a captura de portadores e o canal de recombinação não serão mais significativos. Portanto, o tempo de resposta e recuperação seriam reduzidos – como observado para o Co_3O_4 tratado termicamente em atmosfera inerte de Ar (Fig. 5.2.5 (c) e (d)). Em contraposição, os filmes como-crescidos e tratados termicamente em atmosfera oxidante são

destacados pelos seus longos tempos de τ_{resp} e τ_{rec} , independentemente da energia de excitação utilizada. Os tempos de resposta e recuperação dos filmes sob diferentes excitações são apresentados na tabela 5.2.1 a seguir.

Tabela 5.2.1 Tempo de resposta (τ_{resp}) e recuperação (τ_{rec}) para os filmes como-crescido (C.C.) e tratados termicamente sob excitação: UV (325 nm), azul (442 nm), verde (532 nm) e vermelho (633 nm).

Amostras	325 nm		442 nm		532 nm		633 nm	
	Tempos (s)							
	τ_{resp}	τ_{rec}	τ_{resp}	τ_{rec}	τ_{resp}	τ_{rec}	τ_{resp}	τ_{rec}
C.C.	33	47	42	58	177	117	405	persistente
Ar	20	18	13	16	157	32	26	53
N ₂	31	46	22	24	51	23	44	75
O ₂	43	47	73	63	154	110	125	52
ar sint.	25	33	18	24	30	36	60	66

5.2.2 Fotocondutividade em Atmosferas Controladas

Com base nos resultados encontrados na seção 5.2.1, o filme de Co₃O₄-Ar exibiu menores tempos de resposta e recuperação. Portanto, focando exclusivamente neste filme, propusemos um projeto de pesquisa paralelo afim de investigar o impacto das atmosferas na fotocondução. As medidas foram realizadas em criostato fechado preenchido com diferentes atmosferas, sendo elas: ambiente, argônio, nitrogênio, ar sintético, oxigênio e vácuo. A PC foi medida sob excitação azul e vermelha para cobrir ambas as bordas de absorção do Co₃O₄. Este projeto foi desenvolvido em conjunto com o aluno Vinícius Haither do curso de Engenharia Física, que fez parte do grupo GOx¹⁶. Além disso, parte dos resultados obtidos foram apresentados como seu trabalho de conclusão de curso [156].

As curvas de corrente-tensão (I-V) sob diferentes atmosferas controladas são exibidas na Figura 5.2.6 (a). Independente da atmosfera empregada, o filme apresentou caráter ôhmico

¹⁶ GOx – Grupo de Óxidos Semicondutores do Departamento de Física da UFSCar orientado pelo professor Dr. Marcio Peron Franco de Godoy.

com resistência na ordem de megaohms ($M\Omega$). A relação entre a resistência e a atmosfera pode ser observada na Figura 5.2.6 (b). A menor resistência foi observada em atmosfera de Ar, enquanto a maior resistência está associada a atmosfera oxidante (O_2). A resistência do filme exposto às atmosferas diferentes (ambiente, N_2 , ar sintético ou vácuo) exibe pequenas variações.

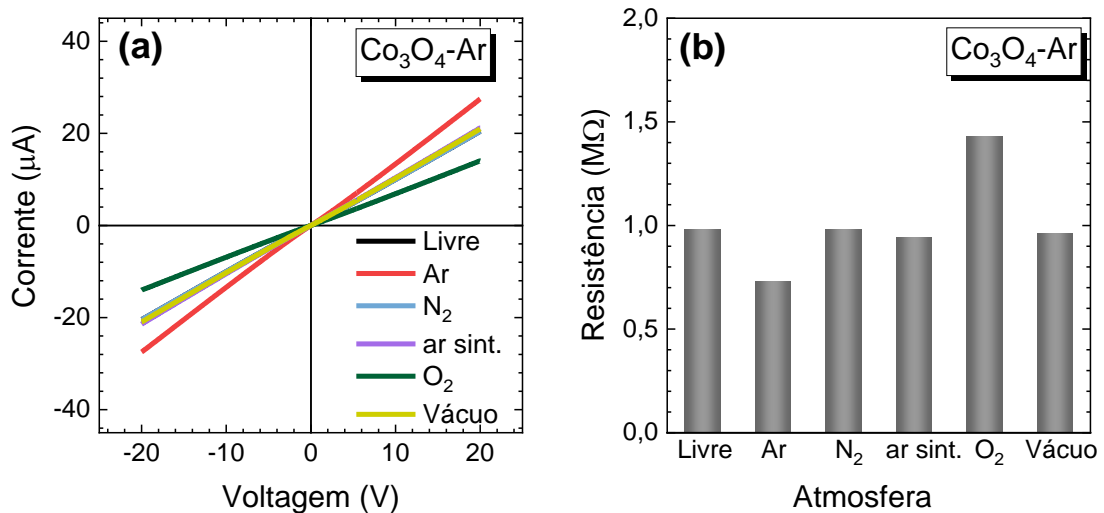


Figura 5.2.6 Análise da resistência do filme de Co_3O_4 tratado termicamente em atmosfera de argônio (Co_3O_4 -Ar): (a) Curvas de corrente-tensão (I - V) realizadas em diferentes atmosferas controladas: ambiente (livre), Ar, N_2 , ar sintético (ar sint.), O_2 e Vácuo. (b) Gráfico da resistência dos filmes em função das atmosferas controladas.

Conforme a seção 2.2.8, as medidas de PC foram realizadas mantendo-se a tensão em 5V e com excitações de 442 nm (2,8 eV) e 650 nm (1,90 eV) – de intensidade de excitação (I_{exc}) de aproximadamente $0,3 W/cm^2$. Vale ressaltar que o laser azul permite acessar informações referente a subbanda Co^{2+} de energia $\sim 2,2$ eV e o laser vermelho beneficia a transferência de carga entre $O^{2-} - Co^{3+}$ ($\sim 1,5$ eV).

A Figura 5.2.7 (a) – (f) mostra os gráficos de fotorresposta (PR) do Co_3O_4 -Ar imerso em atmosfera ambiente, Ar, ar sintético, N_2 , O_2 e vácuo, respectivamente. Os resultados também foram agrupados sob excitação azul na Figura 5.2.7 (g) e vermelha Figura 5.2.7 (h). Embora as medidas tenham sido feitas em diferentes atmosferas, em todos os casos o filme exibiu um aumento na corrente elétrica quando estimulado opticamente – fotocondutividade positiva. Podemos observar que o valor da fotorresposta em atmosfera ambiente difere das apresentadas na seção anterior, devido a diferença na intensidade de excitação e mudança no comprimento de onda do laser vermelho. A modificação do comprimento de onda vermelho foi implementada para operar mais próximo da subbanda Co^{3+} ($\sim 1,5$ eV). Em todos os casos, um platô foi identificado, indicando que as taxas de geração e recombinação dos portadores

fotocriados são equilibradas durante a excitação. Apesar de apresentar pequenas variações nos valores de fotorresposta, a maior PR foi observada para a medida em atmosfera de Ar, seguida pela medida realizada em vácuo. Devido à sua natureza inerte, o argônio não reage com a superfície do $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$. Por outro lado, quando o material se encontra imerso em atmosfera com teor de oxigênio ou nitrogênio, por exemplo, essas moléculas passam a ser adsorvidas na superfície do semiconductor como é mostrado na Figura 5.2.8 para uma situação envolvendo uma atmosfera de O_2 .

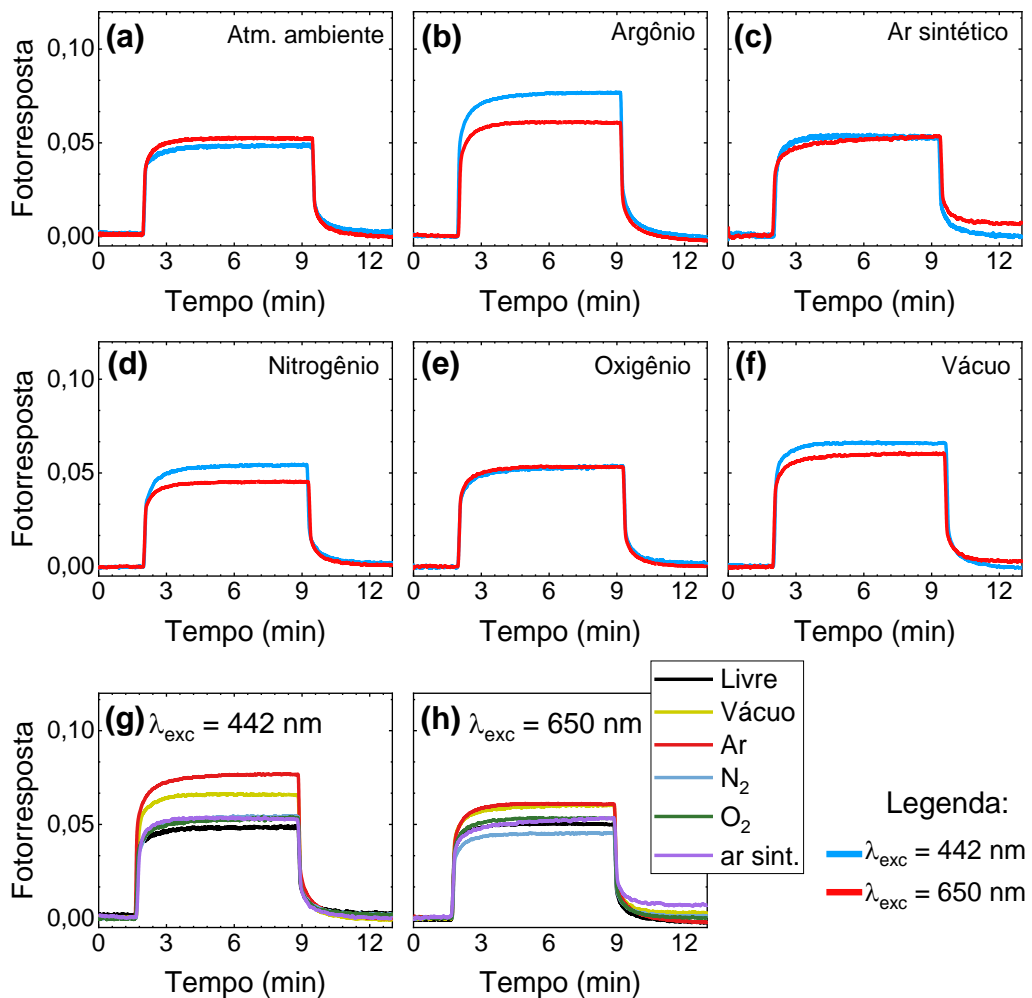


Figura 5.2.7 Curvas de fotorresposta do filme $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$ sob o efeito de diferentes atmosferas controladas. Em (a) – (f) são apresentadas as PR realizadas em atmosfera ambiente, argônio, ar sintético, nitrogênio, oxigênio e vácuo, respectivamente com excitação azul e vermelha. Em (g) e (f) são exibidos os resultados agrupados em excitação 442 nm e 650 nm, respectivamente.

Durante os experimentos de PC conduzidos em uma atmosfera de oxigênio, nenhuma mudança na PR foi observada para ambas excitações: acima da subbanda Co^{2+} e acima de Co^{3+} . Por outro lado, em atmosfera de nitrogênio, a medida exibe uma ligeira variação quando a fonte

de excitação óptica é alterada, sendo a maior PR sob iluminação azul (acima do Co^{2+}). Estes resultados nos levam a considerar que as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do filme capturam elétrons provenientes tanto da subbanda Co^{2+} quanto da subbanda Co^{3+} . Já as moléculas de nitrogênio ao entrar em contato com a superfície do $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$ podem se ligar com oxigênio da rede, atuando como um redutor. Portanto, a resistência na superfície do material é reduzida exibindo uma maior PR sob luz azul. Por outro lado, ao ser exposto à luz vermelha, a PR levemente diminui, indicando que a interação de N_2 é maior com a subbanda Co^{3+} .

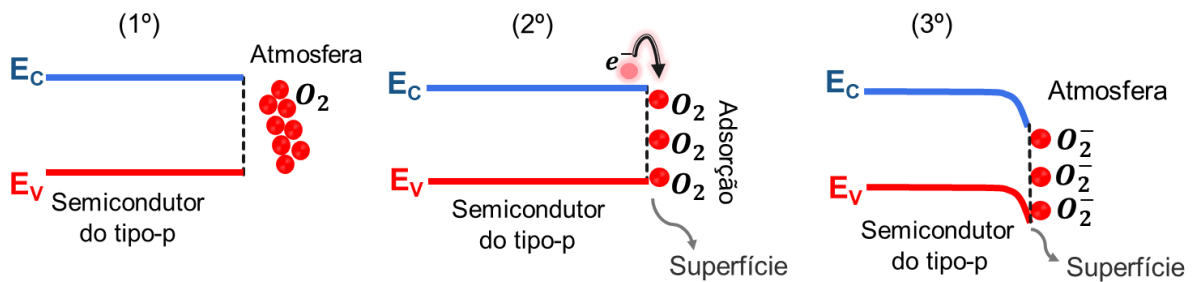


Figura 5.2.8 Representação da interação das moléculas de oxigênio com a superfície do óxido semicondutor do tipo-p (no escuro): (1º) moléculas de O_2 são adsorvidas na superfície do semicondutor, (2º) as moléculas adsorvidas capturam elétrons da banda de condução reduzindo a condutividade do material, (3º) as moléculas carregadas negativamente levam ao entortamento das bandas. (FONTE: Adaptado de [157]).

Os tempos de resposta (τ_{resp}) e recuperação (τ_{rec}) do filme de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$ são apresentados na Figura 5.2.9. Sob iluminação azul, Fig. 5.2.9 (a), os menores tempos de resposta são associados às medidas realizadas em atmosfera: ambiente (livre), vácuo e ar sintético. Portanto, o tempo necessário para que a taxa de geração e recombinação dos portadores se igualem durante a iluminação são semelhantes. Em contrapartida, a medida realizada em atmosfera de Ar, N_2 e O_2 demora um pouco mais para alcançar a estabilidade. Para os tempos de recuperação, observamos que o filme exposto em vácuo possui o menor τ_{rec} , levando cerca de 34 s para retornar as condições iniciais (de escuro), enquanto o maior τ_{rec} é identificado para a amostra em atmosfera ambiente (~ 65 s). Em atmosfera livre temos a presença de diversos fatores que podem influenciar na recuperação do dispositivo como vapor de água, O_2 , N_2 e CO_2 . Esses constituintes podem ser adsorvidos à superfície do material e fazer ligações, tanto com o metal quanto com o oxigênio da rede, o que leva a mudanças na resistência da superfície.

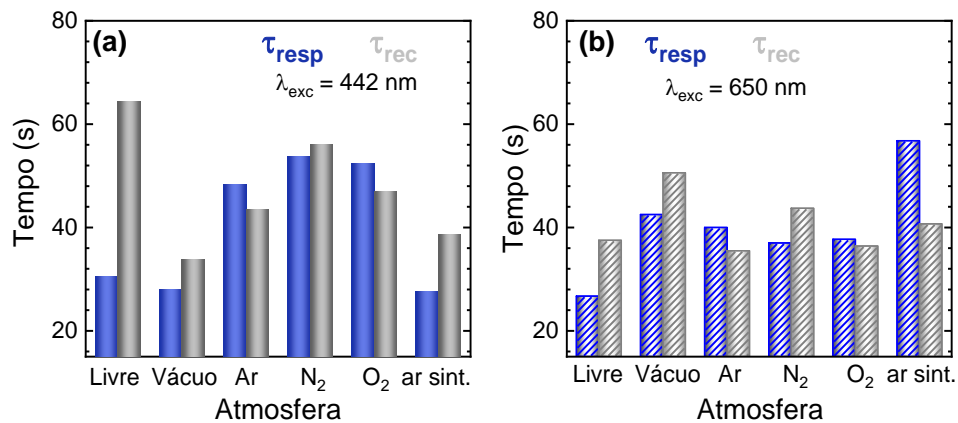


Figura 5.2.9 Tempo de resposta e recuperação do filme de $\text{Co}_3\text{O}_4\text{-Ar}$ obtidos a partir de medidas de fotocondutância realizadas em diferentes atmosferas controladas: (a) sob excitação acima da subbanda Co^{2+} (442 nm – 2,8 eV) e (b) sob excitação acima da subbanda Co^{3+} (650 nm – 1,9 eV).

A Figura 5.2.9 (b) exhibe os tempos de resposta e recuperação sob iluminação vermelha. Podemos notar que o dispositivo em atmosfera de ar sintético apresentou o maior τ_{resp} , diferentemente do filme em atmosfera livre. Quando a excitação é realizada acima da subbanda do Co^{3+} , os tempos de resposta são próximos para as atmosferas de vácuo, argônio, nitrogênio e oxigênio, sugerindo que a atmosfera não interfere significativamente no comportamento de resposta (luz ligada). Em ar sintético a combinação das moléculas de N_2 e O_2 atua como armadilhas, retardando a estabilidade da medida na presença de luz. Ao desligar a luz, os portadores em excesso tendem a recombinar com os buracos da banda de valência. Os tempos de recuperação foram semelhantes para as medidas em atmosfera ambiente, Ar, N_2 , O_2 e ar sintético. Contudo, em vácuo, os portadores fotocriados demoram um pouco mais para se recombinar, indicando que os defeitos localizados abaixo da subbanda do Co^{3+} são os responsáveis pelo atraso na recuperação. A Figura 5.2.10 ilustra o possível mecanismo de captura de elétrons pela interação com as moléculas de O_2 e N_2 .

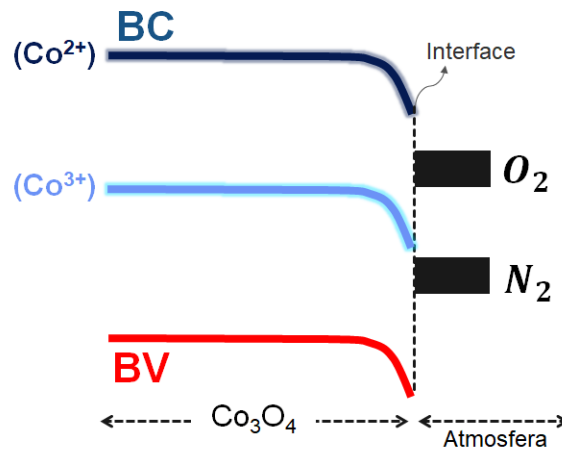


Figura 5.2.10 Representação esquemática de um possível mecanismo de captura de elétrons das subbandas pelas moléculas de O_2 e N_2 . (FONTE: Adaptado de [156]).

Considerações

As medidas de XPS mostraram que o tratamento térmico reduz os íons Co^{3+} em Co^{2+} , indicando que o Co_3O_4 como-crescido apresenta mais centros Co^{3+} localizados abaixo da borda de absorção do Co^{2+} . Embora alguns filmes com tratamento térmico tenham longos tempos de resposta e recuperação, uma fotocondutividade persistente não foi observada. Portanto, os níveis profundos mitigados pelo tratamento térmico estão localizados entre as subbandas Co^{3+} e a banda de valência. Comparando com o filme como-crescido, a intensidade relativa dos espectros de alta resolução da região $O\ 1s$, demonstraram a diminuição significativa nas V_O após o tratamento térmico. Como resultado, pode-se inferir que a diminuição de V_O não é dependente da atmosfera utilizada durante o tratamento térmico e não está ligada aos níveis de armadilhas profundas presentes nas amostras recozidas. Além disso, τ_{resp} e τ_{rec} mais rápidos são visíveis após o tratamento térmico em argônio. Essa descoberta destaca que o tratamento térmico em atmosfera inerte é uma excelente abordagem para melhorar as propriedades de fotocondutividade do Co_3O_4 . Com base nisso, as medições realizadas no Co_3O_4 -Ar em diferentes atmosferas controladas indicaram que a fotorresposta (PR) do filme é mais proeminente quando exposta a ambientes de argônio e vácuo, uma vez que não reagem com a superfície do óxido. Por outro lado, quando exposto a um ambiente oxidante, o filme exibe PR semelhante independentemente da fonte de excitação utilizada, enquanto que em atmosfera de N_2 há uma mudança considerável ao alterar a fonte de excitação. Esses resultados permitem estimar a posição relativa dos níveis associados às moléculas de N_2 e O_2 no diagrama de bandas de energia do Co_3O_4 .

Capítulo 6

6 Influência do Sódio nas Funcionalidades do ZnO

Os filmes de ZnO crescidos por spray pirólise sob diferentes concentrações de Na promovem a mudança na condutividade do *tipo-n* para o *tipo-p* do ZnO em determinadas janelas de temperatura, como observado por medidas Hall. Neste capítulo exploramos a influência do dopante nas propriedades elétricas dos filmes de ZnO, por meio de medidas de RxT, medidas Hall e de fotocondutividade, além de examinarmos suas características ópticas por meio de medidas de fotoluminescência.

6.1 Caracterização do Transporte Elétrico

Nesta seção, apresentaremos os resultados das medidas Hall realizadas nos filmes de ZnO e de ZnO dopados com sódio das amostras como-crescidas: ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13. Essa medida tem como objetivo determinar o tipo de condutividade dos óxidos semicondutores investigados em diferentes temperaturas, bem como a densidade de portadores. Adicionalmente, um estudo da resistência das amostras em função da temperatura (RxT) também é realizado, a fim de investigar o comportamento da resistência elétrica dos filmes e o tipo de transporte elétrico associado às amostras.

6.1.1 RxT

As medidas de resistência longitudinal (R) em função da temperatura (T) foram realizadas no escuro utilizando um PPMS, como descrito na seção 2.2. Para essa análise, foi adotado o método de quatro pontas, com a utilização de contatos elétricos de índio e fios de ouro, como mencionado no capítulo 2. Durante todo o procedimento experimental, foi aplicada uma corrente de 0,01 mA, no intervalo de temperatura de 20 K a 380 K. Na Figura 6.1.1, observa-se que as curvas demonstram o caráter semicondutor dos filmes, evidenciado pelo aumento da resistência elétrica conforme a temperatura diminui. Além disso, notou-se um aumento na resistência elétrica dos filmes em função da concentração de sódio (até ZN10). Os maiores valores foram observados para as amostras ZN4 e ZN10, com aproximadamente 257 M Ω e 27 M Ω , respectivamente, a uma temperatura de 250 K.

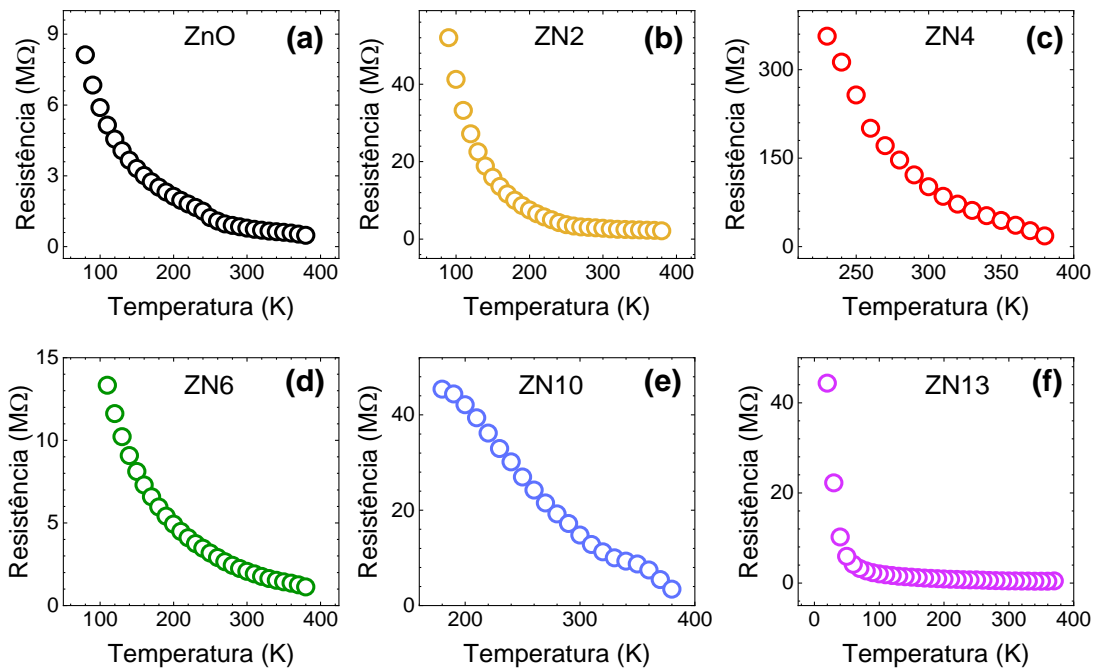


Figura 6.1.1 Curvas R×T do filme de ZnO e ZnO dopados com sódio (ZnO:Na) nas concentrações de 2%, 4%, 6%, 10% e 13%.

A partir das medidas de resistência em função da temperatura, estimou-se as energias de ativação térmica através da equação (6.1.1) – tipo Arrhenius:

$$R(T) = R(0) \cdot \exp\left(\frac{E_a}{k_B \cdot T}\right) \quad (6.1.1)$$

em que $R(T)$ é a resistência dependente da temperatura, $R(0)$ é a resistência em $T = 0$ K, k_B é a constante de Boltzmann e E_a é a energia de ativação – energia mínima necessária para que o elétron seja promovido termicamente para a BC, no caso de um semicondutor do tipo-*n*. Considerando que a energia de ativação é constante, pode-se expressar a equação (6.1.1) em função do logaritmo natural, conforme equação (6.1.2):

$$\ln(R) = \ln(R(0)) + E_a \left(\frac{1}{k_B \cdot T}\right) \quad (6.1.2)$$

Essa expressão resulta em uma linha reta, cujo o coeficiente angular é atribuído à energia de ativação. Ao plotar as curvas da Figura 6.1.1 como $\ln(R)$ em função de $1/k_B T$, regiões lineares são observadas e ajustadas. A inclinação de cada uma dessas regiões indica a posição em energia dos defeitos ou armadilhas localizadas em relação às bandas de condução ou valência. A Figura 6.1.2 exibe as curvas de $\ln(R)$ em função de $1/k_B T$ para o filme de ZnO (a) e ZnO:Na (b) – (f).

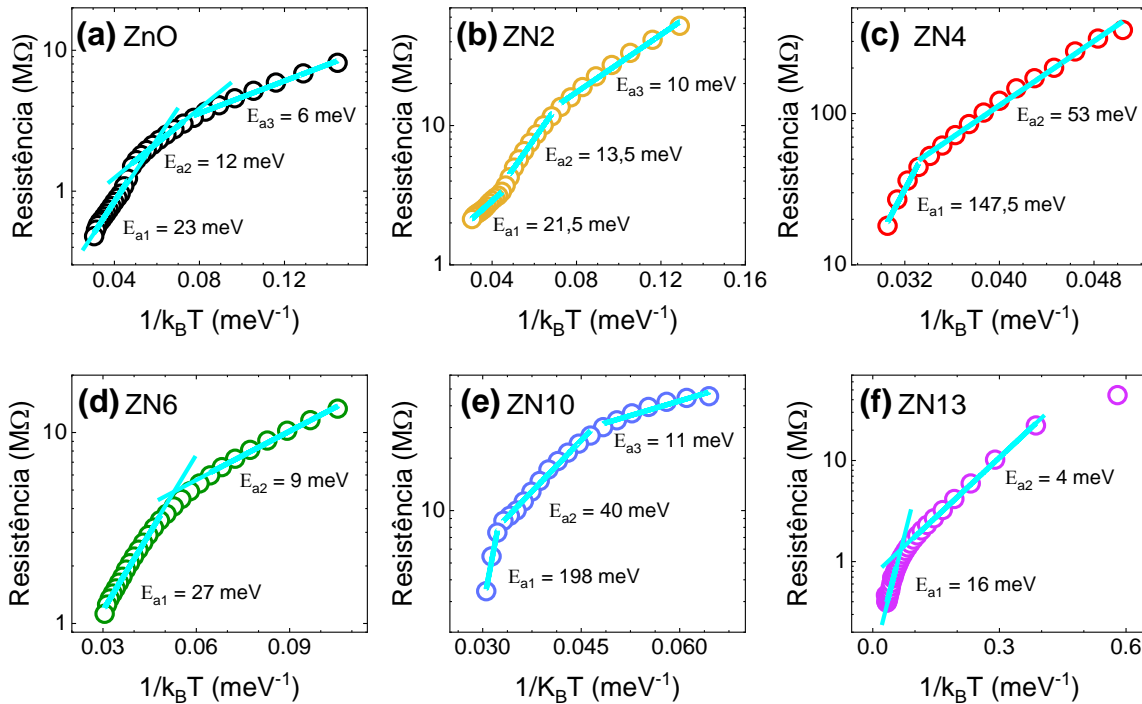


Figura 6.1.2 Curva $\ln(R)$ em função de $1/k_B T$ do filme de ZnO (a) e das amostras de ZnO:Na (b) – (f). A inclinação de cada reta fornece uma energia de ativação E_a .

Os filmes de ZnO, ZN2 e ZN10 são ajustados com três regiões lineares, proporcionando três energias de ativação distintas. Por outro lado, ZN4, ZN6 e ZN13 exibem apenas duas energias de ativação térmica. Os maiores valores de E_a são associados aos regimes de altas temperaturas, enquanto os menores valores estão relacionados a regimes de menores temperaturas. Os valores de energia de ativação estão apresentados na tabela 6.1.1. Nota-se que as energias de ativação encontradas são da ordem de dezenas e centenas de meV. Esses valores indicam a posição dos níveis eletrônicos no *bandgap* do material. Os menores valores de E_a indicam níveis rasos localizados próximos das bandas – BC ou BV dependendo se a condutividade do semiconductor é do *tipo-p* ou *tipo-n*. Por outro lado, os maiores valores de energia de ativação estão associados aos níveis de defeitos profundos. As amostras ZN4 e ZN10 são as que apresentam os maiores valores de E_a em relação aos demais filmes.

O mecanismo de transporte elétrico em filme de ZnO e de ZnO dopado com sódio pode ser explicado por dois processos: (i) regime de altas temperaturas – no qual processos de ativação térmica predominam e (ii) regimes de baixas temperaturas – em que a energia necessária para promover termicamente os portadores de estados localizados para a BC, ou para promover elétrons da BV a um nível aceitador, não é suficiente – a condução passa a depender

Tabela 6.1.1 Energia de ativação dos filmes como-crescidos de ZnO e ZnO:Na obtidos a partir das curvas de R_xT.

Amostras	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)	E_{a3} (meV)
ZnO	$23,0 \pm 1,0$	$12,0 \pm 0,5$	$6,0 \pm 0,2$
ZN2	$21,5 \pm 1,0$	$13,5 \pm 0,5$	$10,0 \pm 0,5$
ZN4	$147,5 \pm 18,0$	$53,0 \pm 1,5$	
ZN6	$27,0 \pm 1,0$	$9,0 \pm 0,5$	
ZN10	$198,0 \pm 24,0$	$40,0 \pm 1,0$	$11,0 \pm 0,5$
ZN13	$16,0 \pm 0,5$	$4,0 \pm 0,1$	

de um mecanismo de transporte do tipo *hopping* (“saltos”). Para que este tipo de transporte ocorra, um portador em um estado preenchido deve “saltar” para um estado vizinho desocupado em um processo assistido por fônons [158]. Esse “salto” pode ocorrer entre vizinhos próximos (*Nearest Neighbor Hopping* – NNH) ou entre vizinhos distantes (*Variable Range Hopping* – VRH) [159]. O que define se o transporte é do tipo NNH ou VRH é a probabilidade (P) para que o “salto” ocorra, a qual é dada por

$$P \propto \exp\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6.1.3)$$

em que α é o inverso do comprimento de localização da função de onda de um estado localizado, R é a distância entre os estados e ΔE é a energia entre dois estados localizados. Caso $\frac{\Delta E}{k_B T} \ll 2\alpha R$, os portadores de carga se deslocam (“pulam”) rapidamente para vizinhos próximos, pois a probabilidade de ocorrer o “salto” será máxima a uma distância (R) mínima – mecanismo *hopping* NNH [158]. A condutividade é dada pela equação (6.1.4):

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{-\Delta E}{k_B T}\right) \quad (6.1.4)$$

Por outro lado, se a separação energética for significativa, a probabilidade será máxima quando a expressão $\left(-2\alpha R - \frac{\Delta E}{k_B T}\right)$ for mínima – mecanismo do tipo *hopping* VRH (Lei de Mott) [159]. A condutividade será dada pela equação (6.1.5):

$$\sigma = \sigma_o \exp\left(\frac{T}{T_M}\right)^{1/(d+1)} \quad (6.1.5)$$

Em que T_M é uma constante associada a dimensão e $\left(\frac{1}{d+1}\right)$ é definido de acordo com a dimensionalidade do sistema: unidimensional $d = 1$, bidimensional $d = 2$ e tridimensional

$d = 3$. Portanto a resistividade no mecanismo VRH, considerando $d = 3$, pode ser escrita como [158,159]:

$$\rho = \rho_o \exp\left(\frac{T_M}{T}\right)^{1/4} \quad (6.1.6)$$

A Figura 6.1.3 (a) – (f) mostra os gráficos de resistividade em função de $T^{-1/4}$ associados aos filmes como-crescidos e ajustados de acordo com a equação (6.1.6).

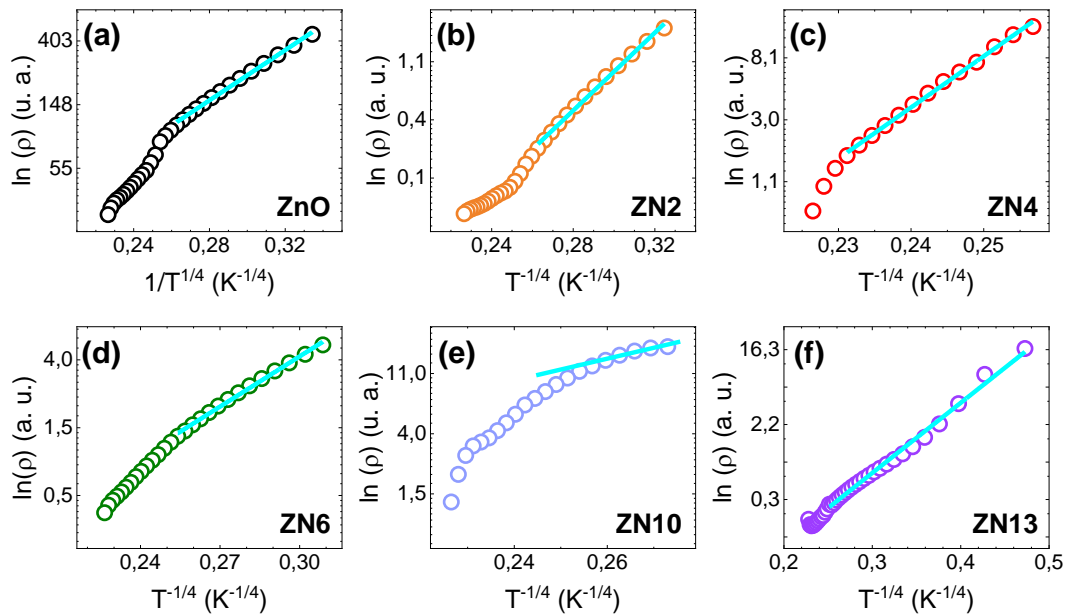


Figura 6.1.3 Curvas $\ln(\rho)$ em função de $T^{-1/4}$ ajustadas de acordo com o mecanismo *hopping* VRH. As bolinhas abertas representam os dados experimentais e a linha cheia azul indica o ajuste feito com a equação (6.1.6).

Os ajustes revelam que o transporte eletrônico nos filmes de ZnO e de ZnO dopados com sódio é do tipo *hopping* VRH para regiões de baixas temperaturas. Devido as diferentes resistências das amostras, diferentes faixas de temperaturas foram adotadas. Para o filme de ZnO e Zn2 o ajuste foi realizado entre 80 – 200 K, para Zn4 o ajuste foi feito entre 230 – 270 K, a amostra Zn6 foi ajustada na região entre 100 – 240 K, enquanto Zn10 e Zn13 foram ajustados entre 170 – 230 K e 20 – 250 K, respectivamente.

Devido à melhor qualidade cristalina investigamos a amostra Zn10 após tratamento térmico em diferentes atmosferas. As curvas de $R \times T$ do filme Zn10 tratado termicamente em atmosfera de Ar, N_2 e O_2 são apresentadas na Figura 6.1.4 (a) – (c), respectivamente. O comportamento semiconductor dos filmes ainda é notável, com a resistência aumentando à medida que a temperatura diminui. Além disso, observa-se que após o tratamento térmico, a resistência dos filmes diminui em comparação ao Zn10 como-crescido. As energias de ativação

térmica do ZN10 tratado termicamente, de acordo com a equação (6.1.2), são apresentados na tabela 6.1.2.

Assim como nos filmes como-crescidos, observa-se dois mecanismos de transporte elétrico. Em altas temperaturas, o transporte é dominado pelo mecanismo de ativação térmica, enquanto em temperaturas inferiores a 120 K, o processo é caracterizado como *hopping* VRH. A Figura 6.1.4 (d) – (f) mostra as curvas de resistividade em função de $T^{1/4}$ com os pontos abertos representando os dados experimentais e as linhas contínuas indicando o ajuste conforme a equação (6.1.6).

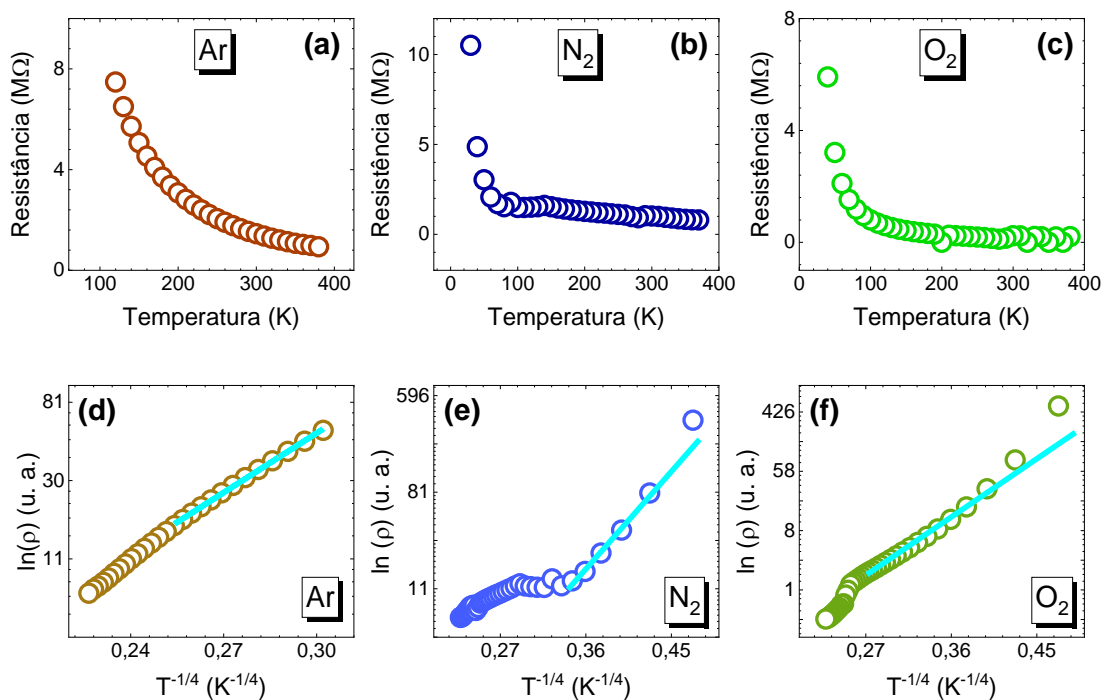


Figura 6.1.4 Curvas RxT do filme de ZnO dopado com sódio na concentração de 10% (ZN10) e tratado termicamente em atmosfera de (a) Ar, (b) N₂ e (c) O₂. Curvas $\ln(\rho)$ em função de $T^{-1/4}$ ajustadas de acordo com o mecanismo *hopping* VRH dos filmes ZN10 tratados termicamente em atmosfera de (d) Ar, (e) N₂ e (f) O₂.

Ao comparar as energias de ativação do ZN10 como-crescido (ver tabela 6.1.1), observa-se que o tratamento térmico em diferentes atmosferas ocasiona na redução de E_a e na remoção do nível profundo que apresentava uma energia na ordem de centenas de meV. Esse resultado sugere que o tratamento térmico reduz os níveis de defeitos profundos do ZnO dopado com Na.

Tabela 6.1.2 Energia de ativação das amostras ZN10 tratadas termicamente em atmosferas controladas de Ar, N₂ e O₂.

Amostra ZN10	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)	E_{a3} (meV)
Ar	$21,0 \pm 1,0$	$10,0 \pm 0,5$	
N ₂	$14,5 \pm 0,5$	$4,5 \pm 0,1$	$3,5 \pm 0,1$
O ₂	$21,0 \pm 1,0$	$9,0 \pm 0,5$	$5,0 \pm 0,1$

6.1.2 Medidas Hall

As medições de efeito Hall foram realizadas variando o campo magnético de -2T a 2T e, assim como nas medidas de R_{xT} , uma corrente constante de 0,01 mA foi aplicada. Ao variar o campo na faixa mencionada, a resistência transversal em função do campo magnético (R_{xB}) é obtida e a inclinação da reta encontrada é atribuída ao tipo de condutividade do material. Devido às conexões dos contatos elétricos no porta-amostra, estabelecemos as seguintes características: (i) inclinação da reta para esquerda – os portadores majoritários são elétrons – semicondutor do *tipo-n* e (ii) a inclinação da reta para a direita – os portadores majoritários são buracos – semicondutor do *tipo-p*. Na Figura 6.1.5 (a) e (b), são apresentadas as medidas de R_{xB} do filme de ZnO e ZN13, respectivamente. Observa-se que, independentemente da temperatura selecionada, a amostra de ZnO exibe sempre uma inclinação para a esquerda, caracterizando o caráter semicondutor do *tipo-n* do material. Por outro lado, o filme ZN13 ao ter sua temperatura de medida aumentada, revela que a inclinação da reta R_{xB} é modificada transitando do comportamento do *tipo-n* para o *tipo-p*.

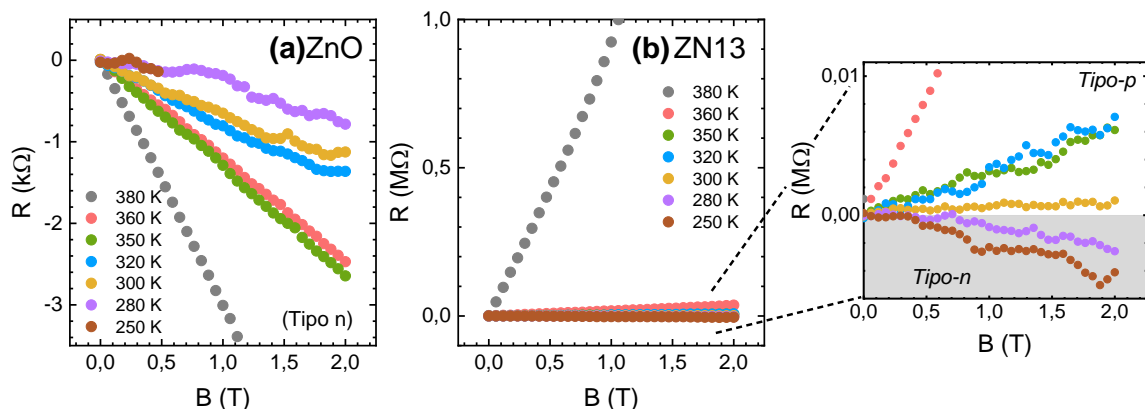


Figura 6.1.5 Medidas de resistência transversal em função do campo magnético (R_{xB}) do filme de ZnO (a) e ZnO dopado com 13%Na – ZN13 (b).

A densidade de portadores foi obtida a partir do ajuste linear da curva de resistência transversal em função do campo magnético. Supondo que os portadores majoritários sejam elétrons, a densidade de portadores é representada por n , conforme a equação (6.1.7) a seguir:

$$R = \frac{-B}{qdn} \quad (6.1.7)$$

em que R é a resistência transversal (Ω), B é o campo magnético (T), q é a carga do elétron e d é a espessura¹⁷ do filme. Caso os portadores majoritários sejam buracos o termo n é substituído por p . Na Figura 6.1.6 é apresentada a densidade de portadores (n ou p) em função da temperatura do filme de ZnO e dos filmes de ZnO:Na como-crescidos. Os gráficos foram plotados com pontos abertos – indicando a condutividade do *tipo-n* e pontos preenchidos – representando a condutividade do *tipo-p*.

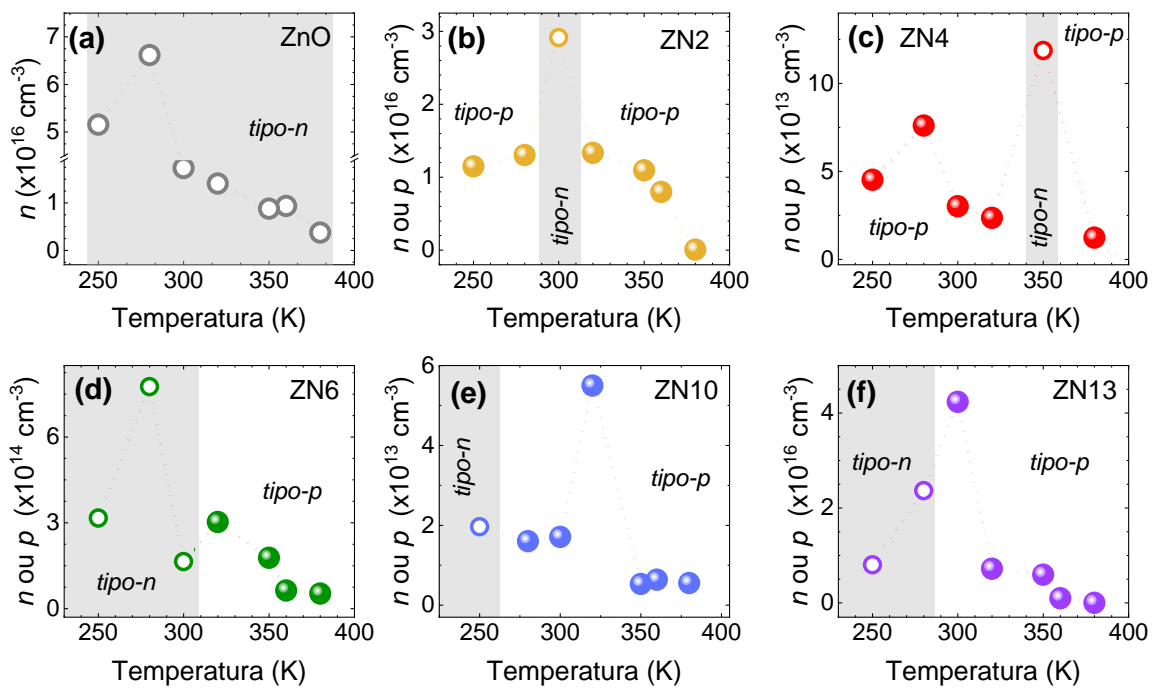


Figura 6.1.6 Densidade de portadores dos filmes como-crescidos de ZnO (a) e de ZnO dopados com sódio (b) – (f) das amostras ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13, respectivamente. Os pontos abertos indicam a condutividade do *tipo-n*, enquanto os pontos preenchidos representam a condutividade do *tipo-p*.

A Figura 6.1.6 (a) mostra que o filme de ZnO exibe condutividade do *tipo-n* independentemente da temperatura medida, com uma densidade de portadores na ordem de 10^{16}

¹⁷ O procedimento experimental adotado para a medição da espessura dos filmes de ZnO e ZnO:Na foi o mesmo utilizado para os filmes de Co_3O_4 crescidos em vidro, conforme descrito no capítulo 3. A espessura do ZnO é de 548 nm, enquanto os filmes com sódio possuem aproximadamente 377 nm de espessura.

cm^{-3} . Os filmes de ZnO dopados com sódio, Fig. 6.1.6 (b) – (f), mostram que para determinadas faixas de temperatura o dopante induz uma mudança na condutividade do material, fazendo-os transitar do *tipo-n* para o *tipo-p*. As amostras de menor e de maior concentração de sódio, ZN2 e ZN13, demonstraram ter uma densidade de portadores da mesma ordem de grandeza do ZnO. No entanto, os filmes com dopagens intermediárias – ZN4, ZN6 e ZN10 – revelaram uma queda significativa na densidade de portadores, de duas ou até três ordens de grandeza, embora ainda apresentassem comportamento do *tipo-p* em temperaturas específicas. Esse fenômeno também foi observado por Ye *et al.* [160] para nanobastões de ZnO:Na preparados por meio de um processo simples de transporte em fase de vapor, e por Erdogan *et al.* [30] para filmes crescidos pelo método sol-gel.

Quando átomos de sódio são introduzidos na rede cristalina do ZnO, novos níveis de defeitos são adicionados ao *bandgap* do material. Esses defeitos intencionais podem atuar como níveis aceitadores, sejam eles rasos ou profundos, e, conseqüentemente, influenciam na densidade de portadores devido a efeitos de compensação de cargas. Na Figura 6.1.7 (a) é apresentado um esquema ilustrativo do processo de compensação de cargas, considerando que o dopante forme um nível aceitador profundo. Nesse caso, o Na desempenha a função de um canal de captura de elétrons provenientes dos defeitos intrínsecos na matriz [160]. À medida que esse nível é preenchido, menos portadores de carga ficarão disponíveis para o transporte, reduzindo assim a densidade de portadores observada nas medições de Hall.

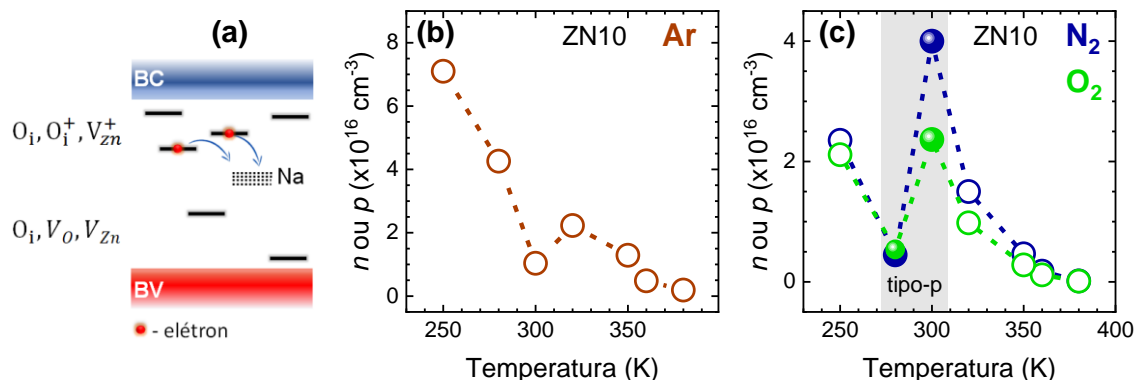


Figura 6.1.7 (a) Representação esquemática do mecanismo de compensação de carga (O_i – oxigênio intersticial, V_O – vacância de oxigênio, V_{Zn} – vacância de zinco, Na – sódio, BC – banda de condução, BV – banda de valência). Densidade de portadores das amostras de ZN10 tratadas termicamente em atmosfera de (b) Ar e (c) N_2 (curva azul) e O_2 (curva verde). O tratamento térmico aumenta a densidade de portadores majoritários em três ordens de grandeza. (Fonte: Figura (a) adaptada de [168]).

O tratamento térmico favorece o aumento, de até três ordens de grandeza, na densidade de portadores, independente da atmosfera utilizada – Figura 6.1.7 (b) e (c). Na análise de XPS,

no capítulo 4, vimos também que o tratamento térmico diminui a concentração de sódio na superfície dos filmes, assim como as vacâncias de oxigênio. Esses resultados indicam que o tratamento térmico ocasiona em uma diminuição na densidade de defeitos associados ao Na, o que, por sua vez, sugere uma menor probabilidade de captura de portadores por esses defeitos. Conseqüentemente, aumenta-se a densidade de portadores disponíveis para condução elétrica. Ao contrário do filme como-crescido, o ZN10 tratado termicamente em Ar exibe condutividade do *tipo-n* em todas as faixas de temperaturas medidas. O tratamento térmico de ZN10 em N₂ e O₂ promove uma janela de temperatura específica (280 a 300K – a área sombreada destacada no gráfico da Fig. 6.1.7. (c)) em que a condutividade do filme é mantida *tipo-p*.

6.2 Caracterização Óptica por Micro-Fotoluminescência (μ PL)

Os espectros normalizados de μ PL dos filmes como-crescidos de ZnO não dopado e dopados são exibidos na Figura 6.2.1 – para baixa temperatura (a) e para temperatura próxima a ambiente (b). As medidas em baixa temperatura beneficiam a localização de portadores em níveis de menor energia, pois minimizam o espalhamento desses portadores devido à reduzida vibração da rede cristalina. Esse efeito resulta em emissões mais bem definidas. Por outro lado, em temperaturas mais elevadas, próximas à ambiente, a intensificação da vibração da rede interfere na localização dos portadores, levando a bandas de emissão mais largas, com forte influência da emissão dos diferentes defeitos cristalinos localizados no *bandgap* das amostras.

As curvas apresentadas na Figura 6.2.1 (a) e (b) mostram duas bandas de emissão: uma na faixa do visível (~1,4 – 2,95 eV) associada a defeitos cristalinos e outra na região de energia UV, relacionada com as transições banda a banda (*near band edge* – NBE) e complexos excitônicos (~2,95 – 3,5 eV) [117,119,160,161]. A adição de sódio na matriz do ZnO induz mudanças no perfil de μ PL – a dopagem mostra um aumento na emissão dos defeitos tanto em 10 K quanto em 300 K em relação a emissão do NBE. No entanto, estudos relatados na literatura indicam que, ao investigar as emissões dos defeitos encontrados em nanoestruturas de ZnO:Na, a intensidade dessas emissões diminui devido à presença do dopante [147,162,163]. Os autores atribuem essa diminuição ao suprimento da recombinação entre elétrons-buracos e a efeitos de compensação de carga devido aos defeitos nativos. Os filmes aqui investigados indicam uma maior emissão de defeitos associada às amostras ZN10 e ZN13, em comparação com os outros filmes. Uma emissão no verde (em torno de 2,3 eV) é observada até a concentração de 10% de Na. Por outro lado, a amostra ZN13 apresenta uma forte emissão em torno de 1,85 eV quando

medida em 10 K. Essa mesma emissão é observada no filme de ZnO não dopado, para baixas temperaturas, porém com menor energia ($\sim 1,80$ eV) e menos intensificada. Essa emissão pode ser melhor visualizada na Figura 6.2.2 (a).

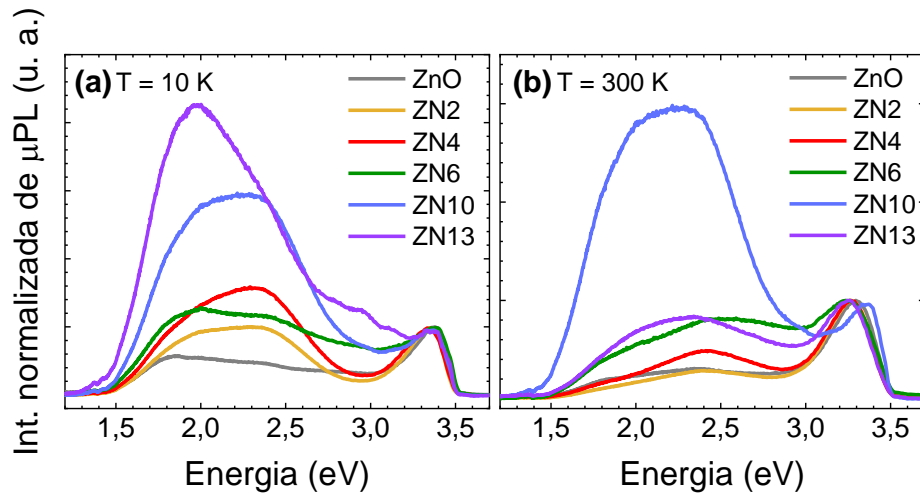


Figura 6.2.1: Espectros de μ PL para as amostras como-crescidas de ZnO e ZnO dopadas com 2, 4, 6, 10 e 13% de Na em temperatura de 10 K (a) e 300 K (b).

A Figura 6.2.2 (a) – (f) apresenta os espectros de μ PL das amostras de ZnO, ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13, respectivamente, para temperaturas de 10 – 300 K. Para analisar as emissões que se sobrepõem e formam as bandas largas, todas as curvas foram deconvoluídas em Gaussianas. O óxido de zinco não dopado e a amostra dopada com 6%Na foram deconvoluídos em seis componentes, devido ao maior alargamento das bandas, enquanto os demais filmes foram ajustados em cinco componentes: três associadas a região do visível (bandas 1, 2, 3) e duas ou três associadas ao NBE (bandas 4, 5 ou 6). Embora todos os espectros tenham sido deconvoluídos, apresentamos aqui apenas os ajustes associados à medida em 300 K – Figura 6.2.2.

A Fig. 6.2.2 (a) mostra que independente da temperatura de medida, a emissão associada ao NBE é predominante no filme de ZnO. Ao introduzir uma baixa concentração de sódio na matriz do óxido, como em ZN2 e ZN4, observa-se emissões semelhantes. A emissão do NBE é mais intensa em temperaturas próximas à ambiente, porém à medida que a temperatura é reduzida, essa emissão passa a competir com as emissões dos defeitos, tornando-se menos intensa. Em dopagens acima de 6% de Na, conforme mostrado nas Figuras 6.2.2 (d) – (f), a emissão dos defeitos torna-se mais pronunciada em relação a emissão do NBE.

Ao analisar a evolução dos espectros de μ PL do filme ZN13 em função da temperatura, nota-se um aumento significativo na intensidade de emissão na região do vermelho/infravermelho (aproximadamente 1,85 eV) – Figura 6.2.2 (f).

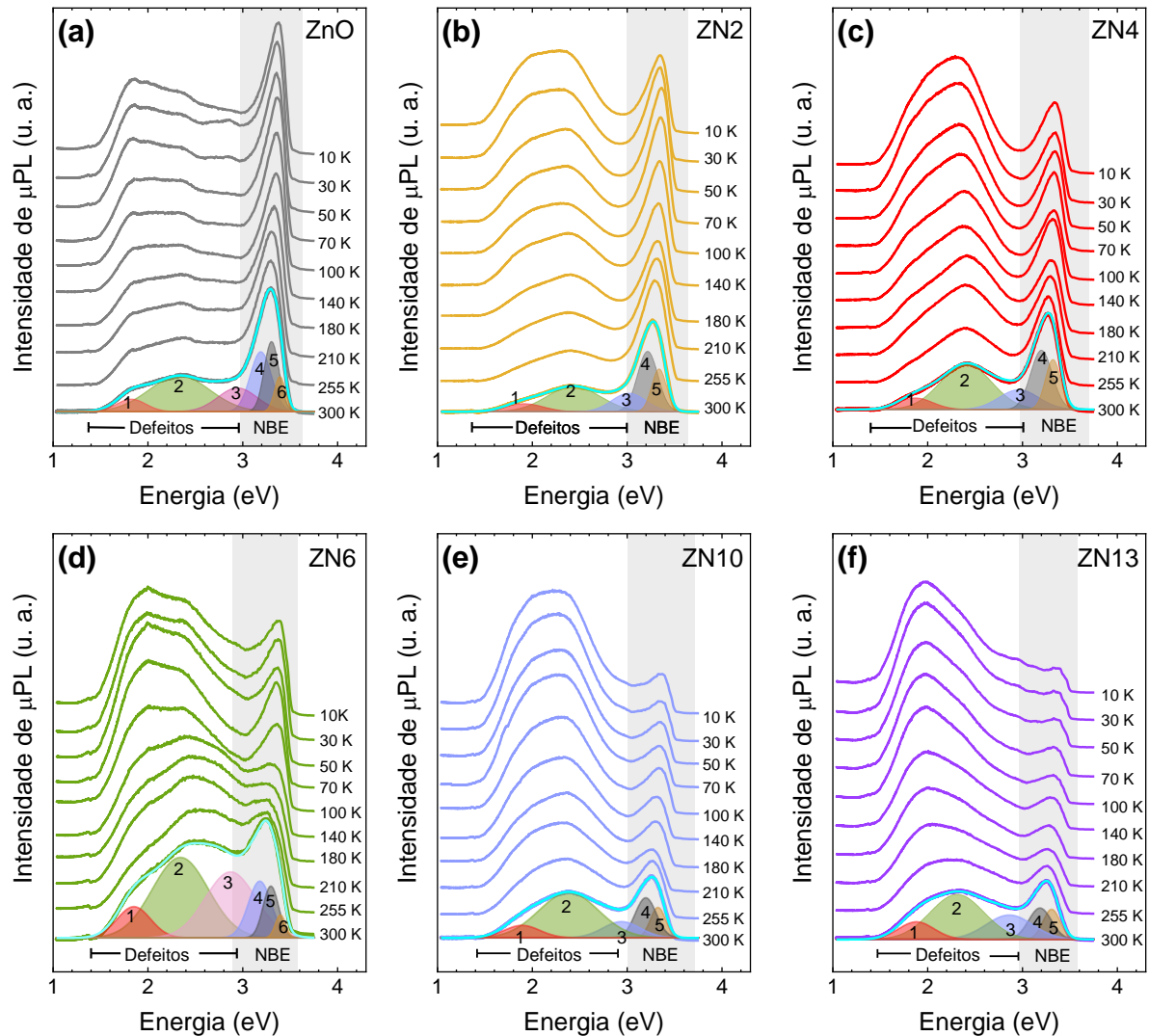


Figura 6.2.2: Espectros de μ PL das amostras de ZnO, ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13 para temperaturas de 10–300 K indicando a região de defeitos (~1,4 – 2,9 eV) e a região do NBE. Todos os espectros foram deconvoluídos em Gaussianas, sendo exibidos aqui apenas aqueles referentes ao espectro em 300 K.

Avaliando a área integrada de cada componente Gaussiana em função de $\frac{1}{k_B T}$, observa-se como a intensidade de cada banda varia com a temperatura. A Figura 6.2.3 (a) – (f) mostra o comportamento da intensidade integrada da μ PL na região do NBE e na região dos defeitos (banda 1, 2 e 3 indicadas na deconvolução mostrada na Fig. 6.2.2) para o ZnO e para os filmes como-crescidos dopados com sódio.

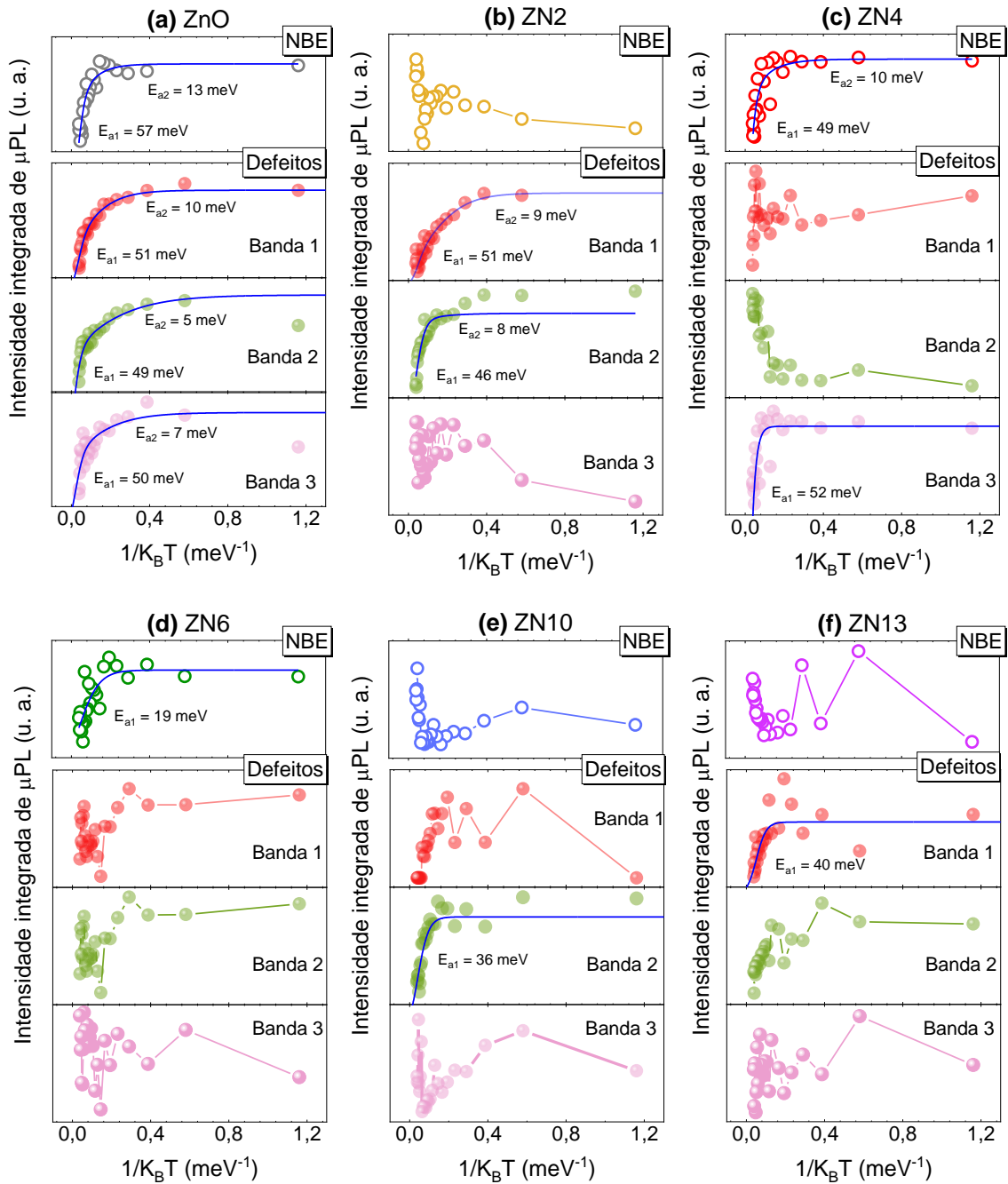


Figura 6.2.3: Intensidade integrada da μPL em função de $1/k_B T$ para as bandas associadas aos defeitos (banda 1, banda 2 e banda 3) e a banda referente a borda de absorção óptica (NBE) do filme de ZnO e das amostras dopadas com sódio: ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13.

A banda atribuída ao NBE e aos defeitos do ZnO (Fig. 6.2.3 (a)) exibem uma diminuição na intensidade integrada à medida que a temperatura aumenta. Esse comportamento pode ser ajustado de acordo com a equação do tipo Arrhenius:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_{a1}/k_B T} + Be^{-E_{a2}/k_B T}} \quad (6.2.1)$$

em que I_0 é a intensidade (em $T = 0$ K), A e B são constantes referentes ao tempo de vida dos portadores, k_B é a constante de Boltzmann ($8,617 \cdot 10^{-5}$ eV/K) e E_{a1} e E_{a2} são as energias de ativação óptica. A banda do NBE exibe duas energias de ativação, 57 ± 3 meV e 13 ± 2 meV, que são atribuídas ao éxciton livre (X_A) e ao éxciton ligado a um doador neutro (D^0X), respectivamente [164,165]. A energia excitônica encontrada para o filme de ZnO está de acordo com o valor esperado de 60 meV. O mesmo comportamento da intensidade em função da temperatura é observado para a banda de defeitos do óxido de zinco. Assim como para o NBE, consideramos um canal duplo, dois níveis de defeitos, e duas energias de ativação foram encontradas para cada uma das componentes deconvoluídas na região dos defeitos. As energias de ativação das bandas 1, 2 e 3 associadas as emissões vermelhas, verde/amarela e azul, respectivamente, são apresentadas na tabela 6.2.1.

A adição de sódio na rede cristalina do ZnO leva a formação de níveis adicionais de defeitos, que por sua vez, interferem na dinâmica da PL. Em baixas concentrações de Na, nota-se uma diminuição de E_a relacionada ao éxciton livre (49 ± 5 meV para ZN4 e 19 ± 3 meV para ZN6), Fig. 6.2.3 (c) e (d), quando possível determiná-lo. Por outro lado, maiores concentrações de Na impactam a emissão na região do NBE, favorecendo a emissão relacionada aos defeitos no visível (Fig. 6.2.3 (b), (e) e (f)). As energias de ativação encontradas para todos os filmes como-crescidos são exibidas na tabela 6.2.1.

Tabela 6.2.1 Energia de ativação referente a banda do NBE e a banda de defeitos dos filmes de ZnO, ZN2, ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13.

Amostras	NBE		Defeitos					
			Banda 1		Banda 2		Banda 3	
	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)	E_{a1} (meV)	E_{a2} (meV)
ZnO	57 ± 3	13 ± 2	51 ± 3	10 ± 1	49 ± 3	5 ± 1	50 ± 6	7 ± 1
ZN2			51 ± 3	9 ± 1	46 ± 3	8 ± 1		
ZN4	49 ± 5	10 ± 3					52 ± 3	
ZN6	19 ± 3							
ZN10					36 ± 2			
ZN13			40 ± 5					

Dois energias de ativação foram identificadas nas emissões vermelha e verde/amarela para a amostra de menor concentração de sódio (ZN2). Por outro lado, a amostra ZN13 exibiu apenas um nível de defeito associado à banda 1 da Fig. 6.2.2. (f). No caso das amostras ZN4 e ZN10, apenas uma energia de ativação foi observada na Fig. 6.2.3 para as bandas azul e verde/amarelo, respectivamente. Essas energias de ativação, associadas aos defeitos,

representam a energia requerida para que um elétron seja liberado de um nível de defeito, podendo ir para estados mais próximos. Contudo, algumas dessas energias coincidem ou, apresentam valores muito próximos, as energias de ativação obtidas a partir das medidas elétricas (ver tabela 6.1.1). Nesse caso, os portadores localizados nos níveis podem contribuir na condução elétrica do material.

Ainda que pouco documentado, há trabalhos que evidenciam a alteração das propriedades de fotoluminescência em amostras de ZnO dopadas com sódio. A emissão na faixa do visível tem sido atribuída a defeitos associados a vacâncias de oxigênio (V_O), zinco intersticial (Zn_i) e oxigênio intersticial (O_i) [30,160,166]. Em estudos envolvendo filmes finos de ZnO:Na produzidos por sol-gel, os autores identificaram uma emissão em torno de 502 nm (2,46 eV), a qual é suprimida pela adição de sódio devido à formação de complexos ($Na_{Zn} - V_O$)⁺⁰ [30,167]. Por outro lado, em pesquisa distinta, é relatado o enfraquecimento da emissão verde, associada a átomos de Na_i , com a dopagem de nanobastões de ZnO [160]. Esse enfraquecimento da emissão é atribuído ao Na_{Zn} que, conseqüentemente, suprime as vacâncias de oxigênio. Contudo, esses resultados diferem dos observados em nosso estudo.

O estudo das propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes de óxido de zinco têm sido objeto de intensa investigação em nosso grupo de pesquisa. Estudos recentes conduzidos por nossos integrantes, por meio de abordagens experimentais, proporcionaram uma visão aprofundada das propriedades dos defeitos presentes em ZnO, obtidos por meio da técnica de spray pirólise. Além disso, em uma colaboração conjunta com pesquisadores teóricos do Departamento de Física da UFSCar, foi realizada uma abordagem teórica através de cálculos de DFT (*density functional theory*) relacionados às medidas de fotoluminescência de ZnO como-crescido e tratado termicamente. Esse trabalho é apresentado na referência [168]. Os cálculos demonstram que a emissão de energia dentro da faixa do vermelho/infravermelho (~1,8 eV) está associada a vacâncias de zinco (V_{Zn}), enquanto a emissão em torno de 2,2 ou 2,3 eV (emissão amarela/verde) é atribuída a oxigênios intersticiais carregados (O_i) e complexos relacionados a vacâncias (V_{Zn} ou V_O). De acordo com esses resultados, pode-se inferir que a adição de sódio está induzindo a formação de uma maior concentração de defeitos na mesma região, uma vez que intensifica a emissão amarela/verde das amostras como-crescidas. Isso é evidenciado pelo fato de que a emissão em ~2,3 eV é acentuada na presença do dopante (Fig. 6.2.1 e Fig. 6.2.2).

Com o objetivo de investigar o impacto do tratamento térmico dos filmes nas emissões de μ PL, selecionamos mais uma vez a amostra de melhor qualidade cristalina, ZN10, para realizar as medições de fotoluminescência. Na Figura 6.2.4 é apresentado os espectros de μ PL

em temperatura de 10 K e 300 K do filme de ZN10 como-crescido e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂.

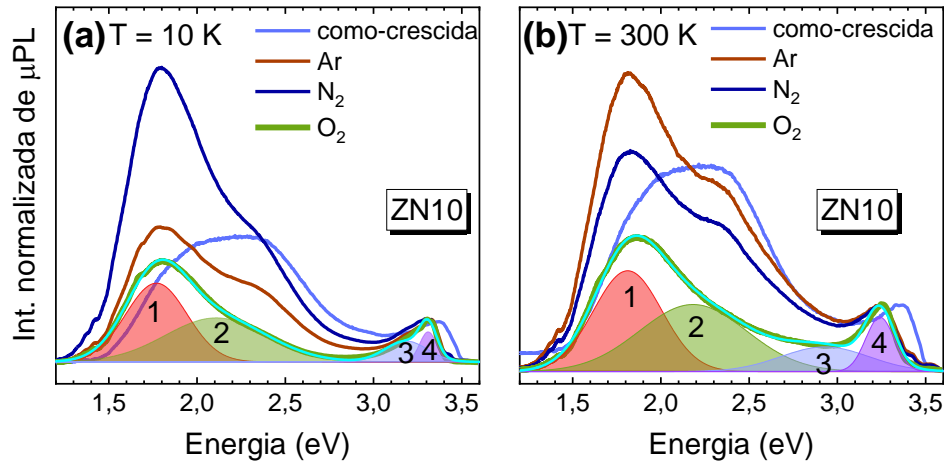


Figura 6.2.4: Espectros de μPL do filme ZN10 como-crescido e tratado termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂: (a) em 10 K e (b) em 300 K.

Observa-se que tratamento térmico causa um desvio para menores energias (*redshift*) do pico associado ao NBE e acentua a emissão no vermelho/infravermelho, reduzindo a emissão em torno do amarelo/verde. Diferentemente dos filmes como-crescidos, as emissões apresentadas na Figura 6.2.4 (ZN10 tratado termicamente) foram deconvoluídas em quatro componentes Gaussianas: duas associadas a região dos defeitos (bandas 1 e 2) e duas componentes associadas ao NBE (bandas 3 e 4). A área integrada de cada uma dessas componente em função de $\frac{1}{k_B T}$, é apresentada na Figura 6.2.5.

As atmosferas de Ar e N₂ durante o tratamento térmico influenciam na emissão associada a região do NBE. Por outro lado, quando tratado em atmosfera oxidante, a intensidade dessa emissão diminui com o aumento da temperatura podendo ser ajustado conforme a equação (6.2.1). Esse mesmo comportamento foi observado para as emissões referentes aos defeitos (banda 1 e 2) independentemente da atmosfera utilizada durante o tratamento térmico. As emissões relacionadas a banda 1 (~1,75 eV) e a banda 2 (~2,2 eV) exibiram duas energias de ativação para os filmes ZN10-Ar e ZN10-N₂. Por outro lado, o filme tratado em atmosfera de O₂ apresentou apenas uma única energia de ativação associada à emissão amarela/verde, sendo essa semelhante ao filme sem tratamento térmico (~36 meV).

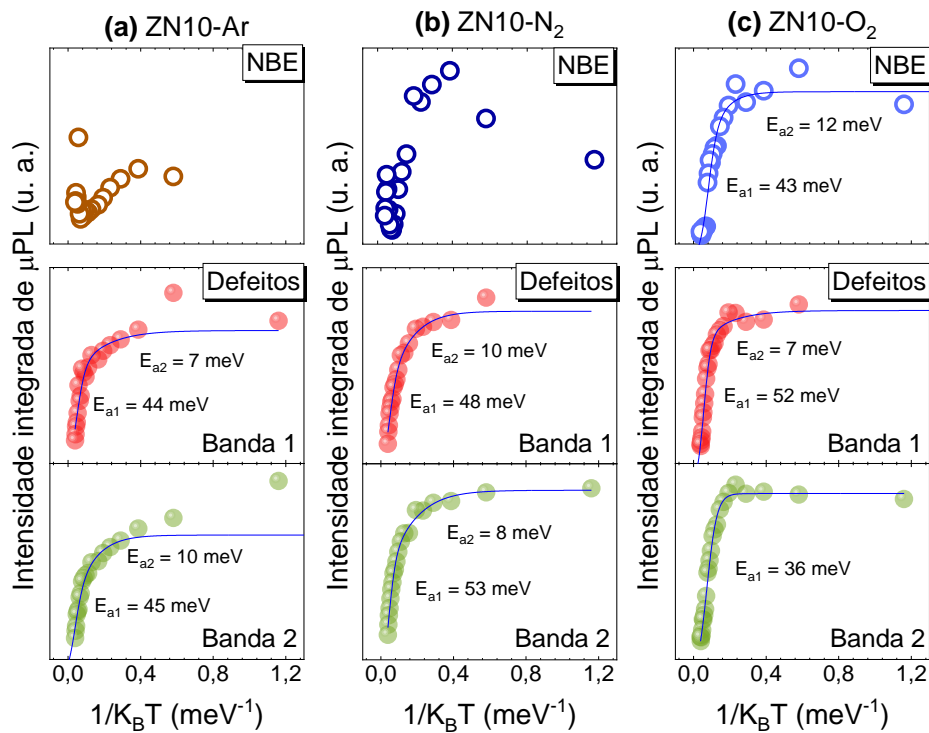


Figura 6.2.5. Intensidade integrada de μPL em função de $1/k_{\text{B}}T$ para as bandas associadas aos defeitos (banda 1 e banda 2) e a banda referente a borda de absorção óptica (NBE) da amostra ZN10 tratada termicamente em atmosfera de: (a) argônio – ZN10-Ar, (b) nitrogênio – ZN10-N₂ e (c) oxigênio – ZN10-O₂.

A tabela 6.2.2 apresenta os valores de energia de ativação associados aos filmes ZN10 tratados termicamente. Níveis rasos de energia (E_{a2}) são observados para todos os filmes com valores aproximados, indicando que a atmosfera de tratamento térmico não influencia diretamente nesses níveis. Contudo, as amostras tratadas em atmosfera inerte e redutora exibem maiores valores de E_{a1} , associadas à banda 2, em relação ao ZN10-O₂. Comparando esses resultados com o da amostra ZN10 como-crescida e com o estudo teórico do ZnO [168], conclui-se que o tratamento térmico atenua a emissão em torno de 2,2 – 2,3 eV – atribuída aos sítios de O_i carregado e de complexos de vacâncias. Por outro lado, a emissão no vermelho/infravermelho referente aos defeitos associados às V_{zn}, é amplificada com uma maior intensidade para o filme tratado em atmosfera de nitrogênio (em 10 K).

Tabela 6.2.2 Energia de ativação referente a banda do NBE e a banda de defeitos dos filmes ZN10-Ar, ZN10-N₂ e ZN10-O₂.

Amostras	NBE		Defeitos			
			Banda 1		Banda 2	
	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)	E _{a1} (meV)	E _{a2} (meV)
ZN10-Ar			44 ± 3	7 ± 2	45 ± 2	10 ± 1
ZN10-N ₂			48 ± 2	10 ± 1	53 ± 1	8 ± 1
ZN10-O ₂	43 ± 2	12 ± 2	52 ± 1	7 ± 1	36 ± 1	

6.3 Fotocondutividade dos Filmes de ZnO:Na

6.3.1 A Influência do Sódio na Fotocondutividade do ZnO

Para estudar a influência do dopante nos efeitos fotocondutivos dos filmes de ZnO, monitorou-se a corrente elétrica – mantendo-se uma tensão DC de 5 V ao longo dos experimentos – em condições de temperatura ambiente e atmosfera livre. A excitação óptica foi através do laser UV (325 nm) de intensidade de 0,63 W/cm². Os contatos elétricos de duas pontas foram preparados com tinta prata e fios de cobre, separados por 2 mm, como ilustrados na representação esquemática da Figura 6.3.1 (a). As curvas de corrente-tensão (I–V) dos filmes como-crescidos são exibidas na Figura 6.3.1 (b) e mostram que todos os filmes possuem comportamento ôhmico na faixa de tensão selecionada para as medidas de PC. O ZnO, o ZN10 e o ZN13 são as amostras de maior resistência elétrica.

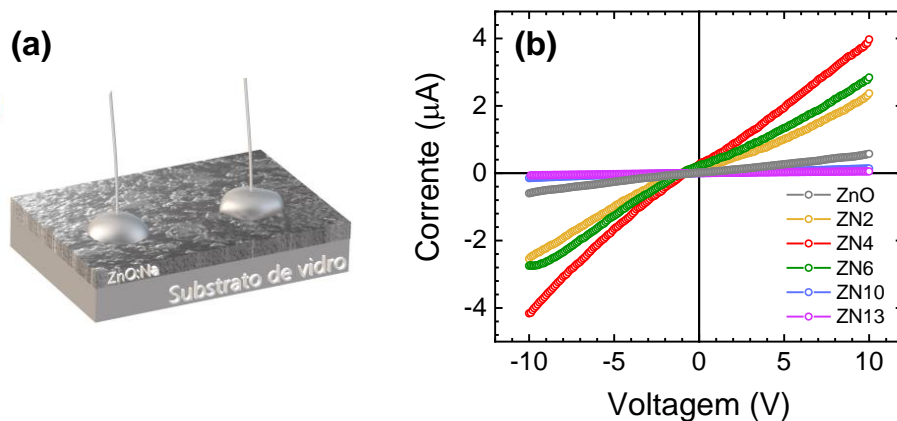


Figura 6.3.1 (a) Representação esquemática do filme de ZnO:Na crescendo em substrato de vidro com contatos elétricos de tinta prata e fios de cobre. (b) Curvas de corrente-tensão (I–V) dos filmes como-crescidos de ZnO e ZnO:Na com diferentes concentrações de dopante.

As medições de PC foram realizadas conforme descrito no capítulo 2. A Figura 6.3.2 (a) mostra uma representação do filme exposto a iluminação UV. Durante a incidência de luz com $E_{exc} > E_g$, os elétrons na banda de valência são promovidos para a BC gerando buracos na BV. Esses portadores fotogerados desempenham um papel importante na condução do material, resultando em uma notável modificação na corrente elétrica medida. As curvas de fotorresposta apresentadas na Figura 6.3.2 (b) mostram como a condutividade do filme de ZnO e ZnO dopado com sódio nas concentrações de 2, 4 e 6% se comportam na presença de luz.

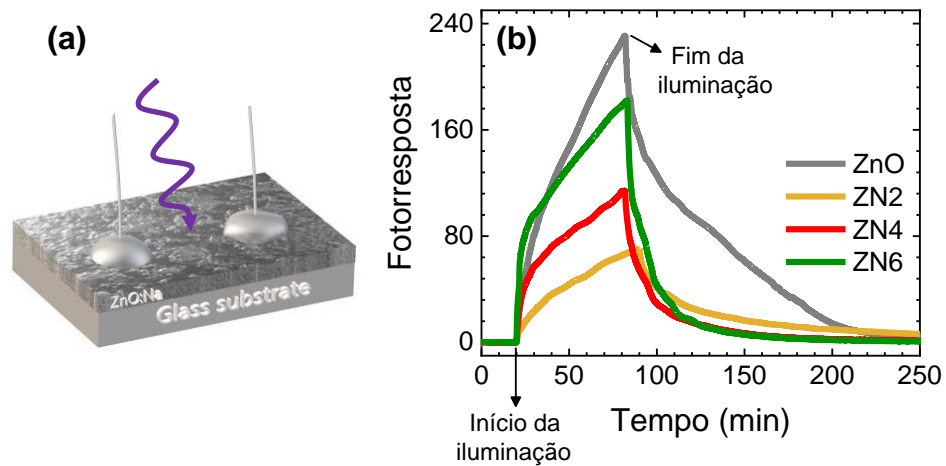


Figura 6.3.2 (a) Representação esquemática do filme de ZnO:Na quando exposto a uma fonte de luz UV. (b) Fotorresposta em função do tempo do filme ZnO e dos filmes de ZnO:Na nas concentrações de 2, 4 e 6%.

Durante a iluminação, o aumento na corrente elétrica dos filmes indica uma fotocondutividade positiva. A amostra de ZnO apresenta a maior resposta à luz quando comparada aos filmes ZN2, ZN4 e ZN6, o que sugere que a adição de sódio até 6% resulta na diminuição da fotocondução do material. A menor PR é observada para o filme com menor concentração de sódio (ZN2). Podemos observar que no intervalo que a iluminação é mantida, os filmes não exibem saturação, ou seja, a taxa de geração (θ) e recombinação (R_0) de portadores não atingem um equilíbrio, resultando na ausência de um perfil estável (platô). Quando a fonte de luz é desligada, a corrente elétrica tende a retornar ao seu valor de linha base, porém esse retorno não é imediato. A Figura 6.3.2 (b) mostra que, após a iluminação ser desligada, a curva apresenta um comportamento de decaimento exponencial de forma mais lenta para o filme sem dopante. A demora em voltar ao estado inicial (I_D) é atribuída aos níveis de defeitos estruturais que atuam como armadilhas de portadores fotocriados. Caso os portadores presos apresentem uma menor probabilidade de recombinação, um atraso ou impedimento completo de se recombinar – fotocondutividade persistente (PPC) – é observado. Estudos teóricos mostram que esse atraso no retorno à linha de base ou mesmo comportamento persistente de fotocondutividade está associado a níveis profundos de defeitos localizados no *bandgap* [79,80].

A Figura 6.3.3 ilustra a fotocondutividade dos filmes de com maiores concentrações de sódio na matriz do ZnO. O aumento do dopante na rede cristalina, leva ao aumento nas fotorrespostas quando comparadas com os filmes de menores concentração de Na. Diferentemente das curvas de PR mostradas na Figura 6.3.2, a amostra ZN10 (Fig. 6.3.3 (a)) exibe uma região de platô quando opticamente excitado, sugerindo a estabilidade do sistema (θ

= R_0) durante o período experimental. Por outro lado, a amostra ZN13, Fig. 6.3.3 (b), não apresenta saturação durante o tempo que o laser é mantido ligado (I_{on}) – resultando em um perfil de PR semelhante ao ZnO, ZN2, ZN4 e ZN6.

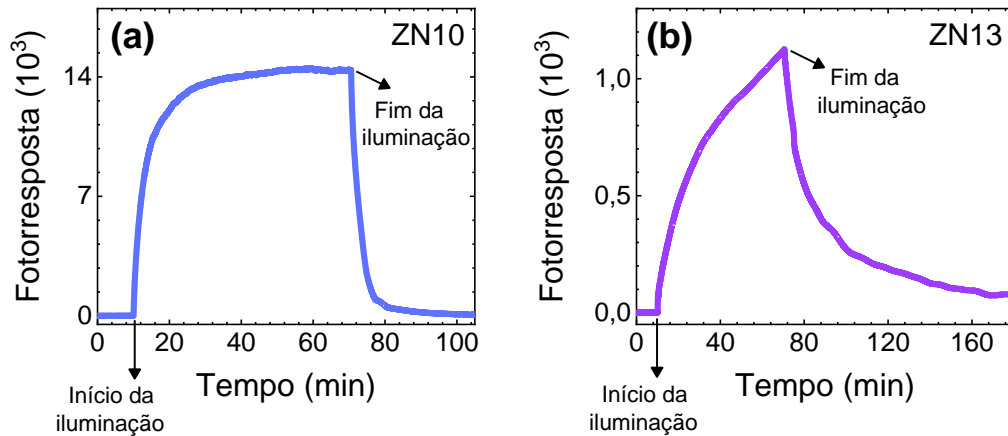


Figura 6.3.3 Fotorrespostas dos filmes como-crescidos de ZnO dopado com sódio: (a) ZN10 e (b) ZN13. Assim como a amostra de ZnO e dos filmes dopados com 2, 4 e 6%Na, ZN10 e ZN13 exibem fotocondutividade positiva.

Ao interromper a iluminação, o filme ZN10 retorna à linha de base de forma mais rápida em comparação com os outros filmes, enquanto o ZN13 demonstra uma persistência em voltar ao seu estado inicial. Para avaliar a resposta dos dispositivos na presença e ausência de iluminação, os tempos de subida – luz *on* – e os tempos de descida – luz *off* – foram determinados através dos ajustes exponenciais¹⁸ apresentados nas equações (6.3.1) e (6.3.2) [169,170]:

$$I_{on} = I_D + \sum_{n=1}^2 I_n (1 - e^{-\frac{t}{\tau_n}}) \quad (6.3.1)$$

$$I_{off} = I_D + \sum_{n=1}^2 I_n (e^{-\frac{t}{\tau_n}}) \quad (6.3.2)$$

em que I_D é a corrente de escuro, I_n é a constante relacionada a amplitude da corrente elétrica e τ_n é a constante de tempo associada aos diferentes mecanismos de recombinação que são induzidos devido ao aprisionamento de portadores em diferentes níveis [37]. Todas as curvas de fotorresposta obtidas foram ajustadas usando duas exponenciais: uma indicando um

¹⁸ Diferentemente do estudo feito nos filmes de Co_3O_4 , os ajustes exponenciais empregados neste capítulo devem-se ao fato das curvas não exibirem saturação quando o filme é excitado opticamente.

mecanismo rápido (τ_1) e a outra representando um processo lento (τ_2). Para simplificar a discussão, vamos considerar os tempos de subida (rápido e lento) como tempo de resposta (τ_{resp}) e os tempos de descida (rápido e lento) como tempo de recuperação (τ_{rec}). Os valores encontrados nos ajustes são apresentados na tabela 6.3.1 a seguir.

Analisando os tempos associados aos mecanismos de recombinação mais rápidos, τ_1 , tanto durante a subida quanto na descida, observa-se que a amostra ZN10 é a que exhibe menores tempos. Por outro lado, ao considerar os mecanismos mais longos (τ_2), alterações significativas são evidenciadas na subida e na descida das curvas. Os filmes de ZnO, ZN2, ZN4 e ZN6 exibem tempos de resposta na faixa de centenas de minutos, enquanto as amostras ZN10 e ZN13, de maiores concentrações de sódio, demonstram respostas mais favoráveis à luz (ordem de dezenas de minutos). Quando a iluminação é desligada, o filme de ZnO revela um tempo de recuperação (τ_2) prolongado, evidenciando um perfil semelhante à fotocondutividade persistente.

Tabela 6.3.1. Corrente de escuro (I_D) das amostras, tempos de subida (τ_{resp}) e tempo de descida (τ_{rec}) encontrados através do ajuste das equações (6.3.1) e (6.3.2) para os filmes como-crescidos de ZnO e ZnO:Na.

Amostras	I_D (A)	τ_{resp} (min)		τ_{rec} (min)	
		τ_1 ($\pm 0,01$)	τ_2 ($\pm 0,1$)	τ_1 ($\pm 0,02$)	τ_2 ($\pm 0,1$)
ZnO	$1,4 \cdot 10^{-6}$	5,30	216,0	4,50	146,5
ZN2	$7,5 \cdot 10^{-7}$	5,65	118,0	12,00	90,3
ZN4	$4,5 \cdot 10^{-7}$	3,30	236,5	8,00	40,0
ZN6	$1,0 \cdot 10^{-6}$	2,55	279,0	3,00	18,5
ZN10	$4,5 \cdot 10^{-9}$	1,90	10,0	2,50	17,5
ZN13	$2,0 \cdot 10^{-8}$	2,50	27,0	5,30	37,0

A adição de impurezas é uma alternativa potencial para obtenção de fotodetectores mais rápidos. Zeng *et al.* [39] mostraram que epicamadas de ZnO dopadas com nitrogênio preparadas por deposição de vapor químico de precursores organometálicos (MOCVD) exibem fotocondutividade mais rápida quando comparadas com o óxido não dopado. No entanto, a fotocondutividade não exibiu saturação quando a luz era mantida ligada e no intervalo em que o experimento foi analisado, cerca de 450 s, o filme ainda se mostrou persistente. Resultados semelhantes de PPC também foram observados tanto no estudo teórico proposto por Zhang *et al.* [171], quanto no experimento conduzido por Polyakov *et al.* [172], que investigou o comportamento fotocondutivo em filmes de ZnO:N obtidos através de epitaxia por feixe molecular (MBE). Nesse último caso, os autores observaram tempos de mais de duas horas de relaxação dos portadores após fotoexcitados com LED UV – tal medida foi conduzida a 85 K.

Ao contrário do ZnO não dopado, que possui um tempo de recuperação superior a mais de duas horas, a presença de sódio nas amostras dopadas leva ao aumento da probabilidade de recombinação entre os portadores foto gerados. Uma redução significativa é notada para os filmes ZN4, ZN6, ZN10 e ZN13, sendo o menor tempo identificado para ZN10 (consulte a tabela 6.3.1). Os níveis de defeitos induzidos pelo sódio, e que levam a efeitos de compensação de carga, podem também facilitar o processo de recombinação desses portadores quando opticamente excitados. Portanto, a amostra ZN10, caracterizada por sua qualidade cristalina superior, evidencia que os efeitos instigados pela excitação óptica promovem um aumento na PR, bem como a melhoria dos tempos de resposta e recuperação. Com o objetivo de otimizar o desempenho do dispositivo, investigamos os filmes de ZN10, após tratamento térmico em diferentes atmosferas.

6.3.2 A Influência das Atmosferas de Tratamento Térmico na Fotocondutividade dos Filmes de ZnO:Na

A Figura 6.3.4 (a) mostra as curvas corrente-tensão (I–V) do filme ZN10 tanto como-crescido quanto após o tratamento térmico. Observa-se novamente o comportamento ôhmico na região selecionada para as medições de PC (5 V). O tratamento térmico dos filmes resultou em um aumento da resistência elétrica, sendo a maior resistência observada para a amostra tratada termicamente em atmosfera oxidante – Figura 6.3.4 (b).

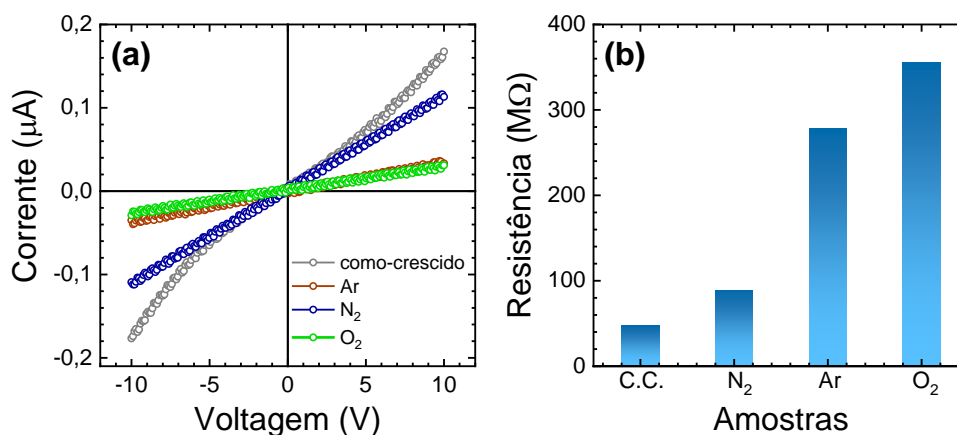


Figura 6.3.4 (a) Curvas de corrente-tensão (I–V) do filme ZN10 como-crescidos e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂. (b) Resistência elétrica dos filmes antes e após o tratamento térmico.

A Figura 6.3.5 (a) – (c) apresenta as curvas de fotorresposta dos filmes ZN10 tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂, respectivamente. Vale ressaltar que as medidas de

PC foram realizadas em atmosfera livre e em temperatura ambiente. Independentemente da atmosfera empregada no tratamento térmico, uma fotocondutividade positiva ainda é observada. No entanto, a fotorresposta é reduzida, em uma ordem de grandeza, em comparação com a amostra ZN10 como-crescida. Isso se deve à mudança na corrente de escuro dos filmes tratados termicamente (ver tabela 6.3.2).

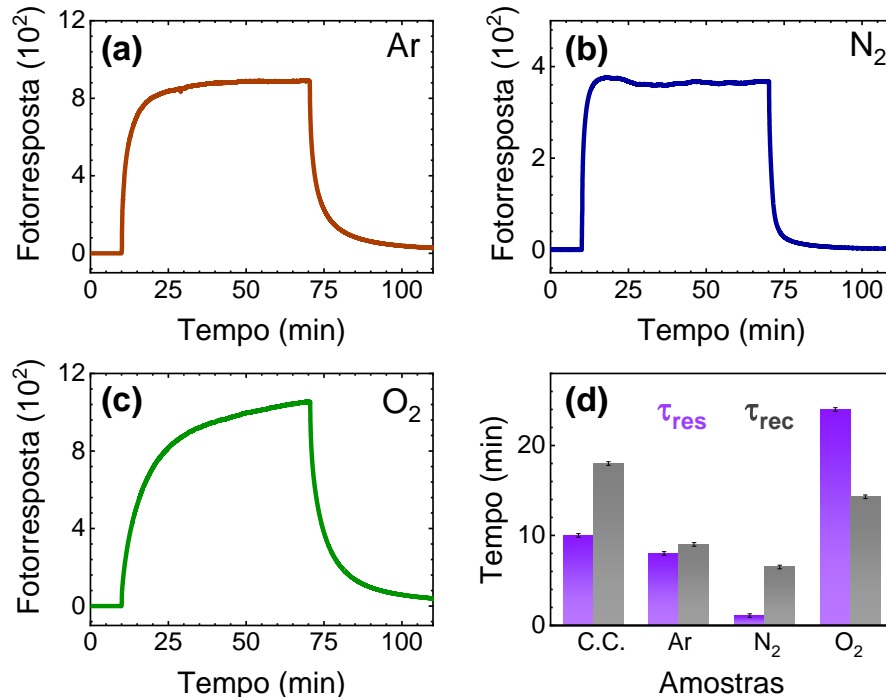


Figura 6.3.5 Fotorrespostas dos filmes ZN10 tratados termicamente em atmosfera de (a) Ar, (b) N₂ e (c) O₂. Os tempos de resposta e recuperação associados aos processos mais longos τ_2 são exibidos em (d).

A maior PR foi identificada para ZN10 termicamente tratado em atmosfera inerte e oxidante (Fig. 6.3.5 (a) e (c), respectivamente). Contudo, o tratamento térmico em O₂ leva a inibição da saturação da PR, evidenciada pela ausência de um platô no tempo medido, enquanto ZN10-N₂ e ZN10-Ar demonstraram saturação quando a amostra era iluminada. Os tempos de resposta e recuperação foram determinados através dos ajustes exponenciais apresentados nas equações (6.3.1) e (6.3.2) e são mostrados na tabela 6.3.2.

Apesar da diminuição na fotorresposta, os filmes tratados termicamente exibem menores tempos de resposta e recuperação em relação do ZN10 como-crescido. ZN10-N₂ e ZN10-Ar são as amostras que apresentam menores τ_{resp} e τ_{rec} em comparação aos demais. Ao ser tratado termicamente em atmosfera de nitrogênio, o filme mostra processos de recombinação rápidos (τ_1) na ordem de dezenas de segundos e mecanismos de recombinação

longos (τ_2) na ordem de minutos. Diferentemente, os maiores tempos de resposta e recuperação são observados para a amostra tratada termicamente em atmosfera oxidante.

Tabela 6.3.2 Corrente de escuro das amostras e os tempos de subida (τ_{resp}) e descida (τ_{rec}) do filme de ZN10 como-crescido e tratados termicamente em atmosfera de Ar, N₂ e O₂.

ZN10	I_D (A)	Tempo de Resposta		Tempo de Recuperação	
		τ_1 (min) $\pm 0,02$	τ_2 (min) $\pm 0,2$	τ_1 (min) $\pm 0,01$	τ_2 (min) $\pm 0,2$
como-crescido	$4,5 \cdot 10^{-9}$	1,90	10,0	2,50	17,5
Ar	$1,7 \cdot 10^{-8}$	1,10	8,0	1,10	8,9
N ₂	$5,0 \cdot 10^{-8}$	0,35	1,1	0,80	6,7
O ₂	$1,5 \cdot 10^{-8}$	4,35	24,0	2,30	14,3

Os resultados encontrados mostram que as mudanças observadas nas medições de fotocondutividade estão diretamente associadas às atmosferas utilizadas durante o processo de tratamento térmico. O tratamento térmico em atmosfera de N₂ indica que a recombinação dos portadores em excesso ocorre de forma mais rápida quando a luz é removida, o que pode ser atribuído a uma possível diminuição na densidade de armadilhas localizadas no *bandgap* – podendo ser associadas ao dopante (Na) ou defeitos intrínsecos do ZnO. Uma vez que a densidade é reduzida, os portadores fotogerados não são mais capturados pelos níveis de defeito, como ocorria antes do tratamento térmico, levando a menores tempos de recuperação. Portanto, o tratamento térmico em uma atmosfera redutora de nitrogênio é uma estratégia potencial para aumentar a eficiência de dispositivos fotoassistidos preparados por ZnO:Na. Além disso, como visto nas medidas Hall, a amostra de ZN10 recozida em N₂ mostrou que a condutividade do óxido semiconductor ainda permanece do *tipo-p* à temperatura ambiente e com densidade de portadores majoritários com ordem de grandeza semelhante à do ZnO não dopado.

Considerações

A inserção do sódio na estrutura cristalina do ZnO induz mudanças na condutividade do óxido semiconductor, alterando do *tipo-n* para o *tipo-p* em determinadas regiões de temperatura. Contudo, efeitos de compensação de carga mostram que a densidade de portadores majoritária é afetada devido a adição da impureza na matriz do óxido. Com base nas emissões ópticas observadas nas medidas de μ PL, nota-se uma correlação entre a adição do dopante com o aumento da emissão de defeitos, sendo a emissão amarela/verde a mais pronunciada. Essa emissão, atribuída a O_i carregados e complexos de vacâncias (V_O e V_{Zn}), sugere que os níveis criados pelo Na são responsáveis por capturar elétrons de níveis inerentes do ZnO e,

consequentemente, ocasionar na condutividade do *tipo-p* e na diminuição da densidade de portadores. Da análise de XPS, vimos para os filmes de maiores concentrações de sódio, exibiram maiores concentrações de vacâncias de oxigênio em suas superfícies, sendo esse valor dobrado para a amostra ZN10 em relação ao ZnO. Considerando as condições ótimas para a concentração de 10% de Na, ZN10 apresentou melhor PR e menores tempos de resposta e recuperação, apesar de sua baixa densidade de portadores atribuídos aos efeitos de compensação de carga. O tratamento térmico em atmosfera de nitrogênio sugere que as densidades de defeitos presentes no ZN10 são reduzidas, aumentando assim a probabilidade de recombinação dos portadores fotogerados (menor τ_{rec}). Além disso, esse mesmo filme mostrou uma melhoria de três ordens de magnitude na densidade dos portadores e exibiu uma condutividade do *tipo-p* na janela 280 K – 300 K.

Capítulo 7

7 Efeito de Memória Resistiva em Filme de ZnO:Na

Neste capítulo são apresentados os resultados e discussões referentes ao efeito de memória resistiva em filme de ZnO dopado com sódio crescido pela técnica de spray pirólise. O crescimento do filme é apresentado no capítulo 2 e as caracterizações estruturais, morfológicas, ópticas e elétricas foram discutidas ao longo dos capítulos 3, 4 e 6. Ao analisar as curvas I–V da amostra como-crescida de ZnO dopada nominalmente com 10%Na (ZN10), observa-se um comportamento não-linear entre corrente e tensão elétrica e que é variável ao longo do tempo. Para compreender o comportamento de memória resistiva dessa amostra, foram realizadas medidas de I–V sob estímulos periódicos.

7.1 Histerese de corrente-tensão

As medidas cíclicas de corrente–tensão foram realizadas em um *source meter Keysight B2901A*, enquanto a amostra era situada em um criostato fechado *Linkam Scientific HFS600E*. Os contatos elétricos foram feitos com tinta prata e duas sondas posicionais de tungstênio localizadas no *Linkam*. A princípio, as medidas foram realizadas em temperatura e atmosfera ambiente. Nossa investigação consiste em estudar o comportamento resistivo do filme ao longo de uma varredura cíclica de I–V adotando um pulso triangular de tensão, conforme indicado na Figura 7.1.1.

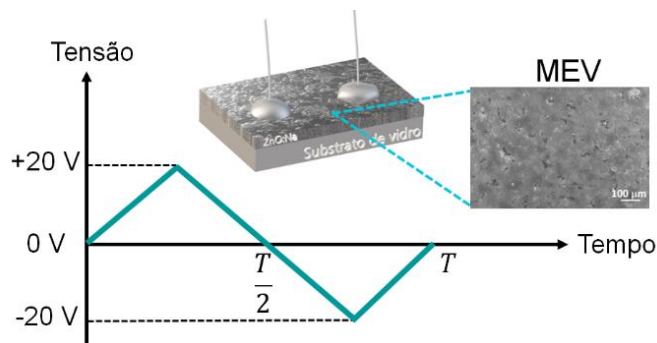


Figura 7.1.1 Representação da medida de pulsos triangulares de tensão adotada nesta pesquisa. Em que T indica o período de varredura de corrente-tensão. O inset mostra uma representação da amostra de ZN10 crescida em substrato de vidro com um zoom destacando a superfície do filme. (FONTE: Elaborada pelo autor).

O *inset* mostra uma representação da amostra de ZN10 crescida em substrato de vidro, com uma ampliação indicando a morfologia da superfície. Além disso, uma investigação sobre a influência da atmosfera no efeito de memória resistiva também foi conduzida em condições atmosféricas de vácuo, oxigênio (O₂), dióxido de carbono (CO₂), atmosfera seca (ar sintético) e atmosfera saturada em água.

7.2 Medidas de I–V cíclicas em Atmosfera Ambiente

Diferentemente de um resistor convencional, que exibe um comportamento linear e constante ao longo do tempo, o filme de ZnO dopado com sódio, ZN10 como-crescido, revela uma dinâmica distinta. Nele, é possível observar uma não linearidade na relação entre corrente e tensão, a qual é também sujeita a variações temporais. Esse resultado destaca o comportamento *memristivo* da amostra dopada com 10% de sódio. A análise apresentada a seguir foi realizada em um filme que possui contatos laterais na superfície, ou planares, (conforme ilustração na Fig. 7.1.1) com uma separação de 1 mm entre eles. Efeitos de memória resistiva através de contatos laterais também foram documentados, tanto teoricamente quanto experimentalmente, em filmes finos de ZnO crescidos por spray pirólise [173].

A Figura 7.2.1 (a) – (c) mostra o comportamento I–V para uma varredura completa de período igual a 1 min. Definimos o período como: $V_o = 0\text{ V} \rightarrow V_{m\acute{a}x} = +20\text{ V} \rightarrow V_{min} = -20\text{ V} \rightarrow V = 0\text{ V}$. Quando o sistema é perturbado por um estímulo elétrico (V), os portadores presentes no material, fora de equilíbrio, passam a ser gerados (ou aprisionados) para estados condutores [88] e uma curva I–V é medida. O perfil observado na Figura 7.2.1 (a) exibe um comportamento de um *memristor* do tipo II com caráter simétrico – as curvas se “tocam” na origem (0 V), mas não se cruzam. Ao repetir o processo experimental, um novo perfil de corrente-tensão é caracterizado – novo ciclo. A Figura 7.2.1 (b) mostra um cruzamento na origem, porém um novo cruzamento é identificado em cerca de 11,0 V – denotando múltiplos cruzamentos. No 3º ciclo de medição, Fig. 7.2.1 (c), a curva encontrada assemelha-se a um *memristor* do tipo I (assimétrico) – com um cruzamento em 0 V. Os diferentes comportamentos apresentados indicam a não estabilidade no sistema nessas três medições. Portanto, para assegurar a precisão dos resultados, as medidas são repetidas n vezes para um mesmo período de varredura. O procedimento é feito até que as curvas I–V se tornem reproduzíveis, garantindo assim a estabilidade/saturação das medidas. A Figura 7.2.1 (d) mostra as curvas obtidas após 20 repetições (ciclos) de 1 min cada. Para facilitar a visualização da reprodutibilidade dos resultados, a Figura 7.2.1 (e) apresenta os últimos quatro ciclos medidos certificando a

saturação do sistema. Em Fig. 7.2.1 (f) é exibido o último ciclo medido, em que as setas indicam o sentido de cada *loop*. Após a estabilidade, pode-se concluir que, em um período de varredura de 1 min, o filme mostra um comportamento *memristivo* do tipo I.

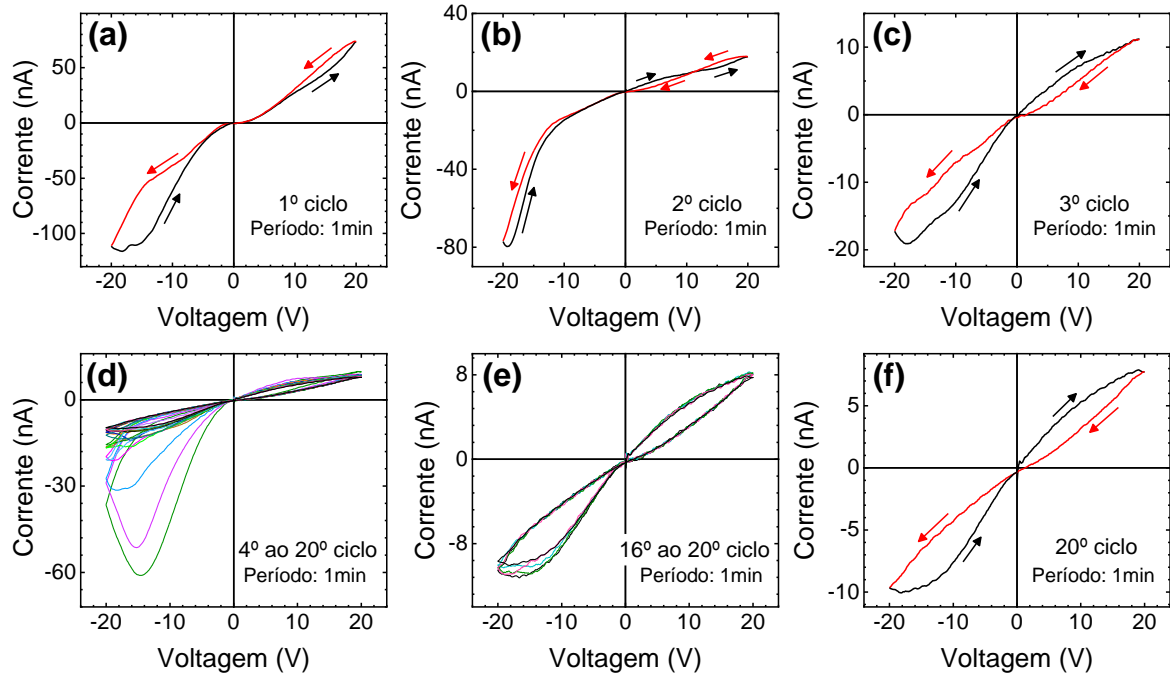


Figura 7.2.1 Varreduras I–V realizadas em período de 1 min (a) indica o primeiro ciclo, (b) a segunda medida, (c) a terceira medida, (d) ciclos até alcançar a estabilidade – 4° ao 20° ciclo, (e) curvas já estabilizadas – 16° ao 20° ciclo e (f) curva saturada no 20° ciclo – memristor do tipo I.

Como visto na seção 1.4, a área da histerese indica a assinatura do efeito de memória resistiva de um dispositivo: quanto maior a área do *loop*, maior será a memória resistiva. Embora a área interna do *loop* apresente unidade de potência, Biolek *et al.* [89], em seu estudo teórico, demonstram que a área da histerese está diretamente associada à memristância dependente de carga ($R_M(q)$), e não a efeitos energéticos. Sintonizar os períodos de varredura I–V é uma estratégia para alcançar uma área máxima. Trabalhos experimentais e teóricos demonstram a existência da correlação entre esses dois parâmetros: período e área da histerese. Isso aponta que, independentemente do tipo de memristor (I ou II), a área da histerese colapsa (fecha) quando as medidas são conduzidas em condições de altas ou baixas frequências [88,174]. Como um exemplo, no estudo de Paiva *et al.* [173], observou-se uma resposta *memristiva* ótima para o filme de ZnO ao realizar varreduras em diferentes períodos. Os autores encontraram um período ótimo de 120 min em varreduras I–V, isto é, a maior área da histerese foi identificada nesse período de 120 min, caracterizando o maior efeito de memória resistiva

do filme de óxido de zinco crescido por spray pirólise. Com base nesses resultados, realizamos diversas varreduras de I–V cíclicas em diferentes períodos como é apresentado na Figura 7.2.2.

A Figura 7.2.2 (a) – (i) apresenta as varreduras de corrente-tensão realizadas em atmosfera ambiente do filme ZnO dopado com Na (ZN10). Todos os resultados apresentados a seguir são de curvas já estabilizadas (saturadas) e o número de ciclos necessários para atingir essa estabilidade.

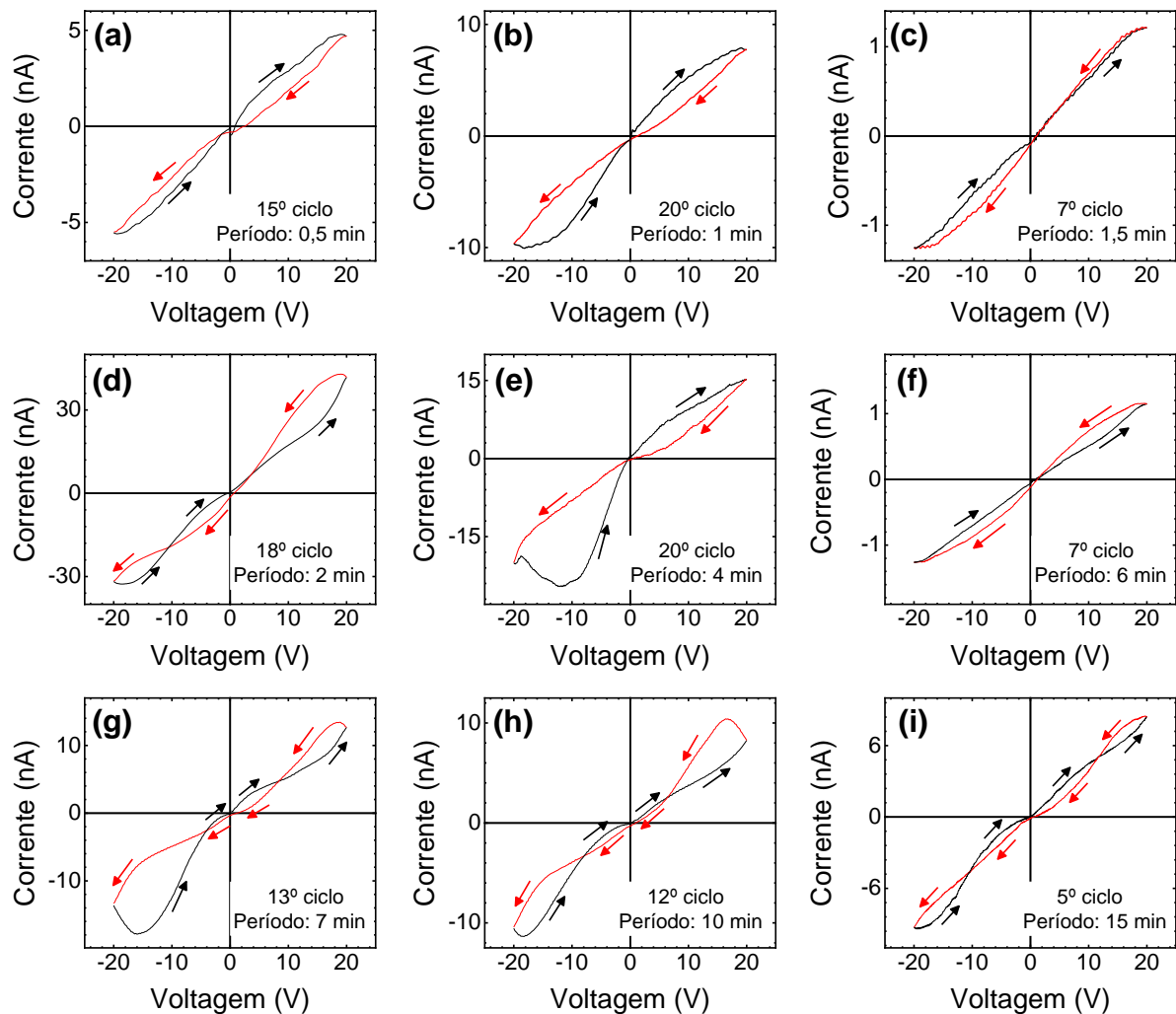


Figura 7.2.2 Loops de corrente-tensão estabilizados nos períodos de (a) 0,5 min, (b) 1 min, (c) 1,5 min, (d) 2 min, (e) 4 min, (f) 6 min, (g) 7 min, (h) 10 min e (i) 15 min.

Esse conjunto de resultados mostra que a sintonização dos períodos modifica o perfil das curvas. Além do comportamento *memristivo* do tipo I, como observado na Fig. 7.2.2 (a, b, c, e, f), múltiplos cruzamentos são identificados nas curvas saturadas para períodos de 2, 7, 10 e 15 min – (d, g, h, i), respectivamente. Na figura (a) e (b), é evidenciado um *loop* no sentido horário no primeiro quadrante. Em (c), ocorre uma inversão no sentido do *loop*, sentido anti-

horário, seguido pelo surgimento de múltiplos cruzamentos em (d). Um padrão semelhante é identificado em (e) e (f), em que (e) apresenta um *loop* no sentido horário (em +V). No entanto, ao aumentar o período de varredura para 6 min, o *loop* é novamente invertido. Após essa inversão, em intervalos de 7, 10 e 15 min, as curvas exibem múltiplos cruzamentos nos dois quadrantes. Essa descoberta nos leva para um novo critério de investigação, que vai além de identificar um período ótimo para alcançar um maior efeito de memória resistiva.

O surgimento de múltiplos cruzamentos nas curvas de histerese I–V também foi observado em outros trabalhos, como é o caso do filme fino MnO₂ em uma configuração metal-isolante-metal (MIM) [96]. Nesse dispositivo, os cruzamentos são identificados ao variar a tensão externa aplicada ao filme. Outro caso semelhante foi notado em filme ultrafino de titanato de estrôncio, ao ter sua tensão e taxa de varredura variadas [175]. Em ambos os estudos, os autores atribuem esse comportamento à coexistência de dois mecanismos de comutação resistiva: a filamentar e a homogênea¹⁹. Uma vez que os contatos elétricos adotados nesta investigação estão espaçados a uma distância elevada (1 mm), campos elétricos intensos não são alcançados e conseqüentemente a formação de filamentos torna-se pouco provável de ocorrer. Como resultado, os mecanismos de comutação no sentido anti-horário (do primeiro quadrante), que são ativados ao variar o período de varredura (conforme mostrado na Figura 7.2.2), não podem ser explicados de maneira similar ao que é reportado na literatura – formação de filamentos [96,175]. Com o objetivo de compreender o que leva aos múltiplos cruzamentos no filme de ZnO dopado com sódio, uma investigação sobre a influência da atmosfera no comportamento *memristivo* do filme ZN10 foi realizada e é apresentada na seção a seguir.

7.3 Medidas de I–V cíclicas em Atmosferas Controladas

As curvas de corrente-tensão foram realizadas em criostato fechado, sendo este preenchido com os gases selecionados para o estudo: vácuo, ar seco (ar sintético), atmosfera úmida – através do controle da umidade relativa (UR) do ar, O₂ e CO₂. A montagem do aparato experimental é apresentada na Figura 7.3.1 em que: (1) é o criostato (*Linkam*), (2) a válvula de abertura e fechamento da bomba de vácuo e (3) a válvula para o controle de inserção do gás. Inicialmente, a câmara foi evacuada ($4 \cdot 10^{-2}$ mbar) e, posteriormente, o gás foi adicionado até atingir uma pressão equivalente a 1 atm. Os contatos elétricos foram mantidos e as medições de corrente-tensão foram feitas de maneira similar às realizadas em atmosfera ambiente.

¹⁹ Mecanismos mencionados na seção 1.4.

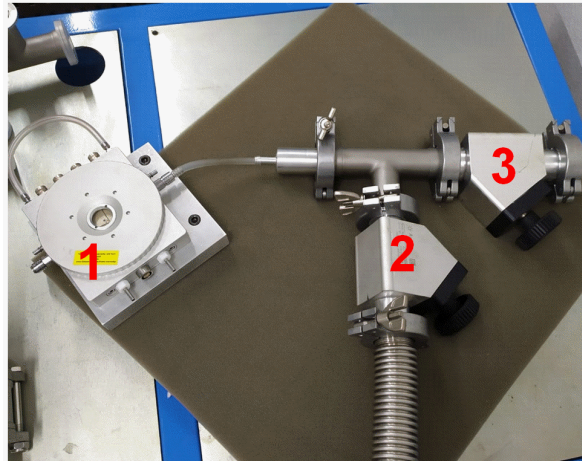


Figura 7.3.1 Montagem do aparato experimental para a adição de gás na câmara/criostato. (FONTE: Imagem fotografada pelo autor).

A Figura 7.3.2 apresenta as histereses associadas a amostra ZN10 medidas em atmosfera ambiente²⁰ (a), em vácuo (b) e após a quebra de vácuo (c) (com introdução de atmosfera ambiente), mantendo o período de varredura em 10 minutos.

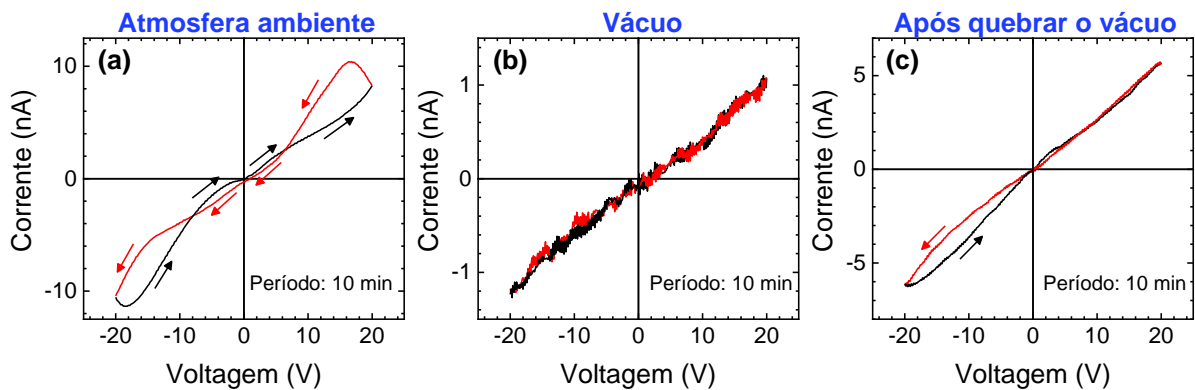


Figura 7.3.2 Curvas de corrente-tensão em atmosfera ambiente (a), vácuo (b) e após quebra de vácuo (c).

Ao realizar a medição em vácuo, Fig. 7.3.2 (b), verifica-se a supressão da área da histerese, resultando em um comportamento ôhmico. Porém, ao quebrar o vácuo, e realizar novamente a medida em atmosfera livre, o filme volta a apresentar *loops* como é visto na Figura 7.3.2 (c). Este fenômeno revela a importância da atmosfera no caráter *memristivo* do filme de ZnO dopado com sódio, mostrando que a superfície do material desempenha um papel ativo, em contraposição ao *bulk*. Logo, a memória resistiva do material aqui investigado está fortemente associada as interações entre a superfície e as moléculas presentes na atmosfera.

²⁰ Mesma curva apresentada na Figura 7.2.2 (h).

Alguns trabalhos reportados na literatura mostram que as moléculas de água em fase gasosa, por exemplo, interagem com a superfície de materiais que exibem comportamento *memristivo* [44,45,176]. Messerschmitt e colaboradores [44] investigaram as contribuições da umidade nos efeitos de memória resistiva de um dispositivo à base de titanato de estrôncio em temperatura ambiente. Os autores observam que a umidade modifica a condutividade, o perfil e o sentido do *loop* de histerese do filme. Em condições de umidade extrema (100% UR), a condutividade do filme é aumentada e múltiplos cruzamentos são identificados. Contudo, a área da histerese é praticamente nula. Além disso, os autores destacam a reversibilidade do efeito ao variar de condições úmidas para seca e vice-versa. Esses resultados são atribuídos às modulações na região de depleção e à barreira Schottky causada pela interação das moléculas de água com as vacâncias de oxigênio na superfície do óxido. Em outro estudo, Milano *et al.* [45] corroboram a relevância das moléculas de água nas respostas *memristivas* de filme de ZnO. Seu mecanismo de comutação resistiva é atribuído à formação de filamento condutor através do qual íons de prata do eletrodo promovem a eletromigração. Os pesquisadores comparam os efeitos em filmes finos de diferentes tamanhos de grãos, observando que aqueles com maiores contornos de grãos demonstram uma maior adsorção de moléculas de água e, conseqüentemente, proporciona uma maior possibilidade de migração de íons através do ZnO. Para estudar a influência das moléculas de água no comportamento *memristivo* do filme ZN10, realizou-se medidas periódicas de I–V em diferentes umidades relativas (UR): 0%, 55%, 75% e 83% – Figura 7.3.3.

Em atmosfera com 0% de UR, o criostato foi preenchido com ar sintético (ar seco), enquanto as demais umidades foram controladas através do aquecimento de água destilada²¹. Na Figura 7.3.3 (a) é exibida a curva I–V da amostra ZN10 em atmosfera seca. Em contraste com a medida realizada em atmosfera ambiente, os múltiplos cruzamentos não são mais identificados e uma pequena abertura é observada no primeiro quadrante. Na presença de umidade, nota-se que a resistência do filme é reduzida, sendo o menor valor identificado em 75% de UR, Fig. 7.3.3 (c). Quando as moléculas de água encontram a superfície do óxido, elas podem interagir tanto com o metal, quanto com as vacâncias de oxigênio. Como visto na análise de XPS, seção 4.2, o filme de ZN10 como-crescido exibe uma grande concentração de V_O em sua superfície. As equações²² (7.3.1), (7.3.2) e (7.3.3) mostram as possíveis interações que ocorrerem entre $H_2O_{gas} - V_O$ [44] e $H_2O_{gas} - metal (M)$ [177,178] em que M pode ser Zn ou Na.

²¹ A porcentagem de atmosfera saturada foi quantificada por um termo-higrômetro.

²² As reações seguem a notação de *Kröger-Vink* em que: x representa uma carga neutra, $'$ indica carga negativa e \bullet carga positiva.

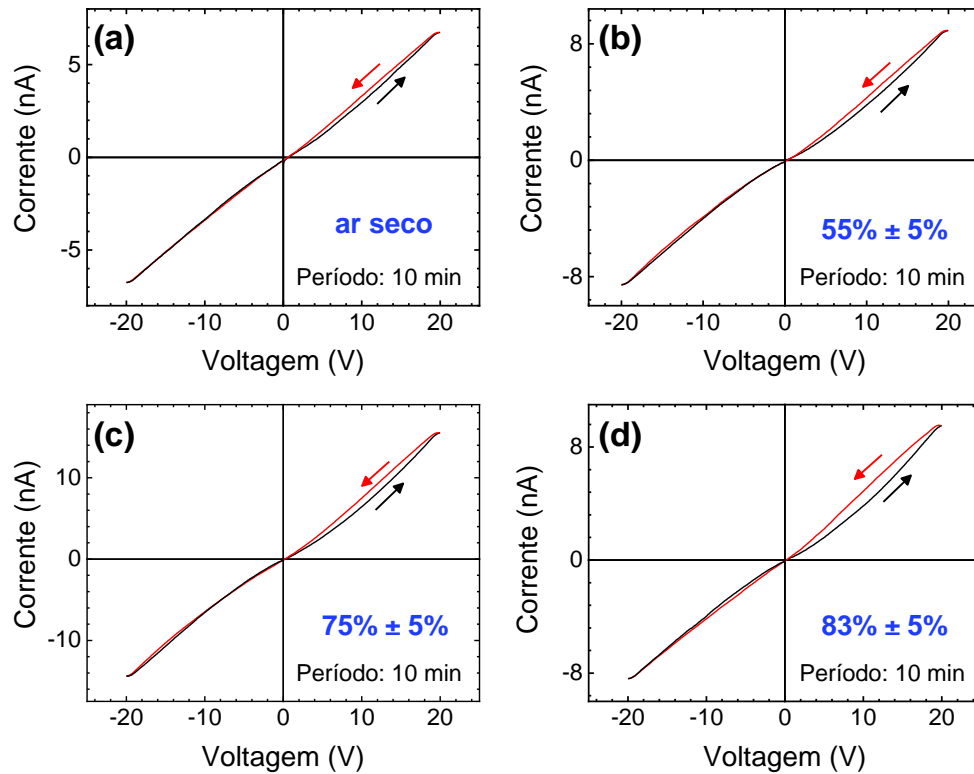
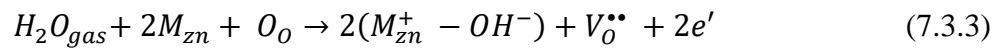
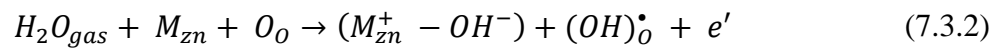
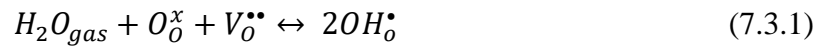


Figura 7.3.3 Curvas I–V realizada em atmosfera seca (0%) (a) e em atmosfera saturada com umidade relativa de 55% (b), 75% (c) e 83% (d).



A partir dessas reações eletroquímicas, observa-se que a adsorção de moléculas de água na superfície do óxido leva à formação de grupos hidroxilas (OH). Essa interação pode influenciar na condutividade do material através de uma contribuição protônica [44]. Por outro lado, quando a umidade interage com o metal, eq. (7.3.2) e (7.3.3), a condutividade do material aumenta, conforme observado experimentalmente – Fig. 7.3.3 (b) – (d). Essa interação pode ser vista como um canal de liberação de carga, resultando no aumento da condutividade do filme. Independentemente da medida ser realizada em atmosfera seca ou saturada, em todos os casos analisados o sentido do *loop* foi o mesmo (anti-horário). Esses resultados confirmam que a água exerce um papel importante no efeito de memória resistiva. No entanto, em comparação com

as observações de Messerschmitt *et al.* [44], os múltiplos cruzamentos não são observados nas curvas I–V em atmosferas úmidas nas condições adotadas nessa pesquisa.

A Figura 7.3.4 (a) apresenta a curva de histerese estabilizada realizada em atmosfera de O_2 e uma representação esquemática (b) da interação entre as moléculas de oxigênio e a superfície do filme ZnO dopado com sódio. Ao realizar medidas de corrente-tensão no filme imerso em atmosfera oxidante, nota-se que o sentido do *loop* é preservado em relação às medições realizadas em atmosfera seca e úmida. Contudo, a corrente elétrica é reduzida em relação às situações apresentadas na Figura 7.3.3. A queda na corrente é atribuída ao aumento da resistência na superfície do filme devido a adsorção das moléculas de O_2 .

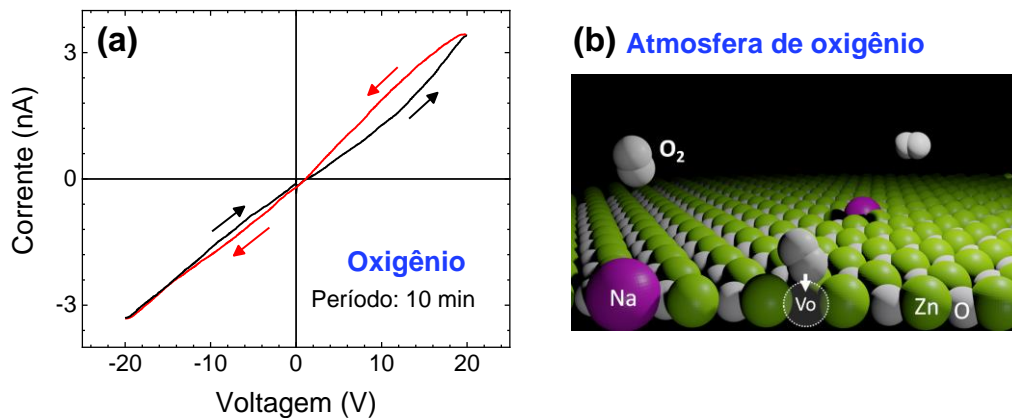
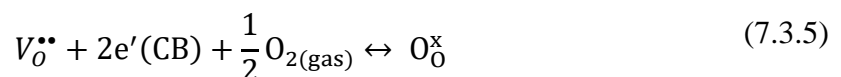


Figura 7.3.4 (a) Curva I–V obtida em atmosfera oxidante (O_2) e (b) Representação ilustrativa das moléculas de oxigênio interagindo com a superfície do filme ZN10.

Na seção 5.2.2, apresentamos uma ilustração indicando como as moléculas interagem com a superfície de um semicondutor. Ao entrar em contato com a superfície do filme, as moléculas de O_2 capturam elétrons da BC, como descrito na equação (7.3.4) [179]. Esse ganho de cargas negativas indica a redução das moléculas adsorvidas, provocando o entortamento das bandas e criando uma região de depleção – aumento na resistência do filme.



Por ser uma superfície rica em vacâncias de oxigênio, as moléculas de O_2 adsorvidas em ZN10 interagem com as vacâncias positivas, formando íons de oxigênio no sítio de V_o . Isso, por sua vez, resulta na diminuição da condutividade do material. A curva I–V em atmosfera

oxidante mostra um efeito *memristivo* do tipo I e, assim como em atmosfera seca e úmida, não foram observados múltiplos cruzamentos.

A Figura 7.3.5 exibe o gráfico de histerese estabilizada, obtido sob condições de atmosfera de CO₂. Nota-se, assim como nos demais casos, uma histerese pinçada na origem com sentido anti-horário no primeiro quadrante. O sentido do *loop* mostra que o dispositivo vai de um estado de alta resistência (menor corrente) para baixa resistência (maior corrente), logo aumentando sua condutividade na medida que a tensão é aplicada (até V_{max}), o oposto é observado em tensões negativas – tipo I.

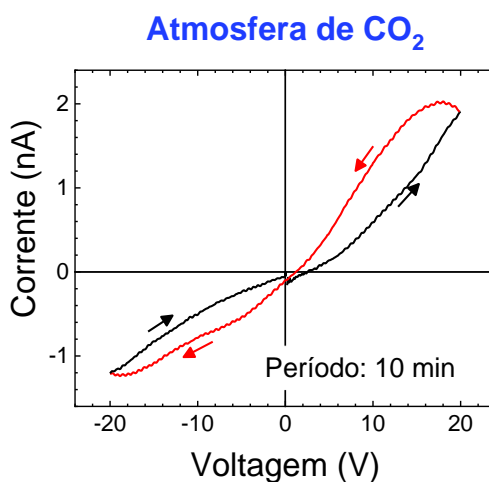
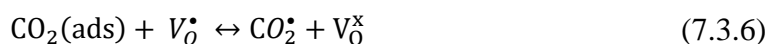


Figura 7.3.5 Curva de corrente-tensão realizada em atmosfera controlada de CO₂ com período de varredura de 10 min.

Para um regime de CO₂, a Figura 7.3.5 exibe que a corrente elétrica é consideravelmente menor em comparação com as outras moléculas analisadas neste estudo. Isso indica que a interação com o dióxido de carbono aumenta ainda mais a resistência na superfície do dispositivo em relação à adsorção de O₂. A equação (7.3.6) [180] mostra a reação eletroquímica para a interação entre as moléculas de CO₂ e uma V_O.

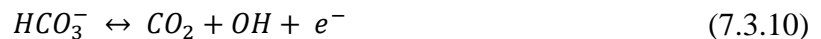


Quando o CO₂ está disponível, a presença de elétrons livres da BC facilita a redução da V_O, os quais passam por um processo de neutralização, resultando em um aumento da resistência da camada superficial do ZN10. Caso a interação das moléculas de CO₂ ocorra com o metal da rede (Zn ou Na), espécies de carbonatos podem ser formados na superfície, modificando assim a resistência do filme. Embora não tenhamos realizado experimentos

contendo atmosferas mistas, as reações eletroquímicas a seguir descrevem um possível mecanismo de interação combinando moléculas de CO_2 e de $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$. Considerando o filme na presença de umidade, a adsorção de moléculas de CO_2 pode ocorrer através de ácido carbônico (H_2CO_3), conforme mostrado nas equações (7.3.7 – 7.3.9) [181,182].



O ácido carbônico dissociado pode interagir com as hidroxilas da superfície do ZN10, levando à formação de carbonatos adsorvidos [181]. Uma outra alternativa, é descrita na equação (7.3.10), em que os produtos dessa dissociação (HCO_3^-) interage com OH, associadas ao metal da superfície do óxido, aumentando assim a condutividade. Esse possível canal de liberação de elétron, poderia ser um mecanismo para explicar o efeito combinado entre CO_2 e $\text{H}_2\text{O}_{\text{gas}}$.



Apesar de termos apresentado resultados para o período de varredura fixa de 10 minutos, também investigamos a influência das atmosferas em varreduras de I–V para menores períodos. Contudo, em atmosfera seca, saturada e oxidante, pequenas variações na abertura da histerese foram observadas para períodos menores que 10 min (não exibidas aqui). Por outro lado, em CO_2 identificamos maiores áreas e um comportamento distinto para determinados períodos, conforme apresentado na Figura 7.3.6.

A Figura 7.3.6 (a) mostra uma representação ilustrativa da interação entre CO_2 e a superfície do óxido por meio de uma V_O , conforme discutido anteriormente. Em Fig. 7.3.6 (b) – (d) são exibidas as curvas I–V estabilizadas para períodos de varredura de 6 min, 6,5 min e 7 min, respectivamente. Em todos os casos o *loop* em tensão positiva apresenta sentido anti-horário, porém, um cruzamento no quadrante negativo é identificado. Esse resultado indica que em períodos específicos de varredura cíclica de I–V, novos processos de aprisionamento e liberação de portadores são ativados, evidenciando que as moléculas de CO_2 contribuem fortemente no surgimento dos múltiplos cruzamentos observados em atmosfera ambiente.

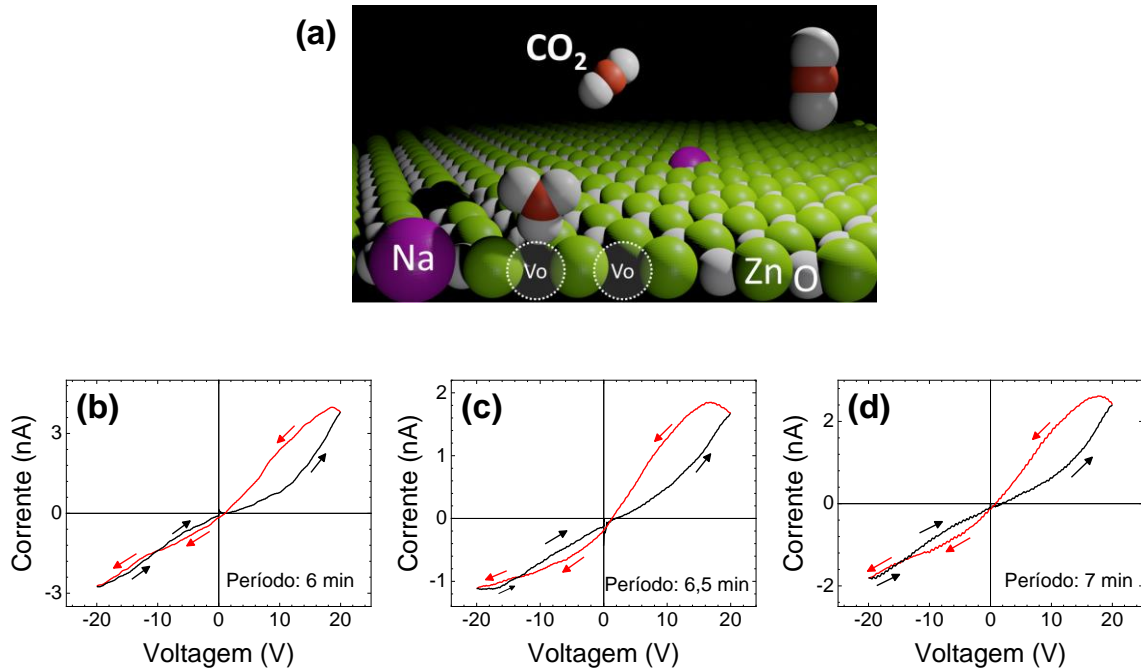


Figura 7.3.6 (a) Representação esquemática de um possível mecanismo de interação entre as moléculas de CO_2 e a superfície do filme. (b), (c) e (d) indicam as curvas de corrente-tensão realizadas em atmosfera controlada de CO_2 em diferentes períodos de varredura: 6 min, 6,5 min e 7 min, respectivamente.

Analisando o papel das atmosferas separadamente em ar seco, atmosfera úmida, O_2 e em CO_2 , fica clara a influência desses elementos no efeito de memória resistiva. Em condições de umidade, as moléculas de água que interagem com a superfície do óxido, através de um sítio ativo, contribuem como um canal de liberação de cargas através de redução da superfície. Por outro lado, em atmosfera de O_2 e CO_2 , as moléculas adsorvidas oxidam a superfície da amostra indicando o aumento na resistência elétrica dos filmes. Os efeitos de memória resistiva induzidos pelas moléculas de CO_2 mostram que a superfície do filme de ZnO dopado com Na desempenha um papel estratégico em estudos relacionados à captura e armazenamento de CO_2 através de processos redox, que podem ser ativados por estímulos elétricos periódicos. No entanto, apontar um único responsável pelo efeito de memória resistiva da amostra ZN10, ou pelos múltiplos cruzamentos identificados na Fig. 7.2.2, não se mostra coerente, uma vez que os efeitos observados em atmosfera ambiente resultam da contribuição de todas essas moléculas. A investigação conduzida separadamente em cada ambiente, nos fornece um direcionamento para compreender a contribuição de cada elemento e reforçar a importância da física de superfície nos efeitos de memória resistiva.

Conclusão

Neste estudo, investigamos as funcionalidades elétricas mediadas por defeitos em filmes finos de óxidos semicondutores do *tipo-p* crescidos por spray pirólise. O trabalho foi direcionado para a análise sistemática da fotocondutividade induzida por laser em amostras de Co_3O_4 assim como de ZnO dopado com diferentes concentrações de sódio (ZnO:Na). Além disso, exploramos os efeitos de memória resistiva da amostra ótima ZN10.

Dentre as caracterizações estruturais e ópticas, os filmes policristalinos de óxido de cobalto exibiram duas bordas de absorção permitidas e diretas associadas aos estados de oxidação Co^{2+} (~2,2 eV) e Co^{3+} (~1,5 eV), característicos da estrutura cristalina cúbica espinélio Co_3O_4 . Como uma estratégia de engenharia de defeitos, empregou-se o tratamento térmico em diferentes atmosferas, visando modificar a elevada concentração de V_O identificada na superfície do filme como-crescido. Independentemente da atmosfera de tratamento térmico – Ar, N_2 , O_2 ou ar sintético – observou-se uma diminuição de V_O e redução de íons Co^{3+} para Co^{2+} .

A fotocondutividade induzida pelo laser exibiu fotorresposta positiva para todas as energias de excitação na faixa UV–Vis. Para excitações próximas à borda de absorção do Co^{2+} , foram observados longos tempos de resposta e recuperação para algumas amostras submetidas a tratamento térmico, indicando a diminuição de um canal de recombinação via armadilhas profundas. Contudo, uma fotocondutividade persistente não foi identificada. Por outro lado, para excitação próxima à borda de absorção do Co^{3+} , presenciou-se uma ausência no perfil de saturação e uma PPC para o Co_3O_4 como-crescido. Esses resultados sugerem que os níveis profundos mitigados pelo tratamento térmico estão localizados entre a subbanda Co^{3+} e a BV. Além disso, como V_O diminui com o tratamento térmico para todas as atmosferas, pode-se concluir que os níveis de armadilhas profundas nas amostras tratadas termicamente não possuem uma ligação direta com as vacâncias de oxigênio.

Após o tratamento térmico em argônio, o Co_3O_4 exibiu τ_{resp} e τ_{rec} mais rápidos, mostrando que o tratamento térmico em atmosfera inerte é um excelente protocolo para aumentar as propriedades de fotocondutividade do material. A partir dessas observações, medições de PC em atmosferas controladas também foram exploradas para o filme Co_3O_4 -Ar. Os resultados mostraram maior PR para o filme exposto em condições atmosféricas de argônio e vácuo, devido à ausência de reação com a superfície do óxido. Contudo, quando sujeito à atmosfera de O_2 , por exemplo, o filme exibiu a mesma PR para ambas fontes de excitação. Por

outro lado, em atmosfera de N_2 , uma maior PR foi identificada sob iluminação azul. Esses resultados indicam que as moléculas de O_2 adsorvidas na superfície capturam elétrons provenientes de ambas as subbandas, enquanto as moléculas de N_2 indicam uma maior interação com a subbanda Co^{3+} .

No caso dos filmes de ZnO dopados com sódio, as medidas Hall mostraram que a incorporação do dopante na estrutura cristalina do óxido levou a transição da condutividade do *tipo-n* para o *tipo-p* em determinadas faixas de temperatura. Os fenômenos estimulados pela luz, como fotoluminescência e fotocondutividade, permitiram investigar o papel desempenhado pelos defeitos estruturais assim como a influência da dopagem com sódio na fotorresposta dos filmes de ZnO do *tipo-p*. A caracterização estrutural mostrou que as amostras são policristalinas e de orientação preferencial (002). Para tais amostras, a dopagem em até 10% de Na aumenta a qualidade cristalina dos filmes. As análises de XPS, indicam a presença de sódio na superfície dos filmes dopados através da ligação Na–O. Esse resultado mostra que a incorporação do dopante na matriz do ZnO ocasiona na substituição de átomos de Zn da rede por Na. Além disso, a adição do elemento promove a criação de V_O na superfície das amostras de maiores concentrações (10% e 13% Na). Por outro lado, o tratamento térmico resultou na diminuição das vacâncias e da concentração de sódio na superfície do ZN10 e ZN13.

Das análises das emissões de μ PL dos filmes de ZnO:Na, notou-se uma intensificação na emissão amarela/verde, sugerindo que a adição do dopante provoca um aumento na concentração de defeitos associados a O_i carregados e complexos de vacâncias. Correlacionando esses resultados com as caracterizações elétricas, observa-se que o Na leva à diminuição na densidade de portadores, devido a efeitos de compensação de cargas. Os defeitos profundos relacionados ao Na capturaram elétrons de níveis de defeitos nativos do ZnO e, conseqüentemente, menos portadores ficaram disponíveis para a condução. Contudo, a amostra ZN10, após tratada termicamente, exibiu um aumento em três ordens de grandeza na densidade de portadores e uma janela de temperatura em que o filme se manteve do *tipo-p* após tratamento térmico em N_2 e O_2 . A emissão dos defeitos na região amarela/verde em μ PL foi reduzida com o tratamento térmico, enquanto a emissão vermelha/IR atribuída a V_{zn} foi intensificada.

A dopagem com sódio ocasionou o aumento na probabilidade de recombinação dos portadores fotocriados nas medições de fotocondutividade. A adição de Na contribuiu para a redução nos tempos de recuperação das amostras quando a iluminação é desligada. As medidas conduzidas em atmosfera livre e temperatura ambiente mostraram que, para a concentração ótima de 10% de Na, o dispositivo exibiu maior fotorresposta e menores tempos de recuperação ao cessar a iluminação. Esse resultado indica que a adição de sódio ocasiona em modificações

nos níveis de defeitos do *bandgap* aumentando a probabilidade de recombinação dos fotoportadores em excesso. Após o ZN10 ser tratado termicamente em atmosfera de N_2 , os tempos de resposta e recuperação caem em ~89% e ~62%, respectivamente. Isso indica que o tratamento térmico em nitrogênio reduziu a densidade de defeitos profundos em ZN10, tornando o dispositivo mais rápido. Além disso, o filme ZN10 exibiu comportamento não-linear entre corrente-tensão e variável ao longo do tempo, caracterizando o efeito de memória resistiva da amostra.

As curvas de histerese de I–V mostraram dinâmicas assimétricas e simétricas, além de múltiplos cruzamentos indicando mais de um possível canal de transporte. Essa mudança na simetria é observada devido aos diferentes períodos de varreduras de tensão adotados. As medidas de corrente-tensão realizadas em vácuo mostraram que o fenômeno de memória resistiva está fortemente associado à adsorção de moléculas da atmosfera na superfície do filme e não propriamente ao *bulk*. Os resultados encontrados para condição de vácuo revelam curvas ôhmicas, ou seja, ausente de áreas de histerese.

Ao investigar a influência de algumas moléculas presentes na atmosfera livre no efeito *memristivo* dos filmes, constatou-se que moléculas de água, oxigênio e dióxido de carbono desempenham papéis essenciais nas curvas de histerese encontradas. As moléculas de água, ao interagir com o metal da superfície, levaram ao aumento na condutividade do filme, indicando um canal de liberação de cargas (via interação com Zn ou com Na). Por outro lado, quando a superfície é exposta à atmosfera oxidante, a adsorção das moléculas de O_2 são reduzidas, enquanto a superfície é oxidada. Este resultado mostrou que o oxigênio é responsável pelo aumento da resistência do dispositivo – canal de captura de elétrons. Os múltiplos cruzamentos encontrados em atmosfera livre foram também observados em atmosfera rica de CO_2 que, assim como o O_2 , ao interagir com a superfície do ZN10 resultam no aumento da resistência do material. Os efeitos de memória resistiva induzidos pelas moléculas de CO_2 podem ser ativados por estímulos elétricos periódicos. Tais efeitos mostram que a superfície do filme ZN10 desempenha um papel estratégico em estudos relacionados à captura e armazenamento de CO_2 através de processos redox.

Nossa contribuição com este estudo mostra que, através da engenharia de defeitos via dopagem ou tratamento térmico em atmosferas controladas, aprimoraram-se as funcionalidades elétricas de filmes de óxidos semicondutores do *tipo-p*, alcançando também uma condutividade do *tipo-p* do ZnO. As medidas de fotocondutividade exibiram respostas mais rápidas aos estímulos luminosos e menores tempos de recuperação quando comparados com os filmes como-crescidos e sem dopagem. Além disso, identificamos efeitos de memória resistivas no

filme ótimo de ZnO dopado com 10% de Na (ZN10) caracterizado pela forte dependência da superfície. Com base nesses resultados, propomos como perspectivas futuras a investigação de memórias resistivas em ZN10 quando expostos a iluminação em diferentes condições atmosféricas, tanto livres quanto controladas. Sugerimos também a investigação da fotocondução em atmosfera de CO₂, o que pode ser um forte aliado na compreensão dos processos *memresistivos* sob iluminação. Adicionalmente, uma abordagem interessante é a investigação de memórias resistivas em filmes finos de Co₃O₄ e de junções contendo os materiais estudados neste projeto.

Referências

- [1] Y.J. Onofre, A.C. Catto, S. Bernardini, T. Fiorido, K. Aguir, E. Longo, V.R. Mastelaro, L.F. da Silva, M.P.F. de Godoy, Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline Zn_{0.95}Co_{0.05}O thin film obtained via spray pyrolysis technique, *Appl Surf Sci.* 478 (2019) 347–354. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2019.01.197>.
- [2] H.C. Wang, Y. Hong, Z. Chen, C. Lao, Y. Lu, Z. Yang, Y. Zhu, X. Liu, ZnO UV Photodetectors Modified by Ag Nanoparticles Using All-Inkjet-Printing, *Nanoscale Res Lett.* 15 (2020) 1–8. <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/s11671-020-03405-x>.
- [3] A.K. Rana, M. Patel, T.T. Nguyen, J.H. Yun, J. Kim, Transparent Co₃O₄/ZnO photovoltaic broadband photodetector, *Mater Sci Semicond Process.* 117 (2020) 105192. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2020.105192>.
- [4] S. Hussain, N. Farooq, A.S. Alkorbi, R. Alsaiani, N.A. Alhemiary, M. Wang, G. Qiao, Polyhedral Co₃O₄@ZnO nanostructures as proficient photocatalysts for vitiation of organic dyes from waste water, *J Mol Liq.* 362 (2022) 119765. <https://doi.org/10.1016/J.MOLLIQ.2022.119765>.
- [5] H.C. Truong, C.D. Bui, V.D. Dao, S.H. Pham, P. Leclère, D.C. Nguyen, B.T. Hang, V.Q. Nguyen, V.D. Tran, S.G. Yoon, TCO-free perovskite solar cells in taking advantage of SWCNT/TiO₂ core/shell sponge, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices.* 7 (2022) 100440. <https://doi.org/10.1016/J.JSAMD.2022.100440>.
- [6] Z. Xi, Z. Liu, L. Yang, K. Tang, L. Li, G. Shen, M. Zhang, S. Li, Y. Guo, W. Tang, Comprehensive Study on Ultra-Wide Band Gap La₂O₃/ε-Ga₂O₃ p-n Heterojunction Self-Powered Deep-UV Photodiodes for Flame Sensing, *ACS Appl Mater Interfaces.* (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.3c07597>.
- [7] Y. Xu, L. Que, L. Lu, J. Cao, J. Wang, Y. Zheng, L. Shi, C. Li, J. Pan, The transparent pn junction of CuI/SnO₂/ZnO core-shell orderly nanoarrays towards photovoltaic conversion enhancement, *Mater Today Commun.* 33 (2022) 104687. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104687>.
- [8] B. Choudhuri, A. Mondal, S.M.M.D. Dwivedi, M. Henini, Fabrication of novel transparent Co₃O₄-TiO₂ nanowires p-n heterojunction diodes for multiband photodetection applications, *J Alloys Compd.* 712 (2017) 7–14. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.04.068>.
- [9] A. Louardi, A. Rmili, F. Ouachtari, A. Bouaoud, B. Elidrissi, H. Erguig, Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer, *J Alloys Compd.* 509 (2011) 9183–9189. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.06.106>.
- [10] Z.W. Shang, H.H. Hsu, Z.W. Zheng, C.H. Cheng, Progress and challenges in p-type oxide-based thin film transistors, *Nanotechnol Rev.* 8 (2019) 422–443. <https://doi.org/https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0038>.

- [11] J. Robertson, Z. Zhang, Doping limits in p-type oxide semiconductors, *MRS Bull.* 46 (2021) 1037–1043. <https://doi.org/doi:10.1557/s43577-021-00211-3>.
- [12] S.B. Cho, E.S. Sim, Y.C. Chung, Elucidating the unintentional p-type nature of spinel Co₃O₄: A defect study using ab-initio calculation, *J Eur Ceram Soc.* 38 (2018) 629–635. <https://doi.org/10.1016/J.JEURCERAMSOC.2017.09.039>.
- [13] S. Vladimirova, V. Krivetskiy, M. Rumyantseva, A. Gaskov, N. Mordvinova, O. Lebedev, M. Martyshov, P. Forsh, Co₃O₄ as p-Type Material for CO Sensing in Humid Air, *Sensors* 2017, Vol. 17, Page 2216. 17 (2017) 2216. <https://doi.org/10.3390/S17102216>.
- [14] J.M. Xu, J.P. Cheng, The advances of Co₃O₄ as gas sensing materials: A review, *J Alloys Compd.* 686 (2016) 753–768. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.06.086>.
- [15] A.A. Yadav, U.J. Chavan, Electrochemical supercapacitive performance of spray deposited Co₃O₄ thin film nanostructures, *Electrochim Acta.* 232 (2017) 370–376. <https://doi.org/10.1016/J.ELECTACTA.2017.02.157>.
- [16] I. Rabani, J. Yoo, H.S. Kim, D. Van Lam, S. Hussain, K. Karuppasamy, Y.S. Seo, Highly dispersive Co₃O₄ nanoparticles incorporated into a cellulose nanofiber for a high-performance flexible supercapacitor, *Nanoscale.* 13 (2021) 355–370. <https://doi.org/10.1039/D0NR06982E>.
- [17] A. Fort, E. Panzardi, V. Vignoli, M. Hjiri, M.S. Aida, M. Mugnaini, T. Addabbo, Co₃O₄/Al-ZnO Nano-composites: Gas Sensing Properties, *Sensors* 2019, Vol. 19, Page 760. 19 (2019) 760. <https://doi.org/10.3390/S19040760>.
- [18] H. Chen, C. Xue, D. Cui, M. Liu, Y. Chen, Y. Li, W. Zhang, Co₃O₄–Ag photocatalysts for the efficient degradation of methyl orange, *RSC Adv.* 10 (2020) 15245–15251. <https://doi.org/10.1039/C9RA10437B>.
- [19] P. Mahala, M. Patel, D.K. Ban, T.T. Nguyen, J. Yi, J. Kim, High-performing self-driven ultraviolet photodetector by TiO₂/Co₃O₄ photovoltaics, *J Alloys Compd.* 827 (2020) 154376. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.154376>.
- [20] P. Ghamgosar, F. Rigoni, M.G. Kohan, S. You, E.A. Morales, R. Mazzaro, V. Morandi, N. Almqvist, I. Concina, A. Vomiero, Self-Powered Photodetectors Based on Core-Shell ZnO-Co₃O₄ Nanowire Heterojunctions, *ACS Appl Mater Interfaces.* (2019). <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.9b04838>.
- [21] B. Varghese, B. Mukherjee, K.R.G. Karthik, K.B. Jinesh, S.G. Mhaisalkar, E. Soon Tok, C. Haur Sow, Electrical and photoresponse properties of Co₃O₄ nanowires, *J Appl Phys.* 111 (2012) 104306. <https://doi.org/10.1063/1.4712497>.
- [22] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, *Reports on Progress in Physics.* 72 (2009) 126501. <https://doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>.
- [23] D. Snigurenko, K. Kopalko, T.A. Krajewski, R. Jakiela, E. Guziewicz, Nitrogen doped p-type ZnO films and p-n homojunction, *Semicond Sci Technol.* 30 (2014) 015001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/30/1/015001>.

- [24] J. Kaupužs, A. Medvids, P. Onufrijevs, H. Mimura, Origin of n-type conductivity in ZnO crystal and formation of Zn and ZnO nanoparticles by laser radiation, *Opt Laser Technol.* 111 (2019) 121–128. <https://doi.org/10.1016/J.OPTLASTEC.2018.09.037>.
- [25] L. Liu, Z. Mei, A. Tang, A. Azarov, A. Kuznetsov, Q.K. Xue, X. Du, Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO, *Phys Rev B.* 93 (2016) 235305. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.93.235305>.
- [26] K. Bandopadhyay, J. Mitra, Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal?, *RSC Adv.* 5 (2015) 23540–23547. <https://doi.org/10.1039/C5RA00355E>.
- [27] A. Janotti, C.G. Van De Walle, Native point defects in ZnO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 76 (2007) 165202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.165202>.
- [28] M.D. McCluskey, S.J. Jokela, Defects in ZnO, *J Appl Phys.* 106 (2009) 71101. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.3216464>.
- [29] M. Rahman, M. Kamruzzaman, J.A. Zapien, R. Afrose, T.K. Anam, M.N.H. Liton, M.A. Helal, M.K.R. Khan, Conversion of n-type to p-type conductivity in ZnO by incorporation of Ag and Ag-Li, *Mater Today Commun.* 33 (2022) 104278. <https://doi.org/10.1016/J.MTCOMM.2022.104278>.
- [30] N.H. Erdogan, T. Kutlu, N. Sedefoglu, H. Kavak, Effect of Na doping on microstructures, optical and electrical properties of ZnO thin films grown by sol-gel method, *J Alloys Compd.* 881 (2021) 160554. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160554>.
- [31] Y. Zhao, H. Yang, Y. Xiao, P. Yang, A pathway for ZnO p-type transformation and its performance in solar cells, *Solar Energy.* 231 (2022) 889–896. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.11.061>.
- [32] X. Fang, J. Li, D. Zhao, D. Shen, B. Li, X. Wang, Phosphorus-doped p-Type ZnO nanorods and ZnO nanorod p-n homojunction LED fabricated by hydrothermal method, *Journal of Physical Chemistry C.* 113 (2009) 21208–21212. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp906175x>.
- [33] K. Tang, M. Jiang, B. Yang, T. Xu, Z. Liu, P. Wan, C. Kan, D. Shi, Enhancing UV photodetection performance of an individual ZnO microwire p–n homojunction via interfacial engineering, *Nanoscale.* 15 (2023) 2292–2304. <https://doi.org/10.1039/D2NR06431F>.
- [34] M.A. Rahman, S.M.N. Mamun, A.K.M.A. Hossain, C. Ton-That, ZnO Nanorods on Li-Doped ZnO Thin Films for Efficient p-n Homojunction Light-Emitting Diodes, *ACS Appl Nano Mater.* 6 (2023) 15757–15763. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsanm.3c02625>.
- [35] B. Deka Boruah, Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors, *Nanoscale Adv.* 1 (2019) 2059–2085. <https://doi.org/10.1039/C9NA00130A>.

- [36] A. Rahmani, L. Remache, M. Guendouz, M. s. Aida, Z. Hebboul, Impact of the meso-PSi substrate on ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique for UV photodetectors, *Appl Phys A Mater Sci Process.* 127 (2021) 1–10. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/S00339-021-04548-Z>.
- [37] D. Scolfaro, Y.J. Onofre, M.D. Teodoro, M.P. F de Godoy, Atmosphere-Dependent Photoconductivity of ZnO in the Urbach Tail, (2018). <https://doi.org/10.1155/2018/8607247>.
- [38] P. Popielarski, L. Mosinska, W. Bala, K. Paprocki, Y. Zorenko, T. Zorenko, M. Sypniewska, Persistent photoconductivity in ZnO thin films grown on Si substrate by spin coating method, *Opt Mater (Amst).* 97 (2019) 109343. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.optmat.2019.109343>.
- [39] Y.J. Zeng, Z.Z. Ye, Y.F. Lu, J.G. Lu, W.Z. Xu, L.P. Zhu, B.H. Zhao, Y. Che, Investigation on ultraviolet photoconductivity in p-type ZnO thin films, *Chem Phys Lett.* 441 (2007) 115–118. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2007.04.089>.
- [40] C.H. Park, S.B. Zhang, S.H. Wei, Origin of *p*-type doping difficulty in ZnO: The impurity perspective, *Phys Rev B.* 66 (2002) 073202. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.66.073202>.
- [41] X.P. Yang, J.G. Lu, H.H. Zhang, Y. Chen, B.T. Kan, J. Zhang, J. Huang, B. Lu, Y.Z. Zhang, Z.Z. Ye, Preparation and XRD analyses of Na-doped ZnO nanorod arrays based on experiment and theory, *Chem Phys Lett.* 528 (2012) 16–20. <https://doi.org/10.1016/J.CPLETT.2012.01.019>.
- [42] W. Banerjee, Q. Liu, H. Hwang, Engineering of defects in resistive random access memory devices, *J Appl Phys.* 127 (2020). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.5136264>.
- [43] A.R. Patil, T.D. Dongale, R.K. Kamat, K.Y. Rajpure, Binary metal oxide-based resistive switching memory devices: A status review, *Mater Today Commun.* 34 (2023) 105356. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105356>.
- [44] F. Messerschmitt, M. Kubicek, J.L.M. Rupp, How Does Moisture Affect the Physical Property of Memristance for Anionic–Electronic Resistive Switching Memories?, *Adv Funct Mater.* 25 (2015) 5117–5125. <https://doi.org/10.1002/ADFM.201501517>.
- [45] G. Milano, M. Luebben, M. Laurenti, L. Boarino, C. Ricciardi, I. Valov, Structure-Dependent Influence of Moisture on Resistive Switching Behavior of ZnO Thin Films, *Adv Mater Interfaces.* 8 (2021) 2100915. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/admi.202100915>.
- [46] N.W. Ashcroft, N.D. Mermin, *Solid state physics*, Cengage Learning, 1976.
- [47] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties*, (2010) 775.
- [48] C.M.Paul. KITTEL, *Introduction to solid state physics*, 8th ed., Wiley, 2005.
- [49] S.M. Sze, K.K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, 3rd ed., Wiley-Interscience, 2006.

- [50] W.D. CALLISTER JR, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 8th ed., John Wiley and Sons, 2009.
- [51] T. Kim, C.H. Choi, J.S. Hur, D. Ha, B.J. Kuh, Y. Kim, M.H. Cho, S. Kim, J.K. Jeong, Progress, Challenges, and Opportunities in Oxide Semiconductor Devices: A Key Building Block for Applications Ranging from Display Backplanes to 3D Integrated Semiconductor Chips, *Advanced Materials*. (2023) 2204663. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202204663>.
- [52] C. Thu, P. Ehrenreich, K.K. Wong, E. Zimmermann, J. Dorman, W. Wang, A. Fakharuddin, M. Putnik, C. Drivas, A. Koutsoubelitis, M. Vasilopoulou, L.C. Palilis, S. Kennou, J. Kalb, T. Pfadler, L. Schmidt-Mende, Role of the Metal-Oxide Work Function on Photocurrent Generation in Hybrid Solar Cells, *Scientific Reports* 2018 8:1. 8 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21721-2>.
- [53] P. Riente, T. Noël, Application of metal oxide semiconductors in light-driven organic transformations, *Catal Sci Technol*. 9 (2019) 5186–5232. <https://doi.org/10.1039/C9CY01170F>.
- [54] L. Gierster, S. Vempati, J. Stähler, Ultrafast generation and decay of a surface metal, *Nature Communications* 2021 12:1. 12 (2021) 1–8. <https://doi.org/10.1038/S41467-021-21203-6>.
- [55] J. Shi, J. Zhang, L. Yang, M. Qu, D.C. Qi, K.H.L. Zhang, Wide Bandgap Oxide Semiconductors: from Materials Physics to Optoelectronic Devices, *Advanced Materials*. 33 (2021) 2006230. <https://doi.org/10.1002/ADMA.202006230>.
- [56] A. Moumen, G.C.W. Kumarage, E. Comini, P-Type Metal Oxide Semiconductor Thin Films: Synthesis and Chemical Sensor Applications, *Sensors* 2022, Vol. 22, Page 1359. 22 (2022) 1359. <https://doi.org/10.3390/S22041359>.
- [57] S.A. Makhlof, Z.H. Bakr, K.I. Aly, M.S. Moustafa, Structural, electrical and optical properties of Co₃O₄ nanoparticles, *Superlattices Microstruct.* 64 (2013) 107–117. <https://doi.org/10.1016/J.SPML.2013.09.023>.
- [58] R.A. Nuamah, S. Noormohammed, D.K. Sarkar, Supercapacitor performance evaluation of nanostructured Ag-decorated Co-Co₃O₄ composite thin film electrode material, *Int J Energy Res.* 46 (2022) 13099–13110. <https://doi.org/10.1002/ER.8078>.
- [59] S. Nie, D. Dastan, J. Li, W.D. Zhou, S.S. Wu, Y.W. Zhou, X.T. Yin, Gas-sensing selectivity of n-ZnO/p-Co₃O₄ sensors for homogeneous reducing gas, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 150 (2021) 109864. <https://doi.org/10.1016/J.JPCS.2020.109864>.
- [60] A.F. Alem, A.K. Worku, D.W. Ayele, T.A. Wubieneh, A. abebaw Teshager, Tadele mihret kndie, B.T. Admasu, M.A. Teshager, A.A. Asege, M.D. Ambaw, M.A. Zeleke, A.K. Shibesh, T.A. Yemata, Ag doped Co₃O₄ nanoparticles for high-performance supercapacitor application, *Heliyon*. 9 (2023) e13286. <https://doi.org/10.1016/J.HELİYON.2023.E13286>.
- [61] R. Balakarhikeyan, A. Santhanam, K. Vibha, M. Shkir, H. Algarni, I.M. Ashraf, M. Kumar, M.R.V. Reddy, Noticeable effect of coating temperature on Co₃O₄ thin films

- developed through low-cost nebulizer spray pyrolysis for photo-sensing applications, *Surfaces and Interfaces*. 38 (2023) 102849. <https://doi.org/10.1016/J.SURFIN.2023.102849>.
- [62] Y.J. Onofre, S. de Castro, A.D. Rodrigues, M.P.F. de Godoy, Influence of Co-doping on optical properties and traps localization of ZnO films obtained by spray pyrolysis, *J Anal Appl Pyrolysis*. 128 (2017) 131–135. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2017.10.017>.
- [63] J.W. Kim, S.J. Lee, P. Biswas, T. Il Lee, J.M. Myoung, Solution-processed n-ZnO nanorod/p-Co₃O₄ nanoplate heterojunction light-emitting diode, *Appl Surf Sci*. 406 (2017) 192–198. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2017.02.129>.
- [64] A. Lakehal, B. Bedhiaf, A. Bouaza, H. Benhebal, A. Ammari, C. Dalache, Structural, optical and electrical properties of Ni-doped Co₃O₄ prepared via Sol-Gel technique, *Materials Research*. 21 (2018) e20170545. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2017-0545>.
- [65] D.D.M. Prabakaran, K. Sadaiyandi, M. Mahendran, S. Sagadevan, Precipitation method and characterization of cobalt oxide nanoparticles, *Appl Phys A Mater Sci Process*. 123 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-0786-8>.
- [66] A.T. Le, M. Ahmadipour, S.Y. Pung, A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications, *J Alloys Compd*. 844 (2020) 156172. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.156172>.
- [67] L.K. Jangir, Y. Kumari, P. Kumari, Zinc oxide-based light-emitting diodes and lasers, *Nanostructured Zinc Oxide: Synthesis, Properties and Applications*. (2021) 351–374. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00010-3>.
- [68] B. Deka Boruah, Zinc oxide ultraviolet photodetectors: rapid progress from conventional to self-powered photodetectors, *Nanoscale Adv*. 1 (2019) 2059–2085. <https://doi.org/10.1039/C9NA00130A>.
- [69] P. V. Raghavendra, J.S. Bhat, N.G. Deshpande, Visible light sensitive cupric oxide metal-semiconductor-metal photodetectors, *Superlattices Microstruct*. 113 (2018) 754–760. <https://doi.org/10.1016/J.SPMI.2017.12.014>.
- [70] S. Annathurai, S. Chidambaram, B. Baskaran, G.K.D. Prasanna Venkatesan, Green Synthesis and Electrical Properties of p-CuO/n-ZnO Heterojunction Diodes, *J Inorg Organomet Polym Mater*. 29 (2019) 535–540. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10904-018-1026-1>.
- [71] H.W. W. Martienssen, *Springer Handbook of Condensed Matter and Materials Data*, Springer Science & Business Media, 2006.
- [72] E. Fazio, A.M. Mezzasalma, G. Mondio, T. Serafino, F. Barreca, F. Caridi, Optical and structural properties of pulsed laser ablation deposited ZnO thin film, *Appl Surf Sci*. 257 (2011) 2298–2302. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2010.09.092>.

- [73] S.J. Kang, Y.H. Joung, Influence of substrate temperature on the optical and piezoelectric properties of ZnO thin films deposited by rf magnetron sputtering, *Appl Surf Sci.* 253 (2007) 7330–7335. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2007.03.020>.
- [74] N. Nripasree, N.K. Deepak, Structural, optical and electrical properties of SnN codoped p type ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique for diode applications, *Materials Science and Engineering: B.* 211 (2016) 121–127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.mseb.2016.06.012>.
- [75] W. Liu, F. Xiu, K. Sun, Y.H. Xie, K.L. Wang, Y. Wang, Y.W.J. Zou, Z. Yang, J. Liu, Na-doped p-type ZnO microwires, *J Am Chem Soc.* 132 (2010) 2498–2499. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/ja908521s>.
- [76] J.Y. Chen, H.T. Zhang, Q. Chen, F. Husian, J.S. Cherng, Stable p-type nitrogen-doped zinc oxide films prepared by magnetron sputtering, *Vacuum.* 180 (2020) 109576. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2020.109576>.
- [77] P. Wang, N. Chen, Z. Yin, F. Yang, C. Peng, R. Dai, Y. Bai, As-doped p-type ZnO films by sputtering and thermal diffusion process, *J Appl Phys.* 100 (2006) 43704. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2245192>.
- [78] R.H.; R.S.A. BUBE, *Photoconductivity of Solids*, 1st ed., John Wiley & Sons, 1961.
- [79] M. Salis, A. Anedda, F. Quarati, A.J. Blue, W. Cunningham, Photocurrent in epitaxial GaN, *J Appl Phys.* 97 (2005) 033709. <https://doi.org/10.1063/1.1848191>.
- [80] A.B. de Paiva, G.I. Correr, J.C. Ugucioni, G.R. Carvalho, R.G. Jasinevicius, M.P.F. de Godoy, On the photoconductivity behavior of emeraldine-salt polyaniline films, *Synth Met.* 281 (2021) 116915. <https://doi.org/10.1016/J.SYNTHMET.2021.116915>.
- [81] M. Suproniuk, M. Wierzbowski, P. Paziewski, Effect of generation rate on transient photoconductivity of semi-insulating 4H-SiC, *Scientific Reports* 2020 10:1. 10 (2020) 1–14. <https://doi.org/10.1038/S41598-020-68898-Z>.
- [82] L.O. Chua, Memristor—The Missing Circuit Element, *IEEE Transactions on Circuit Theory.* 18 (1971) 507–519. <https://doi.org/10.1109/TCT.1971.1083337>.
- [83] T.W. Hickmott, Low-Frequency Negative Resistance in Thin Anodic Oxide Films, *J Appl Phys.* 33 (1962) 2669–2682. <https://doi.org/10.1063/1.1702530>.
- [84] J. G. Simmons and R. R. Verderber, New Conduction and Reversible Memory Phenomena in Thin Insulating Films, *Proceedings of the Royal Society A.* 301 (1967) 77–102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1098/rspa.1967.0191>.
- [85] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, The missing memristor found, *Nature* 2008 453:7191. 453 (2008) 80–83. <https://doi.org/10.1038/nature06932>.
- [86] L. Chua, If it's pinched it's a memristor, *Semicond Sci Technol.* 29 (2014) 104001. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/29/10/104001>.
- [87] Y. V. Pershin, M. Di Ventra, Memory effects in complex materials and nanoscale systems, 60 (2011) 145–227. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/00018732.2010.544961>.

- [88] R.S.W. Silva, F. Hartmann, V. Lopez-Richard, The Ubiquitous Memristive Response in Solids, *IEEE Trans Electron Devices*. 69 (2022) 5351–5356. <https://doi.org/10.1109/TED.2022.3188958>.
- [89] D. Biolek, Z. Biolek, V. Biolková, Interpreting area of pinched memristor hysteresis loop, *Electron Lett*. 50 (2014) 74–75. <https://doi.org/10.1049/EL.2013.3108>.
- [90] H.-M. Huang, Z. Wang, T. Wang, Y. Xiao, X. Guo, Artificial Neural Networks Based on Memristive Devices: From Device to System, *Advanced Intelligent Systems*. 2 (2020) 2000149. <https://doi.org/10.1002/AISY.202000149>.
- [91] Z. Shen, C. Zhao, Y. Qi, I.Z. Mitrovic, L. Yang, J. Wen, Y. Huang, P. Li, C. Zhao, Memristive Non-Volatile Memory Based on Graphene Materials, *Micromachines* 2020, Vol. 11, Page 341. 11 (2020) 341. <https://doi.org/10.3390/MI11040341>.
- [92] W. Huang, X. Xia, C. Zhu, P. Steichen, W. Quan, W. Mao, J. Yang, L. Chu, X. Li, Memristive Artificial Synapses for Neuromorphic Computing, *Nano-Micro Letters* 2021 13:1. 13 (2021) 1–28. <https://doi.org/10.1007/S40820-021-00618-2>.
- [93] S. Kunwar, Z. Jernigan, Z. Hughes, C. Somodi, M.D. Saccone, F. Caravelli, P. Roy, D. Zhang, H. Wang, Q. Jia, J.L. MacManus-Driscoll, G. Kenyon, A. Sornborger, W. Nie, A. Chen, An Interface-Type Memristive Device for Artificial Synapse and Neuromorphic Computing, *Advanced Intelligent Systems*. (2023) 2300035. <https://doi.org/10.1002/AISY.202300035>.
- [94] M.M.H. Tanim, Z. Templin, F. Zhao, Natural Organic Materials Based Memristors and Transistors for Artificial Synaptic Devices in Sustainable Neuromorphic Computing Systems, *Micromachines* 2023, Vol. 14, Page 235. 14 (2023) 235. <https://doi.org/10.3390/MI14020235>.
- [95] C.H. Huang, J.S. Huang, C.C. Lai, H.W. Huang, S.J. Lin, Y.L. Chueh, Manipulated transformation of filamentary and homogeneous resistive switching on ZnO thin film memristor with controllable multistate, *ACS Appl Mater Interfaces*. 5 (2013) 6017–6023. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/am4007287>.
- [96] G.U. Kamble, N.P. Shetake, S.D. Yadav, A.M. Teli, D.S. Patil, S.A. Pawar, M.M. Karanjkar, P.S. Patil, J.C. Shin, M.K. Orłowski, R.K. Kamat, T.D. Dongale, Coexistence of filamentary and homogeneous resistive switching with memristive and meminductive memory effects in Al/MnO₂/SS thin film metal–insulator–metal device, *International Nano Letters* 2018 8:4. 8 (2018) 263–275. <https://doi.org/10.1007/S40089-018-0249-Z>.
- [97] X. Zou, H.G. Ong, L. You, W. Chen, H. Ding, H. Funakubo, L. Chen, J. Wang, Charge trapping-detrapping induced resistive switching in Ba_{0.7}Sr_{0.3}TiO₃, *AIP Adv*. 2 (2012) 32166. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4754150>.
- [98] D. Perednis, L.J. Gauckler, Thin film deposition using spray pyrolysis, *J Electroceram*. 14 (2005) 103–111. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10832-005-0870-x>.
- [99] Camila Ianhez Pereira dos Santos, Efeitos de Parâmetros de Crescimento nas Propriedades Ópticas de Filmes Finos de ZnO:Er. 2019. 107f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia – Departamento de Física,

- Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2019. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/12320>.
- [100] J.C. Vigiúé, J. Spitz, Chemical Vapor Deposition at Low Temperatures, *J Electrochem Soc.* 122 (1975) 585–588. <https://doi.org/10.1149/1.2134266>.
- [101] T. Fukui, S. Ohara, M. Naito, K. Nogi, Synthesis of NiO–YSZ composite particles for an electrode of solid oxide fuel cells by spray pyrolysis, *Powder Technol.* 132 (2003) 52–56. [https://doi.org/10.1016/S0032-5910\(03\)00044-5](https://doi.org/10.1016/S0032-5910(03)00044-5).
- [102] B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing. (1956) 514.
- [103] J.F. Watts, J. Wolstenholme, *An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES*, An Introduction to Surface Analysis by XPS and AES. (2003).
- [104] B.A. Dedavid, C.I. Gomes, G. Machado, *Microscopia Eletrônica de Varredura - Aplicações e preparação de amostras - Materiais Poliméricos, metálicos e semicondutores, Dados Internacionais de Catalogação Na Publicação (CIP)*. (2007) 60. <https://editora.pucrs.br/edipucrs/acessolivre/livros/microscopia.pdf> (accessed September 28, 2023).
- [105] W. Zhou, R. Apkarian, Z.L. Wang, D. Joy, *Fundamentals of scanning electron microscopy (SEM)*, *Scanning Microscopy for Nanotechnology: Techniques and Applications*. (2007) 1–40. https://doi.org/10.1007/978-0-387-39620-0_1.
- [106] Wyko nt9100 surface profiler setup and operation guide, (n.d.).
- [107] H.-H. Perkampus, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*, *UV-VIS Spectroscopy and Its Applications*. (1992). <https://doi.org/10.1007/978-3-642-77477-5>.
- [108] J. Tauc, R. Grigorovici, A. Vancu, Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium, *Physica Status Solidi (b)*. 15 (1966) 627–637. <https://doi.org/10.1002/PSSB.19660150224>.
- [109] T.H. Gfroerer, *Photoluminescence in Analysis of Surfaces and Interfaces*, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. (2006). <https://doi.org/10.1002/9780470027318.A2510>.
- [110] O.R. Yina Julieth, *Deposição e caracterização de filmes finos do sistema Zn(1-x)CoxO obtidos por spray pirólise para aplicação em sensor de ozônio*. 2021. 146f. Tese (Doutorado em Física) – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2021. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/14617>
- [111] V.R. Shinde, S.B. Mahadik, T.P. Gujar, C.D. Lokhande, Supercapacitive cobalt oxide (Co₃O₄) thin films by spray pyrolysis, *Appl Surf Sci.* 252 (2006) 7487–7492. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2005.09.004>.
- [112] H. Albargi, R. Marnadu, G. Sujithkumar, A.S. Alkorbi, H. Algadi, M. Shkir, A. Umar, G. Sreedevi, Deposition of nanostructured Sn doped Co₃O₄ films by a facile nebulizer spray pyrolysis method and fabrication of p-Sn doped Co₃O₄/n-Si junction diodes for opto-nanoelectronics, *Sens Actuators A Phys.* 332 (2021) 113067. <https://doi.org/10.1016/J.SNA.2021.113067>.

- [113] C.S. Chua, D. Ansovini, C.J.J. Lee, Y.T. Teng, L.T. Ong, D. Chi, T.S. Andy Hor, R. Raja, Y.F. Lim, The effect of crystallinity on photocatalytic performance of Co₃O₄ water-splitting cocatalysts, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 18 (2016) 5172–5178. <https://doi.org/10.1039/C5CP07589K>.
- [114] H.H. Nazari, L. Dejam, Investigation of post-annealing effect on Al:ZnO thin films crystallinity and photoluminescence properties, *Physica B Condens Matter*. 626 (2022) 413461. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSB.2021.413461>.
- [115] Y. Julieth, O. Ramirez, Síntese e caracterização de filmes do sistema Zn(1-x)Co_xO obtidos por spray pirólise. 2016. 81f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/8774>.
- [116] S. Rahemi Ardekani, A. Sabour Rouh Aghdam, M. Nazari, A. Bayat, E. Yazdani, E. Saievar-Iranizad, A comprehensive review on ultrasonic spray pyrolysis technique: Mechanism, main parameters and applications in condensed matter, *J Anal Appl Pyrolysis*. 141 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2019.104631>.
- [117] M.P.F. de Godoy, L.K.S. de Herval, A.A.C. Cotta, Y.J. Onofre, 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*. 31 (2020) 17269–17280. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10854-020-04281-y>.
- [118] A.L.C. Silva, A. De Giovanni Rodrigues, R.G. Jasinevicius, M.P.F. de Godoy, Tuning the photoconductivity of Co₃O₄ thin films by defect engineering, *Appl Surf Sci*. 606 (2022) 154943. <https://doi.org/10.1016/J.APSUSC.2022.154943>.
- [119] U.G. Deekshitha, K. Upadhya, A. Antony, A. Ani, M. Nowak, I. V. Kityk, J. Jedryka, P. Poornesh, K.B. Manjunatha, S.D. kulkarni, Effect of Na doping on photoluminescence and laser stimulated nonlinear optical features of ZnO nanostructures, *Mater Sci Semicond Process*. 101 (2019) 139–148. <https://doi.org/10.1016/J.MSSP.2019.06.001>.
- [120] R. Swapna, M.C. Santhosh Kumar, Deposition of Na–N dual acceptor doped p-type ZnO thin films and fabrication of p-ZnO:(Na, N)/n-ZnO:Eu homojunction, *Materials Science and Engineering: B*. 178 (2013) 1032–1039. <https://doi.org/10.1016/J.MSEB.2013.06.010>.
- [121] J.A. Luna López, A. Garzón Román, E. Gómez Barojas, J.F. Gracia, J. Martínez Juárez, J. Carrillo López, Synthesis of colloidal solutions with silicon nanocrystals from porous silicon, *Nanoscale Res Lett*. 9 (2014). <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/1556-276X-9-571>.
- [122] X. Yan, T. Xu, G. Chen, S. Yang, H. Liu, Q. Xue, Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate, *J Phys D Appl Phys*. 37 (2004) 907. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/37/6/015>.
- [123] G. Greczynski, L. Hultman, C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy, *ChemPhysChem*. 18 (2017) 1507–1512. <https://doi.org/10.1002/CPHC.201700126>.

- [124] S. V. Mulik, S.D. Dhas, A. V. Moholkar, V.G. Parale, H.H. Park, P.A. Koyale, V.S. Ghodake, D.K. Panda, S.D. Delekar, Square-Facet Nanobar MOF-Derived Co₃O₄@Co/N-doped CNT Core-Shell-based Nanocomposites as Cathode Materials for High-Performance Supercapacitor Studies, *ACS Omega*. (2023). <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsomega.2c06369>.
- [125] M. Skorupska, P. Kamedulski, J.P. Lukaszewicz, A. Ilnicka, The Improvement of Energy Storage Performance by Sucrose-Derived Carbon Foams via Incorporating Nitrogen Atoms, *Nanomaterials (Basel)*. 11 (2021) 1–13. <https://doi.org/10.3390/NANO11030760>.
- [126] Y. Meng, G. Wang, M. Xiao, C. Duan, C. Wang, F. Zhu, Y. Zhang, Ionic liquid-derived Co₃O₄/carbon nano-onions composite and its enhanced performance as anode for lithium-ion batteries, (n.d.). <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1414-x>.
- [127] Q. Wang, W.H. Hu, Y.M. Huang, One-Pot Synthesis of Co/Co₃O₄/Co(OH)₂/N-Doped Mesoporous Carbon for Both Oxygen Reduction Reactions and Oxygen Evolution Reactions, *ChemistrySelect*. 2 (2017) 3191–3199. <https://doi.org/10.1002/SLCT.201700417>.
- [128] Y. Lü, W. Zhan, Y. He, Y. Wang, X. Kong, Q. Kuang, Z. Xie, L. Zheng, MOF-templated synthesis of porous Co₃O₄ concave nanocubes with high specific surface area and their gas sensing properties, *ACS Appl Mater Interfaces*. 6 (2014) 4186–4195. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/am405858v>.
- [129] N. Alhokbany, J. Ahmed, M. Ubaidullah, S. Mutehri, M.A.M. Khan, T. Ahamad, S.M. Alshehri, Cost-effective synthesis of NiCo₂O₄@nitrogen-doped carbon nanocomposite using waste PET plastics for high-performance supercapacitor, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 31 (2020) 16701–16707. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10854-020-04224-7>.
- [130] R. Wei, M. Fang, G. Dong, C. Lan, L. Shu, H. Zhang, X. Bu, J.C. Ho, High-Index Faceted Porous Co₃O₄ Nanosheets with Oxygen Vacancies for Highly Efficient Water Oxidation, *ACS Appl Mater Interfaces*. 10 (2018) 7079–7086. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsami.7b18208>.
- [131] M. Khalid, A.M.B. Honorato, E.A. Ticianelli, H. Varela, Uniformly self-decorated Co₃O₄ nanoparticles on N, S co-doped carbon layers derived from a camphor sulfonic acid and metal–organic framework hybrid as an oxygen evolution electrocatalyst, *J Mater Chem A Mater*. 6 (2018) 12106–12114. <https://doi.org/10.1039/C8TA02926A>.
- [132] T.J. Chuang, C.R. Brundle, D.W. Rice, Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces, *Surf Sci*. 59 (1976) 413–429. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(76\)90026-1](https://doi.org/10.1016/0039-6028(76)90026-1).
- [133] Y. Lou, J. Ma, X. Cao, L. Wang, Q. Dai, Z. Zhao, Y. Cai, W. Zhan, Y. Guo, P. Hu, G. Lu, Y. Guo, Promoting Effects of In₂O₃ on Co₃O₄ for CO Oxidation: Tuning O₂ Activation and CO Adsorption Strength Simultaneously, *ACS Catal*. 4 (2014) 4143–4152. <https://doi.org/10.1021/CS501049R>.

- [134] B. Zhu, G. Yang, D. Gao, Y. Wu, J. Zhao, Y. Fu, S. Ma, Special atmosphere annealed Co₃O₄ porous nanoclusters with oxygen defects and high proportion of Co²⁺ for oxygen evolution reaction, *J Alloys Compd.* 806 (2019) 163–169. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.194>.
- [135] J. Hao, S. Peng, H. Li, S. Dang, T. Qin, Y. Wen, J. Huang, F. Ma, D. Gao, F. Li, G. Cao, A low crystallinity oxygen-vacancy-rich Co₃O₄ cathode for high-performance flexible asymmetric supercapacitors, *J Mater Chem A Mater.* 6 (2018) 16094–16100. <https://doi.org/10.1039/c8ta06349d>.
- [136] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy* (Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992), 1992.
- [137] D.A. Zatsepin, D.W. Boukhvalov, N. V Gavrilov, E.Z. Kurmaev, I.S. Zhidkov, XPS and DFT study of pulsed Bi-implantation of bulk and thin-films of ZnO-The role of oxygen imperfections, *Appl Surf Sci.* 387 (2016) 1093–1099. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.07.045>.
- [138] B.R. Strohmeier, D.M. Hercules, Surface spectroscopic characterization of the interaction between zinc ions and γ -alumina, *J Catal.* 86 (1984) 266–279. [https://doi.org/10.1016/0021-9517\(84\)90372-5](https://doi.org/10.1016/0021-9517(84)90372-5).
- [139] R. Al-Gaashani, S. Radiman, A.R. Daud, N. Tabet, Y. Al-Douri, XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, *Ceram Int.* 39 (2013) 2283–2292. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2012.08.075>.
- [140] G. Greczynski, L. Hultman, C 1s Peak of Adventitious Carbon Aligns to the Vacuum Level: Dire Consequences for Material's Bonding Assignment by Photoelectron Spectroscopy, *ChemPhysChem.* 18 (2017) 1507–1512. <https://doi.org/10.1002/CPHC.201700126>.
- [141] P. Swift, Adventitious carbon—the panacea for energy referencing?, *Surface and Interface Analysis.* 4 (1982) 47–51. <https://doi.org/10.1002/SIA.740040204>.
- [142] M. Kwoka, A. Kulis-Kapuscinska, D. Zappa, E. Comini, J. Szuber, Novel insight on the local surface properties of ZnO nanowires, *Nanotechnology.* 31 (2020) 465705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/AB8DEC>.
- [143] G. Greczynski, L. Hultman, The same chemical state of carbon gives rise to two peaks in X-ray photoelectron spectroscopy, *Scientific Reports* 2021 11:1. 11 (2021) 1–5. <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90780-9>.
- [144] Y. Yao, D. Sang, L. Zou, D. Zhang, Q. Wang, X. Wang, L. Wang, J. Yin, J. Fan, Q. Wang, Enhanced Photoluminescence and Electrical Properties of n-Al-Doped ZnO Nanorods/p-B-Doped Diamond Heterojunction, *International Journal of Molecular Sciences* 2022, Vol. 23, Page 3831. 23 (2022) 3831. <https://doi.org/10.3390/IJMS23073831>.
- [145] S. Yamamoto, H. Bluhm, K. Andersson, G. Ketteler, H. Ogasawara, M. Salmeron, A. Nilsson, In situ x-ray photoelectron spectroscopy studies of water on metals and oxides

- at ambient conditions, *Journal of Physics: Condensed Matter*. 20 (2008) 184025. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/18/184025>.
- [146] J.P. Łukaszewicz, M. Panas, J. Siedlewski, Sodium-doped carbon films for humidity sensor construction, *Sens Actuators B Chem.* 32 (1996) 221–226. [https://doi.org/10.1016/S0925-4005\(97\)80033-0](https://doi.org/10.1016/S0925-4005(97)80033-0).
- [147] A. Hassanpour, S. Shen, P. Bianucci, Sodium-doped oriented zinc oxide nanorod arrays: Insights into their aqueous growth design, crystal structure, and optical properties, *MRS Commun.* 8 (2018) 570–576. <https://doi.org/10.1557/mrc.2018.45>.
- [148] D. Bhattacharyya, S. Chaudhuri, A. Pal, Bandgap and optical transitions in thin films from reflectance measurements, *Vacuum.* 43 (1992) 313–316. [https://doi.org/10.1016/0042-207X\(92\)90163-Q](https://doi.org/10.1016/0042-207X(92)90163-Q).
- [149] N. Barreau, J.C. Bernède, S. Marsillac, Study of the new β -In₂S₃ containing Na thin films. Part II: Optical and electrical characterization of thin films, *J Cryst Growth.* 241 (2002) 51–56. [https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(02\)01243-5](https://doi.org/10.1016/S0022-0248(02)01243-5).
- [150] D. Barreca, C. Massignan, S. Daolio, M. Fabrizio, C. Piccirillo, L. Armelao, E. Tondello, Composition and Microstructure of Cobalt Oxide Thin Films Obtained from a Novel Cobalt(II) Precursor by Chemical Vapor Deposition, *Chemistry of Materials.* 13 (2001) 588–593. <https://doi.org/10.1021/CM001041X>.
- [151] N.A.M. Barakat, M.S. Khil, F.A. Sheikh, H.Y. Kim, Synthesis and optical properties of two cobalt oxides (CoO and Co₃O₄) nanofibers produced by electrospinning process, *Journal of Physical Chemistry C.* 112 (2008) 12225–12233. <https://doi.org/10.1021/jp8027353>.
- [152] M. Aadil, S. Zulfiqar, M. Shahid, S. Haider, I. Shakir, M.F. Warsi, Binder free mesoporous Ag-doped Co₃O₄ nanosheets with outstanding cyclic stability and rate capability for advanced supercapacitor applications, *J Alloys Compd.* 844 (2020) 156062. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2020.156062>.
- [153] A. Miquelot, M. Despotopoulou, C. Vahlas, C. Villeneuve, N. Dragoë, N. Prud'homme, O. Debieu, Morphological, structural, optical, and electrical study of nanostructured thin films: Charge transport mechanism of p-type Co₃O₄, *Mater Chem Phys.* 240 (2020) 122059. <https://doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2019.122059>.
- [154] M.M. Arafat, B. Dinan, S.A. Akbar, A.S.M.A. Haseeb, Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review, *Sensors.* 12 (2012) 7207–7258. <https://doi.org/10.3390/s120607207>.
- [155] V.N. Mishra, R.P. Agarwal, Sensitivity, response and recovery time of SnO₂ based thick-film sensor array for H₂, CO, CH₄ and LPG, *Microelectronics J.* 29 (1998) 861–874. [https://doi.org/10.1016/S0026-2692\(98\)00019-6](https://doi.org/10.1016/S0026-2692(98)00019-6).
- [156] V.H. Eiras, Análise dos efeitos de diferentes atmosferas sobre a fotocondutividade do Co₃O₄. 2022. 27f. Trabalho de conclusão de curso – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2022. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/16751>.

- [157] D.S. da Silva, Filmes finos de Zn(1-x)Cu(x)O crescidos por Spray Pirólise. 2017. 92f. Dissertação (Mestrado em Física) – Centro de Ciências Exatas e de tecnologia – Departamento de Física, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2017. <https://repositorio.ufscar.br/handle/ufscar/9933>.
- [158] V.F. Gantmakher, L.I. Man, *Electrons and Disorder in Solids*, *Electrons and Disorder in Solids*. 9780198567561 (2005) 1–240. <https://doi.org/10.1093/ACPROF:OSO/9780198567561.001.0001>.
- [159] E.A.D. Mott.N F., *Electronic process in non-crystalline materials*, Oxford University Press, 2012.
- [160] Z. Ye, T. Wang, S. Wu, X. Ji, Q. Zhang, Na-doped ZnO nanorods fabricated by chemical vapor deposition and their optoelectrical properties, *J Alloys Compd.* 690 (2017) 189–194. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2016.08.100>.
- [161] P.Y. Yu, M. Cardona, *Fundamentals of Semiconductors*, *Fundamentals of Semiconductors*. (1996). <https://doi.org/10.1007/978-3-662-03313-5>.
- [162] M.H. Elsayed, T.M. Elmorsi, A.M. Abuelela, A.E. Hassan, A.Z. Alhakemy, M.F. Bakr, H.H. Chou, Direct sunlight-active Na-doped ZnO photocatalyst for the mineralization of organic pollutants at different pH mediums, *J Taiwan Inst Chem Eng.* 115 (2020) 187–197. <https://doi.org/10.1016/J.JTICE.2020.10.018>.
- [163] B. Straube, G. Bridoux, C. Zapata, J.M. Ferreyra, M. Villafuerte, G. Simonelli, P. Esquinazi, C. Rodríguez Torres, S.I. Perez de Heluani, Effect of Doping and Morphology on UV Emission in Low-Dimensional ZnO:Na Structures, *Physica Status Solidi (b)*. 255 (2018) 1800056. <https://doi.org/10.1002/PSSB.201800056>.
- [164] A. Teke, Ü. Özgür, S. Doğan, X. Gu, H. Morkoç, B. Nemeth, J. Nause, H.O. Everitt, Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 70 (2004) 1–10. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.70.195207>.
- [165] B.K. Meyer, J. Sann, S. Lautenschläger, M.R. Wagner, A. Hoffmann, Ionized and neutral donor-bound excitons in ZnO, *Phys Rev B Condens Matter Mater Phys.* 76 (2007) 184120. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.184120>.
- [166] Y.J. Onofre, S. de Castro, M.P.F. de Godoy, Effect of traps localization in ZnO thin films by photoluminescence spectroscopy, *Mater Lett.* 188 (2017) 37–40. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.10.081>.
- [167] L.W. Wang, F. Wu, D.X. Tian, W.J. Li, L. Fang, C.Y. Kong, M. Zhou, Effects of Na content on structural and optical properties of Na-doped ZnO thin films prepared by sol-gel method, *J Alloys Compd.* 623 (2015) 367–373. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2014.11.055>.
- [168] L. Cabral, V. Lopez-Richard, J.L.F. Da Silva, G.E. Marques, M.P. Lima, Y.J. Onofre, M.D. Teodoro, M.P.F. de Godoy, Insights into the nature of optically active defects of ZnO, *J Lumin.* 227 (2020) 117536. <https://doi.org/10.1016/J.JLUMIN.2020.117536>.

- [169] A. Bera, D. Basak, Carrier relaxation through two-electron process during photoconduction in highly UV sensitive quasi-one-dimensional ZnO nanowires, *Appl Phys Lett*. 93 (2008) 53102. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2968131>.
- [170] S. Dhara, P.K. Giri, Stable p-type conductivity and enhanced photoconductivity from nitrogen-doped annealed ZnO thin film, *Thin Solid Films*. 520 (2012) 5000–5006. <https://doi.org/10.1016/J.TSF.2012.02.081>.
- [171] S.B. Zhang, S.H. Wei, A. Zunger, Intrinsic *n*-type versus *p*-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO, *Phys Rev B*. 63 (2001) 075205. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.63.075205>.
- [172] A.Y. Polyakov, N.B. Smirnov, A. V. Govorkov, A.I. Belogorokhov, E.A. Kozhukhova, A. V. Markov, A. Osinsky, J.W. Dong, S.J. Pearton, Persistent photoconductivity in p-type ZnO(N) grown by molecular beam epitaxy, *Appl Phys Lett*. 90 (2007) 132103. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.2717089>.
- [173] A.B. De Paiva, R.S. Wengenroth Silva, M.P.F. De Godoy, L.M. Bolaños Vargas, M.L. Peres, D.A.W. Soares, V. Lopez-Richard, Temperature, detriment, or advantage for memory emergence: The case of ZnO, *Journal of Chemical Physics*. 157 (2022). <https://doi.org/10.1063/5.0097470/2841591>.
- [174] N. Pratyusha, S. Mandal, R.B. Peesa, M. Suhail, Area of Hysteresis Loop of a Generic Memristor Emulator, 2019 4th International Conference on Smart and Sustainable Technologies, SpliTech 2019. (2019). <https://doi.org/10.23919/SPLITECH.2019.8783019>.
- [175] M. Kubicek, R. Schmitt, F. Messerschmitt, J.L.M. Rupp, Uncovering Two Competing Switching Mechanisms for Epitaxial and Ultrathin Strontium Titanate-Based Resistive Switching Bits, *ACS Nano*. 9 (2015) 10737–10748. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02752>.
- [176] M. Rogala, P.J. Kowalczyk, P. Dabrowski, I. Wlasny, W. Kozłowski, A. Busiakiewicz, S. Pawłowski, G. Dobinski, M. Smolny, I. Karaduman, L. Lipinska, R. Kozinski, K. Librant, J. Jagiello, K. Grodecki, J.M. Baranowski, K. Szot, Z. Klusek, The role of water in resistive switching in graphene oxide, *Appl Phys Lett*. 106 (2015) 263104. <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/1.4923323>.
- [177] S. Kanaparthi, S.G. Singh, Chemiresistive Sensor Based on Zinc Oxide Nanoflakes for CO₂ Detection, *ACS Appl Nano Mater*. 2 (2019) 700–706. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsanm.8b01763>.
- [178] N. Barsan, U. Weimar, Conduction model of metal oxide gas sensors, *J Electroceram*. 7 (2001) 143–167. <https://doi.org/10.1023/A:1014405811371/METRICS>.
- [179] A.H. Peterson, S.M. Sawyer, Oxygen Adsorption and Photoconduction Models for Metal Oxide Semiconductors: A Review, *IEEE Sens J*. 21 (2021) 16409–16427. <https://doi.org/10.1109/JSEN.2021.3077383>.
- [180] M.A. Basyooni, M. Shaban, A.M. El Sayed, Enhanced Gas Sensing Properties of Spin-coated Na-doped ZnO Nanostructured Films, *Scientific Reports* 2017 7:1. 7 (2017) 1–12. <https://doi.org/10.1038/SREP41716>.

- [181] A. Gankanda, D.M. Cwiertny, V.H. Grassian, Role of Atmospheric CO₂ and H₂O Adsorption on ZnO and CuO Nanoparticle Aging: Formation of New Surface Phases and the Impact on Nanoparticle Dissolution, *Journal of Physical Chemistry C*. 120 (2016) 19195–19203.
https://doi.org/10.1021/ACS.JPCC.6B05931/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2016-05931E_0009.JPEG.
- [182] A. Kahyarian, M. Achour, S. Nestic, Mathematical modeling of uniform CO₂ corrosion, *Trends in Oil and Gas Corrosion Research and Technologies: Production and Transmission*. (2017) 805–849. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-101105-8.00034-6>.
- [183] D.C. Look, *Electrical characterization of GaAs materials and devices*, Wiley, New York, 1989.
- [184] E.S. Ribeiro, M.S.P. Francisco, Y. Gushikem, J.E. Gonçalves, Princípios básicos de XAS e XPS, *Revista Chemkeys*. (2003) 1–23.
<https://doi.org/10.20396/CHEMKEYS.V0I2.9610>.
- [185] M.A. Brisk, A.D. Baker, Shake-up satellites in X-ray photoelectron spectroscopy, *J Electron Spectros Relat Phenomena*. 7 (1975) 197–213. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(75\)80061-2](https://doi.org/10.1016/0368-2048(75)80061-2).

Apêndices

Apêndice A – Produção Intelectual

Artigos Publicados

1. Ana Luiza C. Silva, Ariano D. Rodrigues, Renato G. Jasinevicius, Mario P. F de Godoy. Tuning the photoconductivity of Co_3O_4 thin films by defect engineering. *Applied Surface Science*, v. 606, p. 154943, 2022.
2. Luis M. B. Vargas, Matheus J. da Silva, Suelen de Castro, Ana Luiza C. Silva, Aline B. Paiva, Márcio D. Teodoro, Marcio P. F. de Godoy, Demétrius A. W. Soares, Marcelos L. Peres. Fast and broadband photoresponse in CdO thin film. *Journal of Luminescence*, v. 260, p. 119873, 2023.

Artigos Submetidos

1. Camila Ianhez-Pereira, Akhil Kuriakose, Ariano De Giovanni Rodrigues, Ana Luiza Costa Silva, Ottavia Jedrkiewicz, Monica Bollani, Marcio Peron Franco de Godoy. Evaluation of microscale crystallinity modification induced by laser writing on Mn_3O_4 thin films. *Optical Materials*. Data da submissão: 12 de Setembro 2023.

Artigos em Fase de Escrita

1. Ana Luiza Costa Silva, Luis M. Bolaños Vargas, Ariano De Giovanni Rodrigues, Adenilson J. Chiquito, Marcio D. Teodoro, Marcelos L. Peres, Marcio P. F. de Godoy. *Photoresponse enhancement of p-type Na-doped ZnO films*.
2. Ana Luiza Costa Silva, Rafael Schio Wengenroth Silva, Lucas Augusto Moisés, Adenilson José Chiquito, Marcio Peron Franco de Godoy, Victor Lopez-Richard. *Exploiting the resistive memory of sequential REDOX reactions in Na-doped ZnO surfaces*.
3. Marcio Peron Franco de Godoy, Mauricio M. Lima, Mohammad A. Nasiri, Ana Luiza Costa Silva, Ariano Rodrigues, Andres Cantarero. *Spray pyrolysis as an alternative route to produce thermoelectric layers of NaxCoO_2* .

Trabalhos Apresentados em Congressos

1. Silva, A. L. C., Vargas, L. M. B., Rodrigues, A. D. R., Chiquito, A. J., Peres, M. L., Godoy, M. P. F. *The effect of Na doping on the photoconductivity of p-type ZnO thin films*. Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, 2023, Ouro Preto, MG – Brasil. (Apresentação oral/Congresso).
2. Silva, A. L. C., Rodrigues, A. D. G., Jasinevicius, R., Godoy, M. P. F. *Tuning Photoconductivity Properties of Co₃O₄ Thin Films*. MRS Fall Meeting & Exhibit Boston, 2022, Massachusetts – USA. (Apresentação de pôster/ Congresso).
3. Godoy, M. P. F., Lima, M. M., Nasiri, M. A., Silva, A. L. C., Rodrigues, A. D. G., Cantarero, A. *Spray pyrolysis as an alternative route to produce thermoelectric layers of Na_xCoO₂*. MRS Fall Meeting & Exhibit Boston, 2022, Massachusetts – USA. (Apresentação de oral/Congresso).
4. Silva, A. L. C., Rodrigues, A. D. R., Godoy, M. P. F. *Photoconductivity of Co₃O₄ thin films dependent on annealing conditions*. Encontro de Outono da Sociedade Brasileira de Física, 2022, São Paulo, SP – Brasil. (Apresentação oral/Congresso).
5. Valêncio, L. T. C., Silva, A. L. C., Godoy, M. P. F. *The effect of atmospheres on the thermal treatment of ZnO films*. Career Development Workshop for Woman in Physics, 2019, Trieste (ICTP) – Itália. (Apresentação de pôster/Workshop).