



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de Rio Claro

Lucas Augusto Moisés

**Estudo da influência de parâmetros de manufatura e de
caracterização nas propriedades fotocondutivas de filmes de
óxidos metálicos processados por solução.**

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Coorientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro – SP

2018

Lucas Augusto Moisés

Estudo da influência de parâmetros de manufatura e de caracterização nas propriedades fotocondutivas de filmes de óxidos metálicos processados por solução.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física, junto ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro.

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

Coorientador: Prof. Dr. Giovani Gozzi

Rio Claro – SP

2018

M714e Moisés, Lucas Augusto
Estudo da influência de parâmetros de manufatura e de caracterização nas propriedades fotocondutivas de filmes de óxidos metálicos processados por solução. / Lucas Augusto Moisés. -- Rio Claro, 2018
78 p. : il., tabs., fotos

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro
Orientador: Lucas Fugikawa Santos
Coorientador: Giovanni Gozzi

1. filme fino transparente. 2. experimento fatorial de dois níveis. 3. fotocondutividade. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Lucas Augusto Moisés

Estudo da influência de parâmetros de manufatura e de caracterização nas propriedades fotocondutivas de filmes de óxidos metálicos processados por solução.

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do título de mestre em Física, junto ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Geociências e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de Rio Claro.

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

UNESP – Rio Claro

Prof. Dr. Gregório Couto Faria

USP – São Carlos

Prof. Dr. Cleber Alexandre de Amorim

UNESP - Tupã

Data da Defesa: 11/09/2018

Resultado: APROVADO

Rio Claro – SP

2018

Agradecimentos

Agradeço a Deus pelas oportunidades e condições para eu realizar esse trabalho. Agradeço aos meus pais pelo carinho, atenção, paciência e apoio em todas as etapas da realização desse mestrado. Aos meus irmãos, Isaias e Daniel, pelo companheirismo em todo tempo.

Agradeço ao prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos que propôs esse trabalho e confiou a mim a sua realização. Agradeço também ao prof. Dr. Giovani Gozzi pelas orientações e sugestões. Além da orientação desses dois professores, agradeço pela amizade e companheirismo desenvolvido nesse tempo, o que tornou a vivência muito agradável.

Agradeço a minha namorada Luana pelo carinho e apoio, principalmente nos momentos de grande preocupação desse mestrado.

Agradeço aos colegas de laboratório Alisson Henrique Ferreira Marques, Bruno Farias da Silva, Danilo Santos, Denis Expedito Martins, Flávio Feres, Guilherme Marino Toso, Guilherme Rodrigues de Lima, João Paulo Braga, José Bruno Cantuária, Kayo de Oliveira, Luiza Gualter Ramires e Matheus Henrique Quadros que, além de me ajudarem naquilo que foi preciso, compartilharam comigo experiências, opiniões e bons momentos de descontração e risadas.

Agradeço aos amigos Henrique Reatto Porcel e Murilo Ferriolli Marques, que desde o tempo de graduação sempre compartilharam comigo ideias, bons momentos e companheirismo.

Agradeço ao André, Geraldo e Leandro, técnicos do departamento de Física, pelo suporte e prontidão em tudo aquilo que foi necessário. Em especial, agradeço ao André, que se tornou um grande amigo. Agradeço também as meninas da limpeza pela amizade desenvolvida nesse período.

Agradeço à administração do Departamento de Física da Unesp de Rio Claro e aos professores desse departamento que ofereceram condições, desde o meu primeiro dia de aula na graduação (em 03/2011), para que eu chegasse até aqui.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Resumo

No presente trabalho produziram-se filmes finos transparentes de ZnO depositados pela técnica de *spray-pirólise* com objetivo de estudar o comportamento de suas propriedades elétricas durante a incidência de luz UV e após a incidência de luz (no escuro). Para tal, foram propostos três designs experimentais do tipo fatorial de dois níveis, um do tipo fatorial fracionário com base no modelo de Plackett-Burman e dois fatoriais completos. Na realização desses experimentos, variou-se parâmetros de produção do filme e também parâmetros experimentais no momento da realização da medida, sendo nove parâmetros no total. Através dos dados obtidos nesses experimentos, obteve-se respostas experimentais. Em cima disso foram realizadas análises estatísticas. Assim, através dessas análises se conheceu quais os fatores experimentais tiveram maior influência em cada uma dessas respostas e os resultados obtidos tiveram um bom acordo com a teoria, indicando a eficácia dos experimentos fatoriais de dois níveis realizados. Por fim, foi realizado medidas de predição e comparado as respostas obtidas nessas medidas com os dados estatísticos obtidos. Através dessa comparação, foi encontrado uma resposta reprodutível, indicando assim a possibilidade aplicação de filmes de ZnO na área de sensores.

Palavras Chaves: Filme fino transparente, experimento fatorial de dois níveis, Fotocondutividade.

Abstract

In the present work, transparent thin films of ZnO deposited by the spray-pyrolysis technique were used to study the behavior of their electrical properties during the incidence of UV light and after the incidence of light (in the dark). For that, three experimental designs of the two-level factorial type were proposed, one of the fractional factorial type based on the Plackett-Burman model and two complete factorials. In the performance of these experiments, parameters of production of the film were varied as well as experimental parameters at the moment of the measurement, being nine parameters in total. Through the data obtained in these experiments, experimental responses were obtained. Statistical analyzes were performed on top of this. Thus, through these analyzes it was known which experimental factors had the greatest influence on each one of these responses and the results obtained had a good agreement with the theory, indicating the effectiveness of the two-level factorial experiments performed. Finally, prediction measures were performed and the responses obtained in these measurements were compared with the statistical data obtained. Through this comparison, a reproducible response was found, thus indicating the possibility of applying ZnO films in the area of sensors.

Keywords: Transparent thin film, two-factorial experiment, photoconductivity.

Lista de Figuras

Figura 2-1: Bandas de energia referentes a: (a) átomo isolado, (b) Sistema com 4 átomos, (c) 1 Mol de átomos.....	4
Figura 2-2: Bandas de energias para diferentes tipos de materiais	5
Figura 2-3: célula unitária de ZnO	7
Figura 2-4: a) Incidência de fótons no material com energia maior que a do “ <i>gap</i> ”. b) Promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, favorecendo assim a condução elétrica no material.	8
Figura 2-5: Representação esquemática do modelo de condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n	9
Figura 2-6: Representação esquemática do modelo de condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n sob incidência de Luz.	11
Figura 3-1: a) Equipamento de banho ultrassônico utilizado. b) Limpador plasma utilizado na preparação final dos substratos.	16
Figura 3-2: a) Sistema utilizado para deposição por spray-pirólise. b) Visão superior da máscara de alumínio utilizada na deposição do filme no substrato. c) Visão inferior da máscara de alumínio.	17
Figura 3-3: Representação esquemática do sistema de deposição por spray-pirólise utilizado.	18
Figura 3-4: Evaporadora de metal Edwards AUTO 306 utilizada na deposição dos eletrodos sobre o filme de ZnO	19
Figura 3-5: a) Máscara utilizada para a deposição dos eletrodos sobre o filme na primeira configuração b) Amostra finalizada.	20
Figura 3-6: a) Máscara utilizada para a deposição dos eletrodos sobre o filme na segunda configuração. b) Amostra finalizada e com contatos elétricos para realização das medidas.	20
Figura 3-7: Representação esquemática da disposição dos equipamentos utilizados na realização das caracterizações I x V.	22
Figura 3-8: Fluxograma referente ao Experimento 1.	24
Figura 3-9: Representação esquemática da disposição dos equipamentos utilizados na realização das caracterizações elétricas referentes ao experimento 2.	24
Figura 3-10: Fluxograma referente ao Experimento 2.	25

Figura 3-11: Representação esquemática da disposição dos equipamentos utilizados na realização das caracterizações elétricas referentes ao experimento 2.	26
Figura 4-1: Dados de corrente x tensão aplicada (I x V) obtidos na realização das 12 medidas no procedimento 1. No canto superior esquerdo de cada gráfico está presente o número da medida cuja os dados presente no mesmo foram obtidos.....	29
Figura 4-2: $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da potência luminosa/mm ² para a medida 6 (gráfico A), medida 12 (gráfico B) e medida 9 (gráfico C).....	30
Figura 4-3: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos parâmetros α obtidos nas doze medidas	33
Figura 4-4: Gráfico da Emissão Normalizada dos LEDs utilizados em função do comprimento de onda (no Eixo das ordenadas da esquerda em preto) superposto com o espectro de absorção do Filme de ZnO (eixo das ordenadas em azul).....	34
Figura 4-5: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos parâmetros α obtidos nos gráficos de $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da corrente aplicada no LED das doze medidas.	36
Figura 4-6: Dados de corrente x tensão aplicada (I x V) obtidos na realização das 12 medidas no procedimento 2. No canto superior esquerdo de cada gráfico está presente o número da medida cuja os dados presentes no mesmo foram obtidos.	40
Figura 4-7: $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função do tempo de decaimento para a medida 9 (gráfico A) e medida 11 (gráfico B).....	41
Figura 4-8 : Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos tempos característicos (τ) obtidos nos gráficos de $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função do tempo de decaimento das doze medidas.	43
Figura 4-9: Dados obtidos nas medidas de 1 a 10 para o Experimento 1. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.....	46
Figura 4-10: Dados obtidos nas medidas de 11 a 19 para o Experimento 1. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.....	47
Figura 4-11: Gráfico referente à medida 12 onde estão especificadas todas as respostas experimentais coletadas das 19 medidas.	49
Figura 4-12: Gráfico de Pareto referente a análise estatística da condutância da amostra imediatamente antes da incidência de luz (G_{escuro})	50

Figura 4-13: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico de aumento da condutância da amostra devido a aplicação de Luz.....	52
Figura 4-14: Análise estatística dos dados do logarítmico da condutância máxima atingida pela amostra durante a aplicação da luz do LED no período de 10 minutos....	54
Figura 4-15: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico da diminuição da condutância logo após interromper a incidência de luz na amostra	56
Figura 4-16: Dados obtidos nas medidas de 1 a 10 referentes ao experimento 2. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.....	59
Figura 4-17: Dados obtidos nas medidas de 11 a 20 referentes ao experimento 2. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.....	60
Figura 4-18: Gráfico de Pareto referente à análise estatística da condutância da amostra imediatamente antes da incidência de luz no experimento 2.....	62
Figura 4-19: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico de aumento da condutância da amostra devido a aplicação de Luz no experimento 2.	64
Figura 4-20: Análise estatística dos dados do logarítmico da condutância máxima atingida pela amostra durante a aplicação da luz do LED no período de 40 minutos no experimento 2.	66
Figura 4-21: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico da diminuição da condutância logo após interromper a incidência de luz na amostra no experimento 2.....	69
Figura 4-22: Dados obtidos na realização das medidas de predição.....	71
Figura 4-23: Gráfico de Predição obtido através dos dados de $\tau_{diminuição}$ para o Experimento 1. Os pontos em vermelho referem-se a essa resposta, obtidas nas medidas de predição.....	72

Lista de Símbolos

G – Condutância

e^- - Carga elétrica do elétron

h – Constante de Planck

h^+ – Vacância, ausência de elétron

I - Corrente

K_B – Constante de Boltzman

n_s – Quantidade de portadores de cargas com energia suficiente para transpor determinada barreira de potencial

N_d – Densidade de portadores

q – Carga elétrica

R – Agente redutor

T – Temperatura

V – Tensão

V_s – Potencial elétrico da região da depleção

σ – Condutividade

τ – tempo característico do decaimento da condutividade

Lista de Abreviações

ALD – Deposição de camada atômica

H – Hidrogênio

ITO – Óxido de índio-estanho

LCD – Display de cristal líquido

LED – Diodo eletroluminescente

N_2 – Gás nitrogênio

O_2 – Gás oxigênio

OLED – Diodo eletroluminescente orgânico

OPV – Célula solar orgânica

PLD – Deposição por laser pulsado

TFT – Transistor de filme fino

UV – Ultravioleta

ZnO – Óxido de Zinco

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Materiais semicondutores: propriedades eletrônicas.....	3
2.2	Óxidos metálicos semicondutores e Óxido de Zinco (ZnO).....	6
2.3	Fotocondutividade em semicondutores.....	7
2.4	Modelo de condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n.....	8
2.5	Análise utilizando experimentos com design fatorial de dois níveis.....	11
2.6	Experimentos de Plackett-Burmann.....	12
2.7	Software utilizado para Análises.....	13
3	Métodos Experimentais.....	15
3.1	Preparação do substrato:.....	15
3.2	Preparação das soluções de ZnO:.....	16
3.3	Deposição das soluções pelo método de spray-pirólise:.....	16
3.4	Deposição dos eletrodos de alumínio sobre o filme:.....	18
3.5	Realização das caracterizações elétricas.....	20
3.5.1	Experimento Plackett-Burman.....	20
3.5.2	Experimentos Fatorial Completo.....	23
4	Resultados.....	27
4.1	Experimento de Plackett Burman.....	27
4.2	Experimento 1.....	44
4.3	Experimento 2.....	57
4.4	Experimento de Predição.....	70
5	Conclusões.....	73
6	Bibliografia.....	75

1 Introdução

A demanda por filmes finos transparentes semicondutores tem aumentando ultimamente devido principalmente ao interesse de aplicação em dispositivos e componentes eletrônicos, tais como transistores de filmes finos (TFT), diodos eletroluminescentes orgânicos (OLEDs), displays de cristal líquido (LCD), células solares orgânicas (OPVs), dentre outros (TSAY, FAN, *et al.*, 2010) (LU e WONG, 2014).

Os óxidos semicondutores transparentes pertencem a classe de materiais mais comumente empregada na produção desses filmes finos transparentes. O óxido de Zinco (In_2O_3), comumente chamado de ITO, atualmente é a opção mais utilizada para a produção de desses filmes, com cerca de 85% de transmitância na região do visível (ASKARI, FALLAH, *et al.*, 2014). Porém devido ao seu alto custo de produção, novas opções de óxidos metálicos que possuam alto grau de transparência são pesquisadas a fim de substituí-lo (CLATOT, CAMPET, *et al.*)

O Óxido de Zinco (ZnO) surge como uma opção uma vez que possui transmitância de luz na região do visível de 80% e propriedades de um semicondutor, e possui custo de produção baixo (XU, LI, *et al.*, 2011). Outros dois fatores que também contribuem para seu uso é sua alta estabilidade química e o fato de ser um material não tóxico (REN, CHIOU e HSUE, 2004). Diversas técnicas de deposição têm sido utilizadas na produção de filmes finos de ZnO, como a técnica de *sputtering*, (SONG, WIDENBORG, *et al.*, 2002) que requer minucioso controle de recursos como espessura, pressão, câmara de alto vácuo, fluxo de gás, fonte de geração de plasma e taxa de deposição. Outra técnica também empregada é deposição por laser pulsado (PLD) (BRILIS, ROMESIS, *et al.*, 2005), que é ainda mais complexa. Uma técnica também utilizada é denominada de ALD (atomic layer deposition) na qual utiliza o conceito de meia-reação para produção do filme e possui alto controle da espessura do filme (JOHNSON, HULTQVIST e BENT, 2014). Através da utilização dessas técnicas já se produzem filmes com boa transmissão óptica, porém não são técnicas eficientes no que tange a filmes de grandes áreas. Deste modo, a técnica de *spray-pirólise* tem se mostrado como uma solução potencialmente interessante e tem recebido um crescente interesse. Essa técnica possui também a vantagem de ser de baixo custo (em relação a equipamentos), além do processo de fabricação dos filmes ser simples quando comparado com outras técnicas (PEREDNIS e J. GAUCKLER, 2005).

No presente trabalho se produziu filmes finos transparentes de ZnO depositados pela técnica de *spray-pirólise* com objetivo de estudar o comportamento de suas propriedades elétricas sob incidência de luz UV, visando a aplicação deste material em sensores de radiação UV e compostos voláteis ou gases. Uma outra motivação desse trabalho foi o estudo e compreensão dos processos relacionados a fotocondutividade persistente nestes materiais, indo desde a microestrutura até a formação dos dispositivos. Para tal, variou-se parâmetros de produção do filme (número de camadas depositadas, temperatura da chapa aquecedora) e também parâmetros ambientais no momento da realização da caracterização (pressão, temperatura da amostra, gás que compõe a atmosfera). Foi variado também o comprimento de onda da luz, a irradiância da luz incidente, razão de aspecto do filme e a tensão aplicada na amostra.

2 Revisão Bibliográfica

O objetivo desse capítulo é descrever os aspectos teóricos envolvidos na análise dos dados obtidos. Na primeira seção (2.1) será descrito a estrutura eletrônica de um semicondutor intrínseco e extrínseco. Na seção (2.2) serão apresentadas as propriedades de óxidos semicondutores em geral e também propriedades específicas do óxido utilizado nesse trabalho: o óxido de Zinco (ZnO). Na seção (2.3), a fotocondutividade em semicondutores será brevemente discutida e na seção subsequente (2.4) será apresentado o modelo que elucida a condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n. Em seguida será discutido o conceito de design experimental fatorial completo de dois níveis (na seção 2.5) e design experimental fatorial incompleto de dois níveis baseado no modelo de Plackett-Burman (na seção 2.6). Por fim, na seção 2.7, será apresentado brevemente o software Chemoface utilizado nas análises desse trabalho.

2.1 Materiais semicondutores: propriedades eletrônicas.

A maioria de materiais semicondutores possuem estruturas morfológicas cristalinas formadas por ligações covalentes. As propriedades elétricas desses materiais dependem das características da superposição dos orbitais atômicos dos elementos que compõem tais materiais. Essas propriedades podem ser entendidas com base na teoria de Bandas (ROBERT EISBERG, 1994) que enuncia que em um sistema com N átomos idênticos, cada um dos orbitais desses átomos dá origem a N novos orbitais, formando assim um conjunto de N níveis de energia muito próximos; esse conjunto denomina-se Banda de Energia. Considerando que em um sólido possui 10^{23} átomos/mol e uma banda de energia de 1eV, conclui-se que a diferença de energia entre dois níveis próximos é muito pequena (uma vez que níveis, quanticamente, não assumem mesmo valor), constituindo assim uma banda praticamente contínua (COHEN-TANNOUDJI, DIU e LALOE, 1977)(ver Figura 2-1).

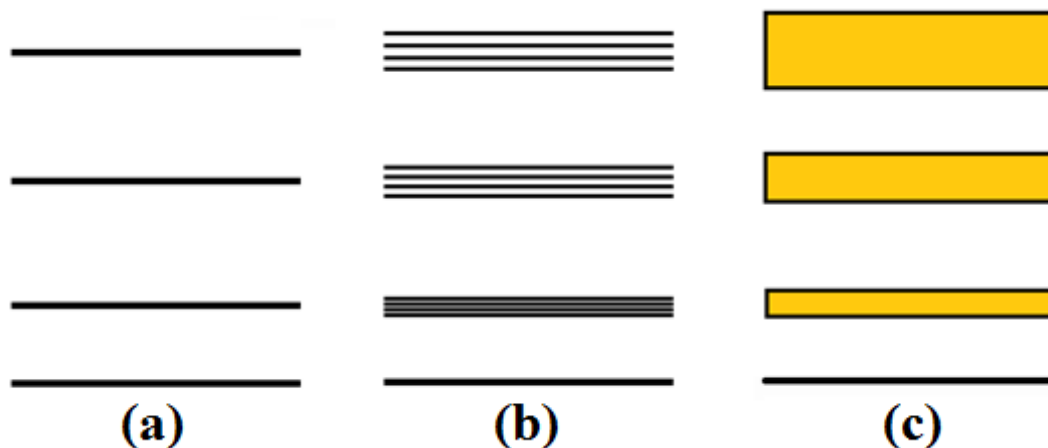


Figura 2-1: Bandas de energia referentes a: (a) átomo isolado, (b) Sistema com 4 átomos, (c) 1 Mol de átomos. (Fonte: próprio autor)

As bandas de energia podem estar ou não ocupadas de elétrons. Desta forma, quando um campo elétrico é aplicado ao material, os elétrons só adquirirão mobilidade se existirem níveis desocupados de energia na banda em que se situam (FEYNMAN , LEIGHTON e SANDS, 2008). Se esses níveis não existirem, não haverá mobilidade de portadores de cargas, e o material se comportará como um isolante elétrico. Denomina-se banda de valência a banda formada por níveis de energia ocupados por elétrons da última camada da distribuição eletrônica do elemento que compõe o material. A banda formada pela superposição dos orbitais subsequentes a camada de valência é denominada banda de condução. Entre essas duas bandas existe uma região energética quanticamente proibida denominada “*gap*” e a dimensão energética desta região determina se um material é condutor, semiconductor ou isolante (KITTEL, 2005).

Como ilustrado na Figura 2-2, materiais condutores possuem “*gap*” praticamente nulo, o que favorece o trânsito dos elétrons da banda de condução para banda de valência. Com isso, ambas as bandas se tornam semipreenchidas, favorecendo-se deste modo a mobilidade dos portadores de carga e assim o material passa a conduzir eletricidade. Os materiais isolantes, por sua vez, possuem banda de valência completamente preenchida por elétrons e banda de condução completamente vazia e a região proibida entre essas duas bandas é suficientemente grande para tornar pouco provável o salto de elétrons entre essas bandas em temperatura ambiente. No diamante, material isolante, essa região proibida possui energia de cerca de 7eV (FEYNMAN , LEIGHTON e SANDS, 2008). Considerando que a energia térmica seja dada por $K_B \cdot T$, a condução elétrica no diamante se torna pouco provável, uma vez que os elétrons desse material possuem cerca de 0,026

eV em temperatura ambiente, energia significativamente menor quando comparada com a energia de “*gap*”.

Os materiais semicondutores, assim como os isolantes, possuem a banda de valência preenchida por elétrons e a de condução vazia. Porém a região proibida entre essas bandas é suficientemente menor de modo que, em temperaturas acima do zero absoluto, os elétrons da banda de valência possuem energia suficiente para saltarem para a banda de condução acarretando assim buracos na banda de valência (portadores com carga positiva), e por consequência o material passa a ter portadores móveis com carga negativa na banda de condução e positiva na banda de valência. Como os portadores de ambas as bandas adquirem mobilidade, o material passa assim a conduzir eletricidade (R. ASKELAND, P. FULAY e J. WRIGHT, 2010). A energia de “*gap*” limite a partir da qual o material é isolante e não semicondutor é de cerca de 3 eV (SWART, 2008). Pode-se citar o silício como exemplo, um dos elementos semicondutores mais utilizados na indústria eletrônica, que é um sólido formado por uma estrutura cristalina de ligações covalentes com um “*gap*” de 1eV.

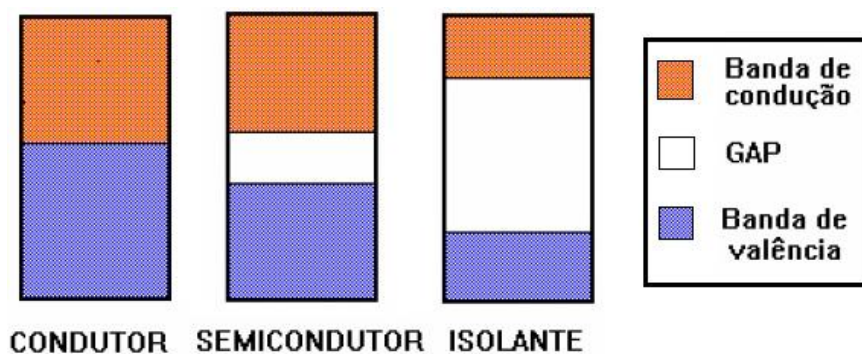


Figura 2-2: Bandas de energias para diferentes tipos de materiais. (Fonte: próprio autor).

Os semicondutores podem sofrer variações nas suas características elétricas quando dopado com impurezas, passando assim a ser nomeado de semicondutor extrínseco. Um semicondutor tetravalente como, por exemplo, o Germânio (Ge) ou o Silício (Si), quando dopado com uma impureza pentavalente, que passa a compor a rede cristalina formando quatro ligações covalentes com os átomos vizinhos da rede. O quinto elétron que não estabeleceu ligação pode ser facilmente excitado para a banda de condução mesmo a baixas temperaturas devido a sua baixa energia de ionização,

permitindo assim a condução de elétrica no material. Nessas condições, o átomo de impureza é denominado “doador” e o semiconductor tipo-n. Por sua vez, quando um semiconductor tetravalente é dopado com impurezas trivalentes, os átomos inseridos na rede cristalina apresentam ausência de uma ligação ocasionada pela ausência do quarto elétron na impureza. Esta falha na ligação é interpretada como um buraco de carga positiva, gerada na banda de valência do semiconductor. Esse tipo de material é denominado de semiconductor tipo-p e a impureza de “aceitadora” (D. CALLISTER JUNIOR e G. RETHWISH, 2012).

2.2 Óxidos metálicos semicondutores e Óxido de Zinco (ZnO)

Óxidos metálicos semicondutores são materiais cristalinos cujo a célula unitária, como o nome sugere, é constituída de átomos de um determinado metal e átomos de oxigênio como, por exemplo, o ZnO (utilizado nesse trabalho). Esses materiais possuem alto grau de transparência ótica na região do visível, moderada condutividade elétrica, poder de processamento por via úmida (via solução), baixa temperatura de processamento o que permite a utilização em substratos finos e/ou flexíveis e uma boa capacidade de produção em larga escala (JEONG, 2011). Todas essas características permitem classificar esses óxidos como uma classe promissora de materiais.

Os óxidos metálicos podem ser um semiconductor do tipo-n, onde os portadores majoritários são elétrons, do tipo-p em que os portadores majoritários são buracos (ausência de elétrons) ou um isolante (M. M. ARAFAT, 2012).

No presente trabalho, foi utilizado Óxido de Zinco (ZnO) para produção de filmes finos de óxidos semicondutores transparentes. Aproveitando do fato que os óxidos metálicos podem ser processados via úmida, utilizou-se a técnica de *spray-pirólise* para a produção dos filmes.

ZnO é um semiconductor intrinsecamente do tipo n. Sua energia de gap é da ordem de 3,37 eV e possui elevada transmissão ótica na região do visível (cerca de 80%) (M K JAYARAJ, 2012) e há relatos na literatura que sua mobilidade pode atingir valores de até $35 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ADAMOPOULOS, THOMAS, *et al.*, 2011) (FORTUNATO, BARQUINHA e MARTINS, 2012). É um material barato, abundante na natureza e não é tóxico (REN, CHIOU e HSUE, 2004). Possui diversas áreas com elevado potencial de aplicação, tais como na indústria da borracha, farmacêutica, cosméticos, indústria têxtil,

na eletrônica e eletro-tecnologia (AGNIESZKA KOŁODZIEJCZAK-RADZMSKA, 2014).

O ZnO possui estrutura cristalina hexagonal compacta do tipo wurkizita, com átomos de Zn (cátion) no centro de um tetraedro de uma célula unitária coordenado e distorcida por quatro átomos de oxigênio (ânions) (BETTINA LUDI, 2013), conforme a Figura 2,3 a seguir.

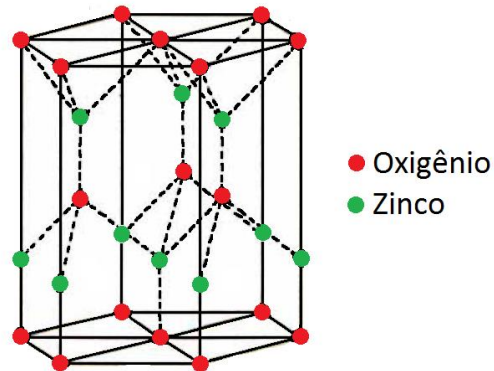


Figura 2-3: célula unitária de ZnO. (Fonte: próprio autor).

Uma vez que a estrutura hexagonal possui cerca de 66% de seu espaço vazio, tal fato colabora na incorporação de dopantes ou impurezas na sua estrutura.

2.3 Fotocondutividade em semicondutores

Semicondutores de “gap” direto são aqueles em que o mínimo da banda de condução está situado logo acima do máximo da banda de valência. O material semicondutor utilizado nesse trabalho, o ZnO, é um semicondutor de “gap” direto (FRANKLIN, E.EKUMA, *et al.*, 2013). Inicialmente, um semicondutor possui a banda de valência com os estados completamente preenchidos e a banda de condução vazia, sem a presença de elétrons. É conhecido que quando um semicondutor de gap direto é posto sobe incidência de luz com energia superior a energia de “gap” do material, ocorre a excitação e promoção de alguns elétrons presentes na banda de valência para a banda de condução, formando assim um par elétron buraco, de acordo com Equação 1 (ROBERT EISBERG, 2004):

$$h\nu = h^+ + e^- \text{ (Equação 1)}$$

Deste modo, o material que antes da incidência de luz se comportava como um condutor fraco passa a possuir um número maior de estados desocupados na banda de valência e de elétrons na banda de condução (D. CALLISTER JUNIOR e G. RETHWISH, 2012). Isso favorece a mobilidade dos portadores e como consequência o material aumenta sua condutividade. A seguir, na Figura 2-4, esquematicamente está representado o processo físico envolvido na fotocondução de um semiconductor de “gap” direto.

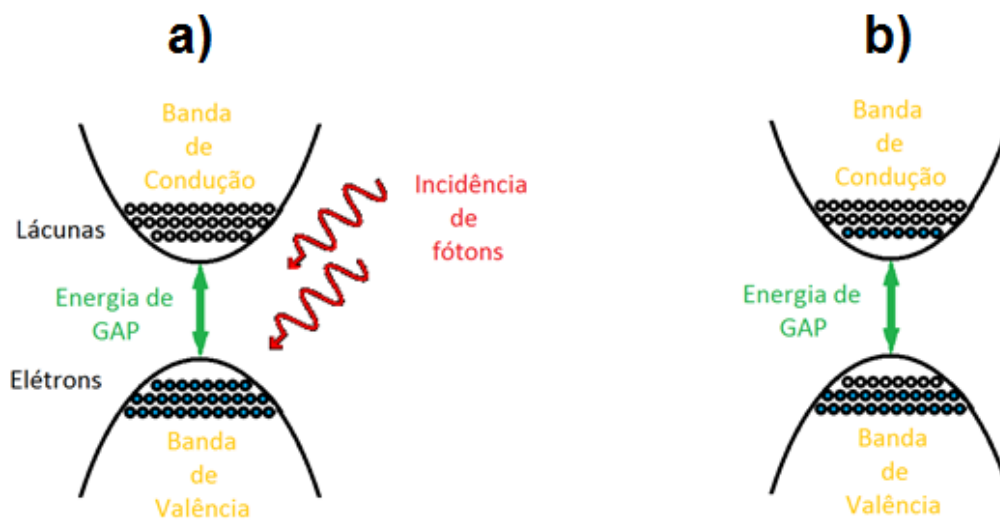


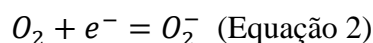
Figura 2-4: a) Incidência de fótons no material com energia maior que a do “gap”. b) Promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, favorecendo assim a condução elétrica no material. (Fonte: próprio autor).

Porém esse par elétron buraco rapidamente desaparece com o desligamento da luz e a condutividade do material retorna a sua condição inicial quase instantaneamente.

2.4 Modelo de condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n

O comportamento da fotoresposta de óxidos semicondutores do tipo-n vem sendo estudado nas últimas quatro décadas (YASUTAKA TAKAHASHI, 1994). Assim como nos semicondutores cristalinos, a condutividade de semicondutores semicristalinos aumenta quando posto sob incidência de luz. Porém quando a fonte de luz é desligada, (material no escuro) os semicondutores semicristalinos demonstram um decaimento lento da condutividade, diferindo do modelo descrito anteriormente na seção 2.3. A esse efeito dá-se o nome de fotocondutividade persistente. Essa diferença é devida ao fato de que o processo de fotocondutividade nesses materiais é controlado por efeito de superfícies, como a adsorção e dessorção de gases da atmosfera (J. COLLINS e G. THOMAS, 1958).

O modelo mais aceito na descrição dos princípios físicos desse comportamento é apresentado a seguir e se baseia num material semicristalino tipo-n (assim como o ZnO o é). A ideia desse modelo é que os diversos grãos desse material (uma vez que é um material semicristalino) adsorvem na sua superfície moléculas de oxigênio (O_2) presentes na atmosfera. Para tal adsorção, moléculas de oxigênio capturam elétrons livres localizados próximos a superfície desses grãos (uma vez que o material é um semicondutor do tipo-n, existem elétrons livres em abundância). Deste modo a molécula do gás armadilha esse elétron do material e como consequência se comporta como um íon preso a superfície do óxido conforme a Equação 2 a seguir (YASUTAKA TAKAHASHI, 1994):



Após a adsorção da molécula de oxigênio, ocorre uma mudança na distribuição de cargas no grão semicondutor: o interior do grão permanece eletricamente neutro e com elétrons livres, porém na região superficial passa existir elétrons armadilhados oriundos da adsorção de oxigênio. Com o acúmulo desses elétrons armadilhados, ocorre a formação de uma de uma região de depleção na superfície do grão, que pode ser interpretada como uma camada isolante, uma barreira de potencial; quanto maior o número de oxigênio adsorvido maior essa barreira. A figura a seguir representa esquematicamente esse modelo num corte de sessão dos grãos.

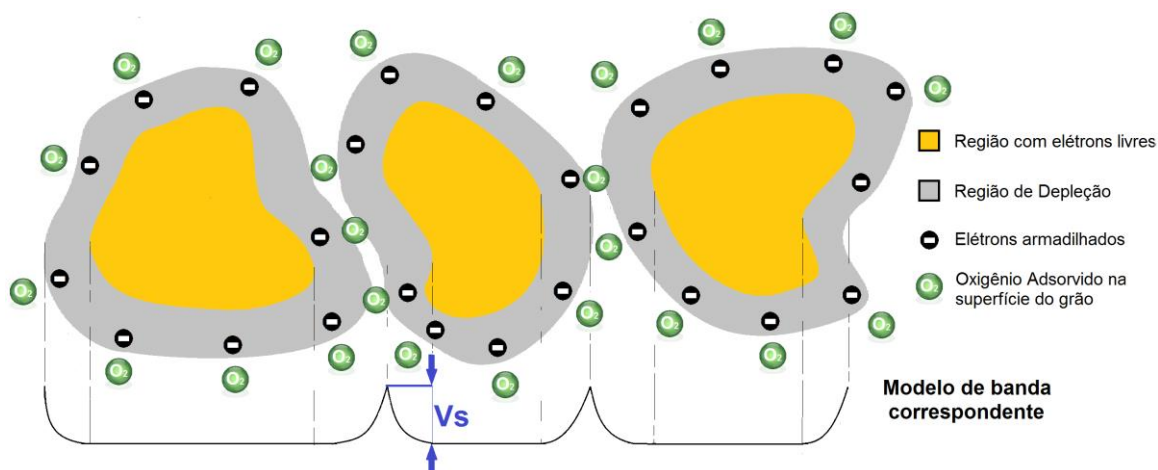


Figura 2-5: Representação esquemática do modelo de condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n. (Fonte: próprio autor).

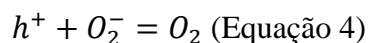
A barreira formada, indicada na Figura 2-5, é dada pelo produto $q \cdot V_s$, em que V_s é diretamente proporcional a quantidade de oxigênio absorvido pelo grão. A quantidade

de portadores de cargas com energia suficiente para transpor essa barreira é dada pela Equação 3, de Boltzman (MORRISON, 1987):

$$n_s = N_d \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \text{ (Equação 3)}$$

, em que N_d é a densidade de doadores. Pode-se concluir que a condutividade do material será diretamente proporcional a n_s . Deste modo, através da análise da Equação 3 é possível concluir que quanto maior a quantidade de oxigênio adsorvido, maior o valor de V_s e conseqüentemente menor será o número de elétrons com energia suficiente para transpor a barreira. Em suma, é possível afirmar que a condutividade dessa classe de material é fortemente dependente do ambiente em que ele se encontra: quanto maior a quantidade de oxigênio, menor sua condutividade.

É conhecido que incidindo-se fótons com energia superior à da banda de “*gap*” de um semicondutor, pares elétron-buraco são gerados. Num material com oxigênio adsorvido, os buracos (h^+) gerados numa incidência de luz migram para superfície do grão, devido a diferença de potencial causada pela região de depleção, e “capturam” os elétrons ligados as moléculas de oxigênio, liberando assim tal molécula para a atmosfera (ALEJANDRO J. GIMENEZ, 2010), como mostra a Equação 5 a seguir:



Deste modo, com a liberação das moléculas de oxigênio para a atmosfera, a região de depleção diminui sistematicamente (vide equação 3). A consequência dessa diminuição é o favorecimento da condução de portadores através dos grãos do filme, aumentando sua condutividade. Em resumo, a incidência de fótons com energia superior a energia de GAP de um semicondutor oxido metálico sob uma atmosfera onde há oxigênio causa um acréscimo na sua condutividade.

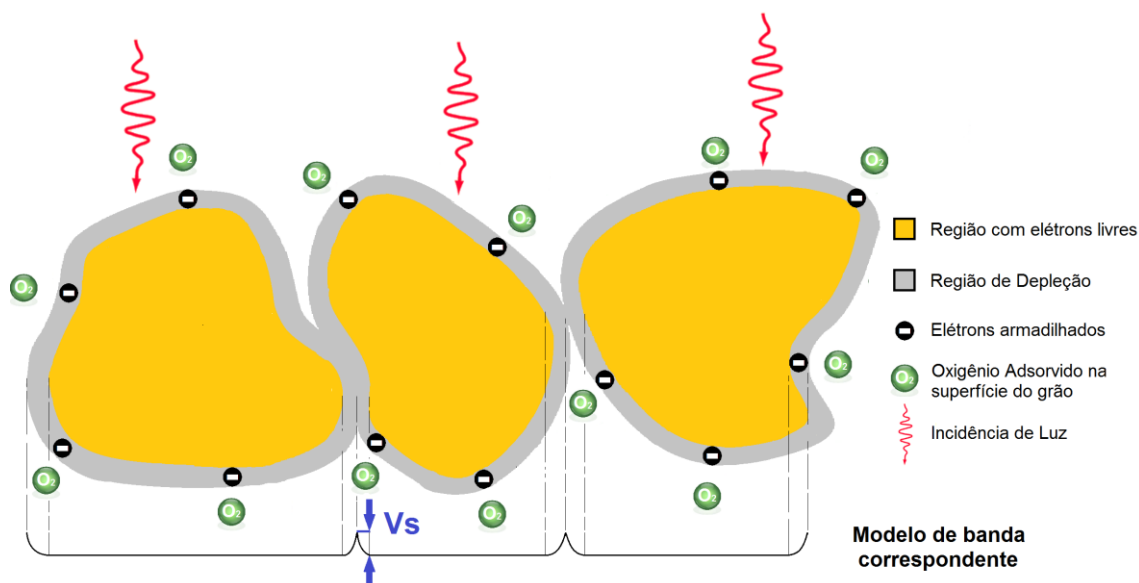


Figura 2-6: Representação esquemática do modelo de condutividade de grãos semicondutores cristalinos tipo-n sob incidência de Luz. (Fonte: próprio autor).

É certo dizer que a condutividade de óxidos semicondutores depende de três fatores: da adsorção de oxigênio da atmosfera, da dessorção desse oxigênio através da geração de pares elétron-buraco oriundos de incidência de luz e por fim pela geração de pares elétron-buraco no material devido a incidência de luz ou aumento da temperatura (processos de estado sólido). Outro fato é que o decaimento da fotocondutividade (condutividade adicional devido a incidência de luz) dessa classe de material é fortemente dependente das condições ambientais em que o material se encontra, sendo que em atmosfera inerte esse decaimento se dá de maneira mais lenta quando comparado com o material em um ambiente com presença de O_2 (YASUTAKA TAKAHASHI, 1994).

2.5 Análise utilizando experimentos com design fatorial de dois níveis

Experimento fatorial é um tipo de planejamento experimental cuja vantagem sobre o método tradicional é conhecer a relação entre diversas condições experimentais e uma resposta de maneira rápida e econômica (em relação a uso de recursos laboratoriais e tempo) em detrimento da precisão (ACTION). Será definido como Fatores experimentais as condições experimentais em que uma amostra é submetida, por exemplo: pressão, temperatura e etc. Níveis são, como o nome sugere, os níveis em que esses fatores podem assumir na execução de uma medida. Por exemplo: a temperatura, um fator experimental, pode atingir os níveis de 200 K e 500 K e a pressão 1 e 3 atm num determinado experimento. É fácil concluir que em um experimento com k fatores e n níveis a

quantidade total de medidas para se conhecer o nível de influência de cada fator em uma resposta é n^k (daí o nome experimento fatorial). Diz-se que um experimento fatorial é completo quando o número total de combinação de fatores é realizado. Por exemplo, num experimento fatorial completo onde existem 2 fatores com 2 níveis para cada fator são realizadas 4 medidas ($2^2 = 4$). No planejamento de um experimento, busca-se sempre a menor quantidade de medidas onde se obtém a maior quantidade de informação possível a cerca de uma resposta experimental. Deste modo, é inteligente utilizar inicialmente apenas dois níveis para se conhecer os fatores de maior influência e assim eliminar os fatores de menor influência em medidas futuras.

O número de medidas necessárias para fazer um experimento de dois níveis com k fatores é 2^k . Como se trata de uma função exponencial, o número de medidas aumenta muito com o aumento do número de fatores a serem estudados. Por exemplo, o número de medidas para 3 fatores é 8, porém são necessárias 256 medidas em um experimento de 8 fatores, tornando essa estratégia inviável onde, por exemplo, os recursos ou o tempo não são suficientes para realização de todas medidas. Deste modo, se propõe a realização de uma fração das medidas, um subconjunto do conjunto completo das medidas do experimento fatorial completo. Experimentos desse tipo são denominados Experimentos fatoriais fracionários. Por exemplo, num experimento de 5 fatores e 2 níveis em que 32 medidas compõe o experimento completo, se diz que foi realizado um experimento de meia fração se apenas 16 das 32 medidas forem realizadas. Importante ressaltar que o experimentador que assume essa estratégia está disposto a assumir que apenas os efeitos mais significantes serão observados, ou seja, essa estratégia não possui o mesmo volume de informação que um Experimento fatorial completo (MINITAB).

2.6 Experimentos de Plackett-Burmann

O design de experimentos Plackett-Burmann foi apresentado em 1946 por Robin L. Plackett e J.P.Burmann e teve como objetivo encontrar um setup experimental que encontrasse a relação entre quantidades mensuráveis (respostas) e variáveis independentes (fatores experimentais), cada fator tomando L níveis, de forma a minimizar a variação das estimativas utilizando um número limitado de medidas (PLACKETT e BURMAN, 1946). Importante ressaltar que interações entre fatores são desconsideradas, sendo apenas consideradas as relações fator a fator para as respostas. Deste modo, foi proposto como solução encontrar um design de experimento cuja cada combinação

possível de níveis para cada par de fatores apareça o mesmo número de vezes durante a realização de todas as medidas. Um experimento fatorial completo satisfaz essa condição, porém como mencionado anteriormente o número de medidas pode tornar inviável sua realização.

Exemplificando, num experimento com 4 fatores experimentais, onde cada fator assume dois níveis (+ e -), o número de medidas para um experimento fatorial completo é 16. Porém, utilizando o princípio de Plackett-Burmann, descrito no parágrafo anterior, é possível diminuir a quantidade dessas medidas para 8, ou seja, pela metade. Na Tabela 1 a seguir contém o design desse experimento.

Nº da medida	Fator 1	Fator 2	Fator 3	Fator 4
1	+	-	-	+
2	+	+	-	-
3	+	+	+	-
4	-	+	+	+
5	+	-	+	+
6	-	+	-	+
7	-	-	+	-
8	-	-	-	-

Tabela 1: Design de experimento de Plackett–Burman para 8 medidas e 4 fatores de 2 níveis. Para qualquer par de fatores, cada combinação possível (-1 e -1, -1 e 1, 1 e -1, 1 e 1) aparece 2 vezes, ou seja, o mesmo número de vezes.

Analisando a Tabela 1 é possível concluir que escolhendo arbitrariamente os fatores experimentais 1 e 3, cada combinação possível de níveis entre os esses dois fatores numa mesma medida (+ +, + -, -+ ou --) aparece o mesmo número de vezes: 2 vezes. Essa propriedade se repete para quaisquer outros dois fatores que se escolher. Isso garante que o design, como um todo, não está tendencioso a nenhuma combinação de fatores, que os fatores estão equalizados.

2.7 Software utilizado para Análises

Nesse trabalho, os designs experimentais, as análises estatísticas e os gráficos foram obtidos utilizando o software Chemoface versão 1.61. Tal software é livre e foi desenvolvido pelo Departamento de Ciências de Alimentos da universidade Federal de

Lavras (A. NUNES, P. FREITAS, *et al.*, 2012) e está disponível gratuitamente para download no site da universidade. (link direto: www.ufla.br/chemoface/)

3 Métodos Experimentais

O objetivo desse capítulo é descrever os procedimentos experimentais realizados na manufatura das amostras e na realização das medidas. Na primeira seção (3.1) serão descritos os procedimentos feitos na limpeza dos substratos utilizados. Na seção (3.2) serão descritos os procedimentos adotados na produção da solução de óxido de Zinco. Na sequência, na seção 3.3, será apresentada a metodologia utilizada na deposição dos filmes de ZnO pela técnica *spray-pirólise*. Em seguida será discutido o método utilizado na deposição de eletrodos sobre o filme de ZnO na seção 3.4. Por fim, na seção 3.5, serão apresentados os procedimentos realizados nas caracterizações elétricas dos filmes. Para isso, essa seção foi dividida em duas subseções. A primeira (3.5.1) se trata dos procedimentos realizados no Experimento de Plackett-Burman e a segunda (3.5.2) trata-se dos procedimentos realizados nos Experimentos Fatoriais completos.

3.1 Preparação do substrato:

A limpeza das lâminas de vidro (substratos) tem por finalidade a remoção de sujeiras, impurezas e gorduras. Neste projeto usamos as lâminas de microscopia com superfície lisa (*Perfecta*), com espessura de 1,1 mm e dimensões de 26 mm x 76 mm. Essas lâminas foram cortadas na dimensão de 22 mm x 28 mm, medida necessária para o encaixe dos mesmos nas máscaras mecânicas utilizadas na deposição da solução de ZnO.

A seguir é apresentada a sequência utilizada para a realização completa da limpeza dos substratos de vidro:

- a) Limpeza manual com detergente comercial e água para retirar as sujeiras grosseiras e gorduras;
- b) Banho em água destilada com detergente alcalino durante 15 minutos no ultrassom para remoção das sujeiras remanescentes;
- c) Banho em acetona no ultrassom (modelo TOP-402A e fabricante Sonitech) durante 15 minutos para remover resíduos de água dos banhos anteriores;
- d) Por último a secagem com ar comprimido seco e isento de óleo.

Por fim, utilizando o equipamento Plasma Cleaner PDC-32G, os substratos foram submetidos a 10 minutos de banho de plasma para melhor aderência do filme na superfície.



Figura 3-1: a) Equipamento de banho ultrassônico utilizado. b) Limpador plasma utilizado na preparação final dos substratos.

3.2 Preparação das soluções de ZnO:

A solução de ZnO usada na fabricação dos filmes foi preparada com concentração em massa (g) de 3 % de acetato dihidratado de zinco (soluto), dissolvidos em 97% de álcool metílico (solvente). Tal proporção de soluto e solvente é usualmente utilizada na produção de filmes de ZnO no nosso laboratório. Para que o soluto pudesse ser dissolvido, as soluções permaneceram em agitação mecânica durante 1 hora, obtendo assim uma solução transparente.

3.3 Deposição das soluções pelo método de spray-pirólise:

O método de deposição por spray-pirólise consiste na deposição da solução precursora por um aerossol sobre o substrato aquecido. O substrato é posto sobre uma chapa pré-aquecida a uma temperatura desejada. Uma vez que o substrato se encontra em alta temperatura, ocorre uma reação de pirólise (reação química devido a presença de calor). As gotículas de solução absorvem calor o suficiente para que o solvente evapore e assim há a formação de filme no substrato.

No presente trabalho, a deposição da solução de ZnO para a produção de filmes finos transparentes foi realizada através deste método. Foi utilizado um sistema de deposição de *spray-pirólise* automatizado através de um sistema Arduino®, já disponível no laboratório, para se obter o um melhor controle sobre os parâmetros de deposição dos filmes. A temperatura foi controlada através do algoritmo PID (Proporcional, Integral e Derivativo). O tempo de deposição, o número de camadas e o intervalo entre a deposição das camadas foi controlado através de um Servo motor acoplado a alavanca do aerógrafo. Por fim, para que os filmes apresentassem largura e comprimento padrão foi colocado, no momento da deposição, sobre os substratos uma máscara de alumínio, permitindo produzir filmes com largura de 4 mm e 14 mm de comprimento.

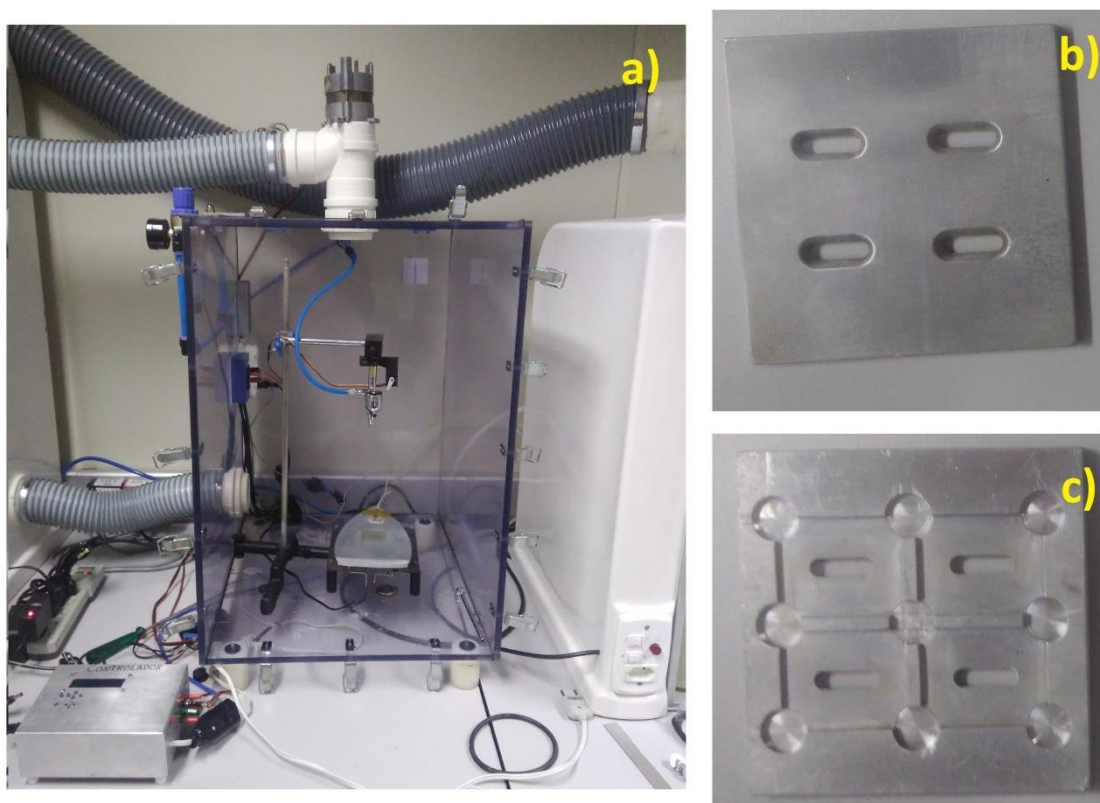


Figura 3-2: a) Sistema utilizado para deposição por spray-pirólise. b) Visão superior da máscara de alumínio utilizada na deposição do filme no substrato. c) Visão inferior da máscara de alumínio.

No esquema a seguir, Figura 3-3, está presente a representação esquemática do sistema utilizado para deposição dos filmes de ZnO pelo método de *spray-pirólise* neste trabalho.

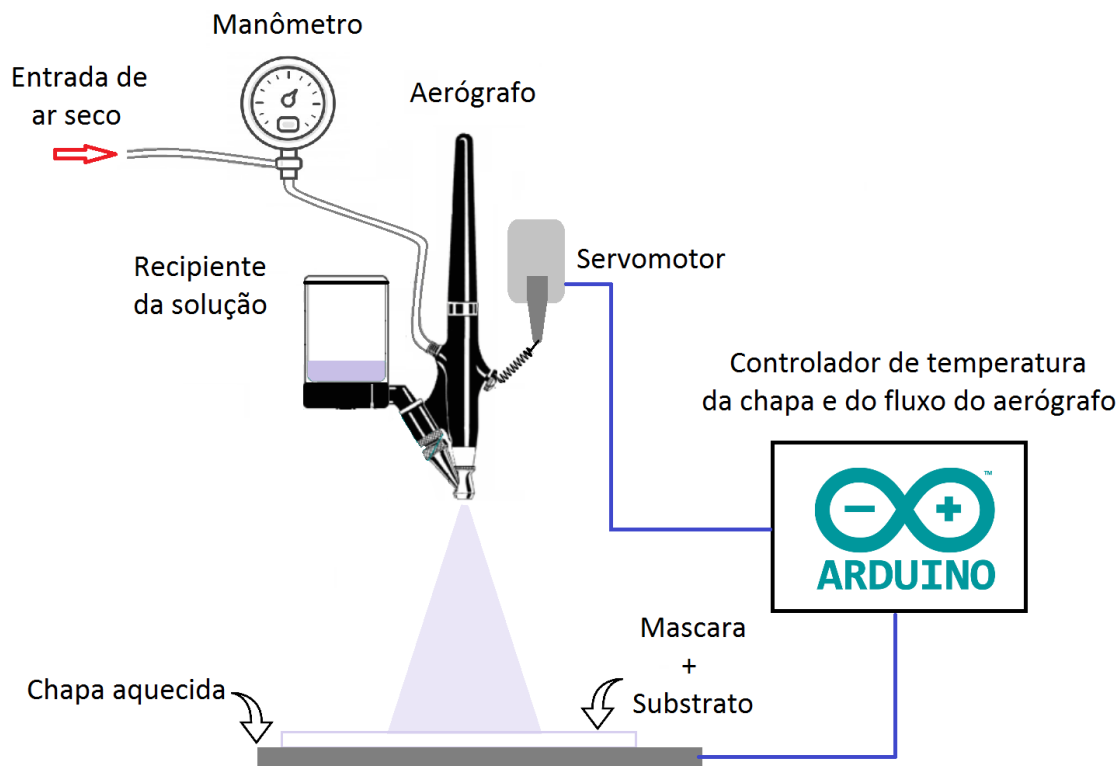


Figura 3-3: Representação esquemática do sistema de deposição por spray-pirólise utilizado. (Fonte: próprio autor).

Na Tabela 2 a seguir estão apresentadas, em resumo, os parâmetros utilizados na produção das amostras utilizadas nesse trabalho.

Parâmetros de trabalho	Valores empregados
Temperatura do substrato	300°C, 350 °C e 400°C
Gás de arraste	ar seco pressurizado
Pressão do gás de arraste	0,7 bar
Distância do bocal do aerógrafo até o substrato	20 cm
Concentração em massa de soluto	3%
Número de camadas (camadas de 10 s)	5 e 10
Intervalo entre camadas	60 s

Tabela 2: Valores dos parâmetros empregados na fabricação do filme de ZnO.

3.4 Deposição dos eletrodos de alumínio sobre o filme:

Sobre os filmes de ZnO foi feita a deposição de eletrodos de alumínio por evaporação térmica no vácuo. Para tal, foi utilizado uma evaporadora da fabricante

Edwards modelo AUTO 306, operando a uma pressão de 10^{-6} mBar. A espessura dos eletrodos obtidos foi de cerca de 100 nm. Foram produzidas amostras com duas configurações de eletrodos. Para a primeira configuração foi posto sobre a amostra uma máscara em que os eletrodos resultantes ficaram com uma distância de 0,22 mm e 0,44 mm entre si. No final do processo obteve-se dez retângulos idênticos e três retângulos diferentes (porém idênticos entre si) totalizando treze razões de aspecto (vide Figura 3-5 b)). Sabendo que um retângulo possui razão de aspecto igual a 1/18, a geometria utilizada na construção das amostras permitiu a caracterização elétrica dos filmes com diversas razões de aspecto (1/18; 2/9; 5/13; 5/9; e 8/9). Vale ressaltar que essa configuração de eletrodo foi utilizada apenas nas amostras do experimento de Placket-Burman. Para a segunda configuração foi colocada sobre a amostra uma máscara em que resultou em 14 eletrodos com uma distância padrão de 0,22 mm entre eles. No final do processo obteve-se treze retângulos, ou seja, treze razões de aspecto (vide figura 3-6 b). Essa configuração de eletrodos foi utilizada na amostra utilizada nas medidas dos experimentos 1 e 2. A fim de estabelecer contato elétrico da amostra com os equipamentos de medida, foi fixado sobre os eletrodos de interesse um fio de espessura de 0,2 mm. Tal fixação se deu com tinta prata e um exemplo do resultado obtido está representado Figura 3-6 b).



Figura 3-4: Evaporadora de metal Edwards AUTO 306 utilizada na deposição dos eletrodos sobre o filme de ZnO



Figura 3-5: a) Máscara utilizada para a deposição dos eletrodos sobre o filme na primeira configuração
b) Amostra finalizada.

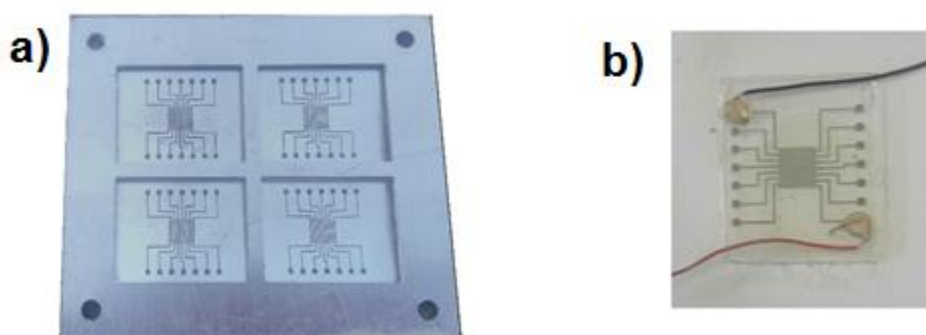


Figura 3-6: a) Máscara utilizada para a deposição dos eletrodos sobre o filme na segunda configuração.
b) Amostra finalizada e com contatos elétricos para realização das medidas.

3.5 Realização das caracterizações elétricas

Nesta seção serão apresentados os procedimentos realizados para aquisição de dados. Para tal foram realizados três experimentos fatoriais. O primeiro, um experimento fatorial incompleto construído com base no modelo de Plackett-Burman, está descrito na subseção 3.5.1. O segundo e o terceiro, experimentos fatoriais completos, estão descritos na subseção 3.5.2.

3.5.1 Experimento Plackett-Burman

A caracterização elétrica da amostra no experimento de Plackett-Burman foi feita através de dois procedimentos em cada medida realizada: no primeiro realizou-se a incidência de luz na amostra e no segundo a coleta de dados foi feita com a amostra no escuro, sem incidência de luz, logo após o desligamento do LED. Variou-se seis parâmetros experimentais na realização das caracterizações: (a) número de camadas de

ZnO depositadas para formação do filme, (b) temperatura da hot-plate no momento da deposição do filme, (c) atmosfera (ar ou vácuo) presente no momento da realização da medida, (d) comprimento de onda da luz incidente, (e) temperatura do dedo frio do criostato no momento da realização da medida e (f) razão de aspecto. Importante ressaltar que os parâmetros (a), (b) e (f) são parâmetros experimentais referentes à amostra e o restante referente as condições em que a amostra estava submetida no momento da realização das medidas.

Para incidência de luz, foram utilizados LEDs UV comerciais com comprimento de onda de 355 e 395 nm.

Para o procedimento 1, de incidência de luz, aplicou-se 23 valores de corrente no LED no intervalo de 0 mA (totalmente apagado) até 20 mA (máxima intensidade luminosa utilizada) utilizando uma fonte Keithley 2430. Inicialmente, no intervalo de 0 até 0,1 mA, foram aplicados 5 valores de correntes: 0 mA, 0,025 mA, 0,05 mA, 0,075 mA e 0,1 mA. Na sequência, entre 0,1 até 2,125 mA, foram aplicados 9 valores de correntes: 0,325 mA, 0,55 mA, 0,775 mA, 1 mA, 1,225 mA, 1,45 mA, 1,675 mA, 1,9 mA e 2,125 mA. Por fim, foram aplicados 9 valores de correntes no LED no intervalo de 4 até 20 mA com intervalo de 2 mA entre eles: 4 mA, 6 mA, 8 mA, 10 mA, 12 mA, 14 mA, 16 mA, 18 mA e 20 mA.

Para cada valor de corrente, inicialmente o LED ficava ligado no período de 30 segundos. Posteriormente a esse tempo, era feito uma caracterização I x V da amostra e ao fim dessa caracterização o próximo valor de corrente era aplicado no LED, dando continuidade na medida. Para tal caracterização I x V, foi utilizada uma fonte Keithley 2410 onde se aplicou tensão no intervalo de -10 a 10 V, de 1 em 1 V, e com mesmo equipamento era feito a aquisição da corrente elétrica correspondente a cada tensão aplicada. Tal procedimento foi feito com o objetivo de estudar os efeitos da aplicação da luz nas características elétricas do filme.

Para o procedimento 2, onde a caracterização I x V deu-se sem a aplicação luz, foi feita a aplicação de tensão na amostra no intervalo de -10 a 10 V, porém de 2 em 2 V, e feita a aquisição da corrente correspondente. Para tal, também foi utilizada a fonte Keithley 2410.

O controle das fontes 2410 e 2430 foi feito via programação Python (versão 2.7) nos dois procedimentos. Tal programação foi desenvolvida pelo orientador desse projeto de mestrado

As medidas foram realizadas no interior de um criostato Modelo CCS-150 da fabricante Janis. A temperatura do dedo frio foi controlada manualmente utilizando um controlador modelo 330 e fabricante LakeShare. O vácuo, utilizado em algumas medidas, foi obtido utilizando uma bomba turbo do modelo T-Station 75 e fabricante Edwards, onde se obteve pressões da ordem de 10^{-1} mbar. O controle desta bomba foi feito de maneira manual.

A seguir na Figura 3-7, está representada esquematicamente a montagem experimental utilizada na realização das medidas.

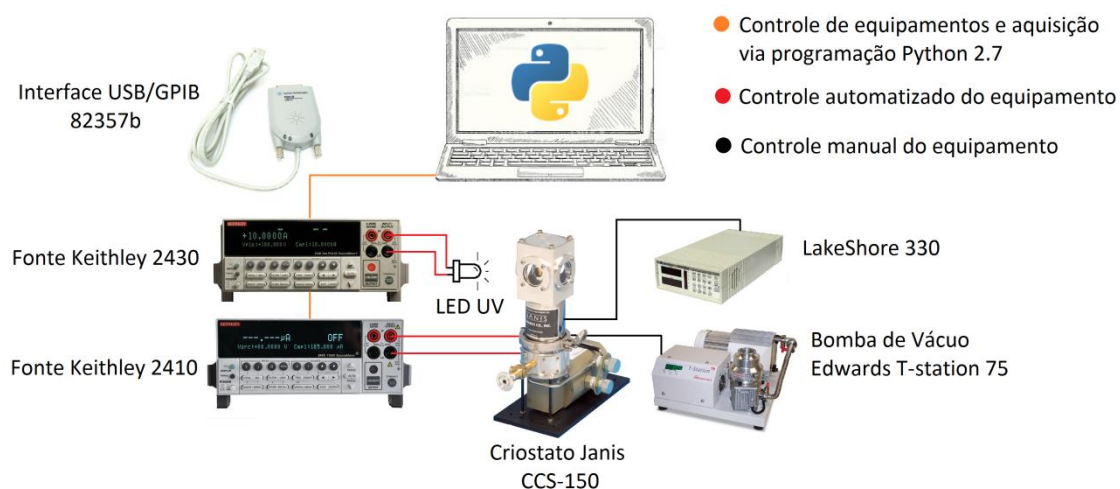


Figura 3-7: Representação esquemática da disposição dos equipamentos utilizados na realização das caracterizações I x V. (Fonte: próprio autor).

3.5.2 Experimentos Fatorial Completo

Foram realizados também dois experimentos fatoriais completos variando-se 4 fatores experimentais. Desses 4 fatores experimentais, 3 foram iguais em ambos experimentos fatoriais completos: a irradiância do LED, a tensão aplicada na amostra e a temperatura do dedo frio do criostato. A irradiância do LED assumiu dois níveis ($23 \mu W/cm^2$ e $176 \mu W/cm^2$), a tensão aplicada na amostra assumiu os níveis 2 e 20 V e a temperatura do dedo frio do criostato no momento da realização da medida assumiu também dois níveis: 313 e 363 K. Importante ressaltar que nos experimentos fatoriais completos não foram variados parâmetros de fabricação da amostra. Assim, utilizou-se uma única amostra para a realização desses dois experimentos, produzida com a hot-plate a 350 °C e depositadas 5 camadas de ZnO. A incidência de luz foi feita com o objetivo de estudar os efeitos da aplicação da luz nas características elétricas do filme. Para tal, foi utilizado um LED UV em que se aplicou corrente utilizando uma fonte do fabricante Keithley modelo 2430. Vale ressaltar que diferentemente do experimento de Plackett-Burman descrito anteriormente, nos experimentos fatoriais completos foi utilizado apenas um comprimento de onda: 355 nm.

O que difere os dois experimentos fatoriais completo é a atmosfera presente no momento da realização da medida. No Experimento 1 a amostra foi submetida a uma atmosfera de ar seco. Para tal, inicialmente foi feito vácuo e em seguida inserido ar seco em dois níveis de pressão interna da câmara do criostato (0,25 e 1 atm). Com o objetivo de eliminar resquícios de humidade, o ar seco utilizado passou por um frasco contendo sílica. Para eliminar possíveis pequenos grãos de sílica, esse ar seco foi filtrado, também no interior do frasco, em algodão.

Em ambos os experimentos foi aplicado tensão na amostra e medido a corrente utilizando uma fonte do fabricante Keithley e modelo 2410. No Experimento 1, em todas as medidas realizadas, inicialmente, sem aplicação de tensão (0 V) na amostra, coletou-se dados de corrente durante 2 minutos. Em seguida foi aplicado tensão (2 ou 20 V) e coletado dados de corrente durante 5 minutos. Após esse tempo, ainda aplicando tensão e medindo corrente, o LED era ligado iniciando-se a incidência da luz na amostra pelo período de 10 minutos. Na sequência, o LED era apagado e a aplicação de tensão e leitura de corrente na amostra continuava por mais 1 hora, com o objetivo de observar o comportamento do decaimento da condutância do filme de ZnO. Por fim, após transcorrido esse tempo era medido a corrente durante 2 minutos sem aplicação de tensão.

O fluxograma presente na Figura 3-8 sintetiza, cronologicamente, os procedimentos descritos no parágrafo anterior.

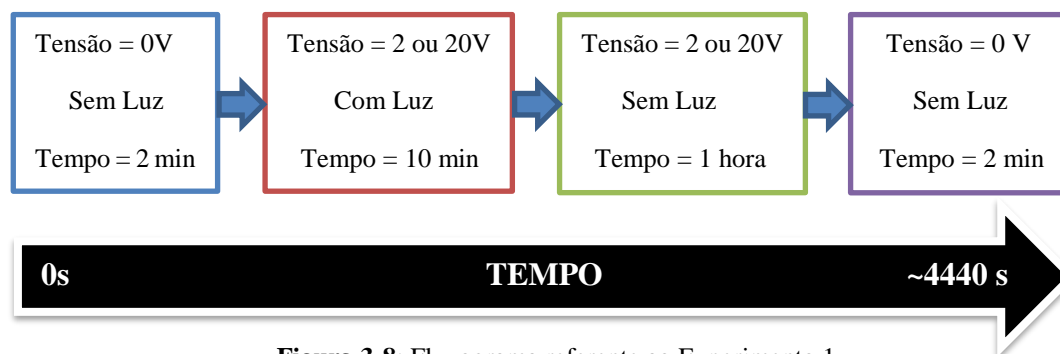


Figura 3-8: Fluxograma referente ao Experimento 1.

Na Figura 3-9, a seguir, está representado esquematicamente a disposição dos equipamentos utilizados na realização do Experimento 1.

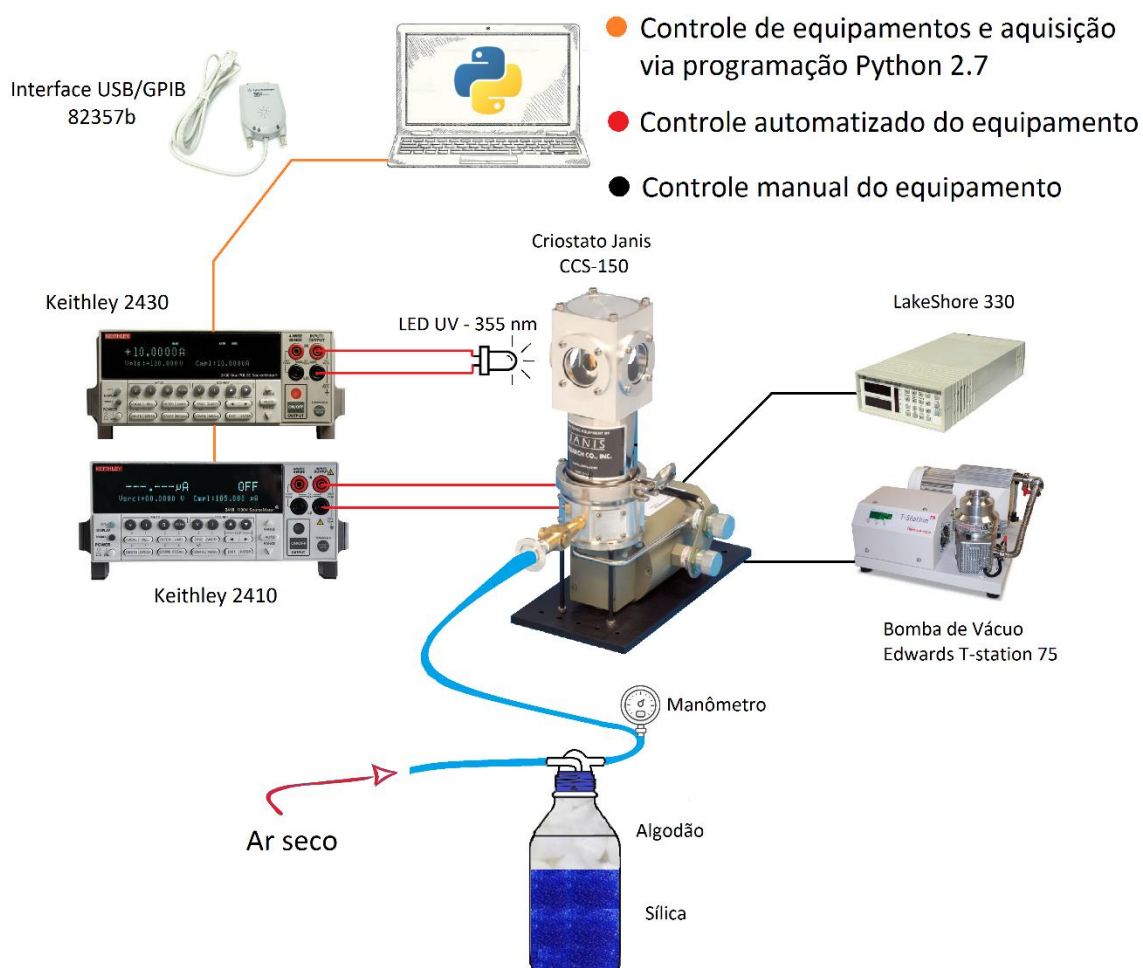


Figura 3-9: Representação esquemática da disposição dos equipamentos utilizados na realização das caracterizações elétricas referentes ao experimento 2. (Fonte: próprio autor).

As atmosferas utilizadas no Experimento 2 foram, separadamente, dois gases diferentes: Nitrogênio para algumas medidas e oxigênio para o restante. Para isso, inicialmente foi feito vácuo na câmara do criostato e em seguida inserido o gás até uma pressão interna de 1 atm. Com objetivo de eliminar impurezas e resquícios de ar, esse procedimento foi repetido por 3 vezes em todas as trocas de gás realizadas.

Assim como no primeiro, no Experimento 2, em todas as medidas realizadas o procedimento foi padrão: inicialmente, sem aplicação de tensão (0 V) na amostra, coletou-se dados de corrente durante 2 minutos. Em seguida foi aplicado tensão (2 ou 20 V) e coletado dados de corrente durante 5 minutos. Após esse tempo, ainda aplicando tensão e medindo corrente, o LED era ligado iniciando-se a incidência da luz na amostra pelo período de 40 minutos. Na sequência, o LED era apagado e a aplicação de tensão e leitura de corrente na amostra continuava por mais 2 horas, com o objetivo de observar o comportamento do decaimento da condutância do filme de ZnO. Por fim, após transcorrido esse tempo era medido a corrente durante 2 minutos sem aplicação de tensão. O fluxograma presente na Figura 3-10 sintetiza, cronologicamente, os procedimentos adotados na realização dessas medidas.

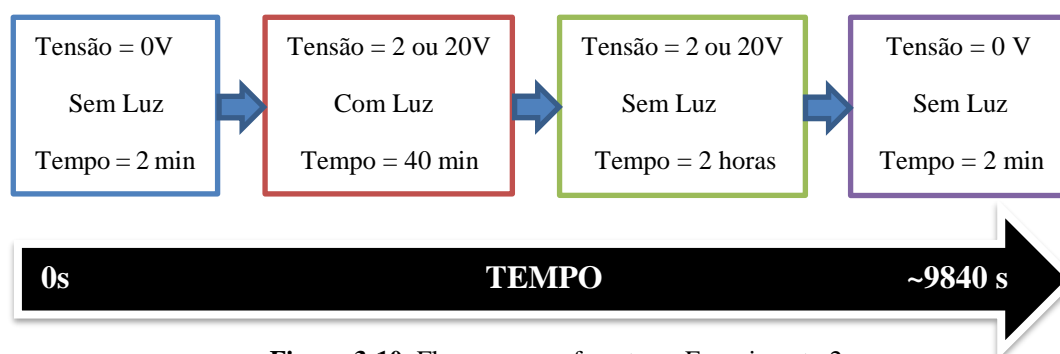


Figura 3-10: Fluxograma referente ao Experimento 2.

Na Figura 3-11, a seguir está representado esquematicamente a montagem utilizada na realização do Experimento 2.

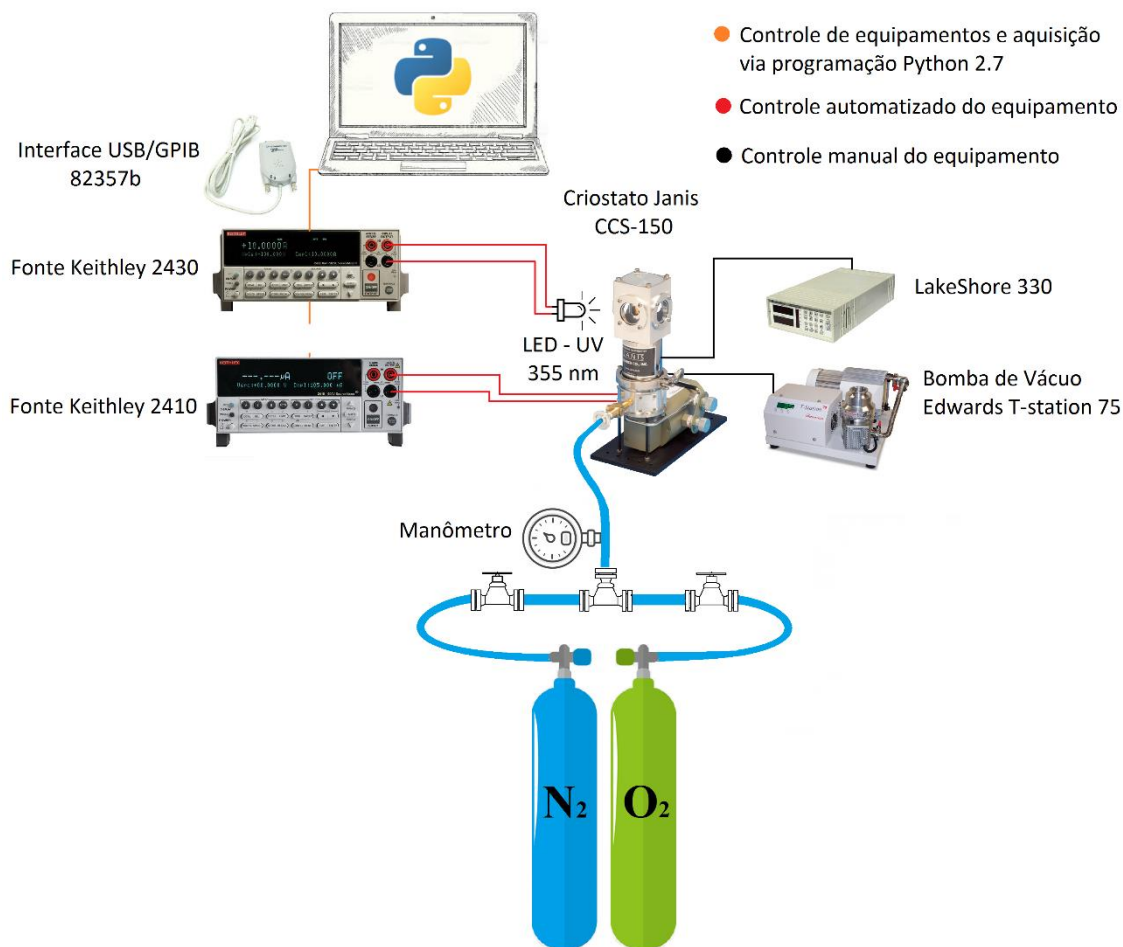


Figura 3-11: Representação esquemática da disposição dos equipamentos utilizados na realização das caracterizações elétricas referentes ao experimento 2. (Fonte: próprio autor).

O controle automatizado das fontes 2410 e 2430 e a aquisição de dados foram feitos via programação Python (versão 2.7). Tal programação foi desenvolvida pelo orientador e pelo aluno desse projeto de mestrado.

Da mesma maneira que no experimento de Plackett-Burman, as medidas dos experimentos fatoriais completos foram realizadas no interior de um criostato Modelo CCS-150 da fabricante Janis. A temperatura do dedo frio foi controlada manualmente utilizando um controlador modelo 330 e fabricante LakeShare. O vácuo para a troca de atmosfera entre as medidas foi obtido utilizando uma bomba turbo do modelo T-Station 75 e fabricante Edwards, onde se obteve pressões da ordem de 10^{-1} mbar. O controle desta bomba foi feito de maneira manual.

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados os resultados obtidos através das caracterizações elétricas realizadas. Como descrito nos Materiais e Métodos, foram realizados três experimentos fatoriais. Inicialmente, na seção 4.1, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos no experimento fatorial incompleto de Plackett-Burman. Na seção 4.2 estão contidos os resultados e suas análises referentes ao primeiro experimento fatorial completo constituído de dezenove medidas variando-se quatro fatores experimentais entre tais medidas: (a) Irradiância do LED, (b) Tensão aplicada na amostra, (c) temperatura do dedo frio do criostato e (d) pressão presente no momento da realização da medida, denominado de Experimento 1. Na sequência, na seção 4.3, os são apresentados e discutidos os resultados obtidos no segundo experimento fatorial completo. Tal experimento é constituído de vinte medidas variando-se quatro fatores experimentais entre tais medidas: (a) Irradiância do LED, (b) Tensão aplicada na amostra, (c) temperatura do dedo frio do criostato e (d) atmosfera presente no momento da realização da medida, denominado de Experimento 2. Por fim, na seção, 4.4, será discutido brevemente o conceito de medida de predição e apresentado o resultado obtido na realização de uma medida desse tipo.

4.1 Experimento de Plackett Burman

O experimento de Plackett-Burman realizado foi constituído de doze medidas variando-se seis fatores experimentais entre tais medidas: (a) número de camadas de ZnO depositadas para compor o filme, (b) temperatura da hot-plate no momento da deposição do filme, (c) atmosfera (ar ou vácuo) presente no momento da realização da medida, (d) comprimento de onda da luz incidente, (e) temperatura do dedo frio do criostato no momento da realização da medida e (f) razão de aspecto. Para a produção desse design experimental, com base no método Plackett-Burmann apresentado na Revisão Bibliográfica, foi utilizado o software Chemoface. O resultado obtido está apresentado na Tabela 3 a seguir. Importante ressaltar que como se trata de um experimento em que os fatores experimentais podem assumir dois níveis, adicionalmente foi posto na Tabela 3, entre parênteses, o número (-1) onde o nível assume o valor de menor intensidade e (+1) quando o nível assume o valor de maior intensidade.

Número da medida	Número de Camadas ZnO	Temp. Spray(°C)	Atmosfera (Vácuo=1; Ar= -1)	LED	Temp. Ambiente	Razão de Aspecto
1	10(+1)	300(-1)	Vácuo (1)	355(-1)	313(-1)	1/18(-1)
2	10(+1)	400(+1)	Ar (-1)	395(+1)	313(-1)	1/18(-1)
3	5(-1)	400(+1)	Ar (-1)	355(-1)	363(+1)	1/18(-1)
4	10(+1)	300(-1)	Vácuo (1)	395(+1)	313(-1)	8/9(+1)
5	10(+1)	400(+1)	Ar (-1)	395(+1)	363(+1)	1/18(-1)
6	10(+1)	400(+1)	Vácuo (1)	355(-1)	363(+1)	8/9(+1)
7	5(-1)	400(+1)	Vácuo (1)	395(+1)	313(-1)	8/9(+1)
8	5(-1)	300(-1)	Vácuo (1)	395(+1)	363(+1)	1/18(-1)
9	5(-1)	300(-1)	Ar (-1)	395(+1)	363(+1)	8/9(+1)
10	10(+1)	300(-1)	Ar (-1)	355(-1)	363(+1)	8/9(+1)
11	5(-1)	400(+1)	Ar (-1)	355(-1)	313(-1)	8/9(+1)
12	5(-1)	300(-1)	Ar (-1)	355(-1)	313(-1)	1/18(-1)

Tabela 3: Design experimental com base no método Plackett-Burmann obtido através do software Chemoface.

Como descrito no capítulo de métodos experimentais, os dados foram obtidos através de dois principais procedimentos em cada medida: (1) Coleta de dados com incidência gradativa de luz e (2) Coleta de dados sem incidência de luz no regime transiente da amostra. Nos gráficos presentes na Figura 4-1, na próxima página, estão representados os dados da caracterização I x V referentes ao procedimento 1.

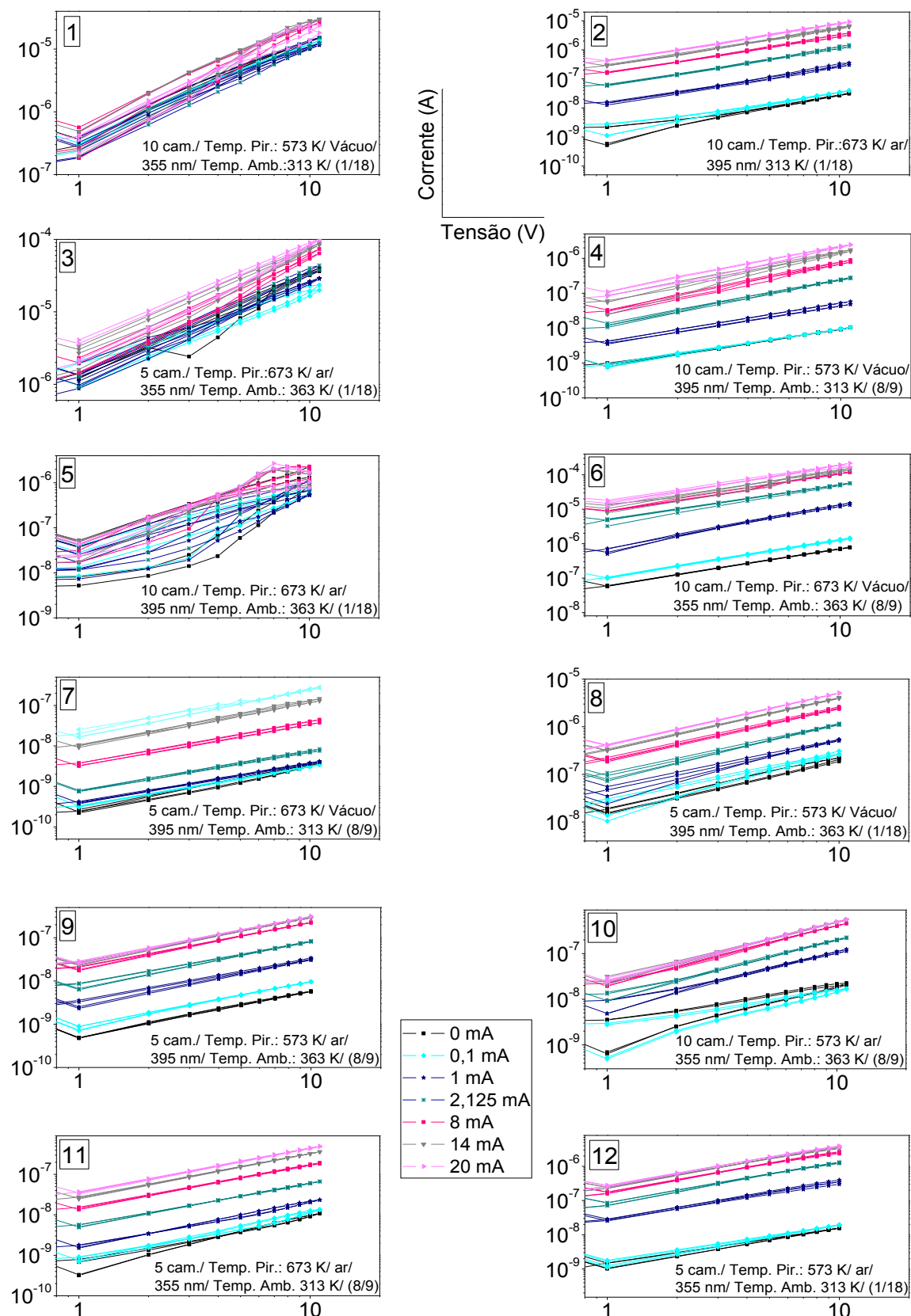


Figura 4-1: Dados de corrente x tensão aplicada (I x V) obtidos na realização das 12 medidas no procedimento 1. No canto superior esquerdo de cada gráfico está presente o número da medida cuja os dados presente no mesmo foram obtidos.

Através da análise dos gráficos presentes na Figura 4-1, se pode observar um comportamento linear bem definido em praticamente todas medidas. Fisicamente isso representa um comportamento ôhmico das amostras. Deste modo, foi obtido o coeficiente angular de cada uma dessas retas, cujo significado físico é a condutância da amostra (C) para a determinada condição. Com objetivo de eliminar os efeitos geométricos do filme, foi considerada para análise dos resultados a razão $\Delta G/G_0 = \Delta\sigma/\sigma_0$, onde G_0 representa a condutância da amostra antes da incidência de luz, G a condutância da amostra na condição correspondente, σ_0 representa a condutividade da amostra antes da incidência de luz e σ a condutividade da amostra na condição correspondente. $\Delta\sigma$ é dado por $\sigma - \sigma_0$. Na Figura 4-2, em resumo, está representado três exemplos típicos de comportamentos observados para a razão $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da Irradiância.

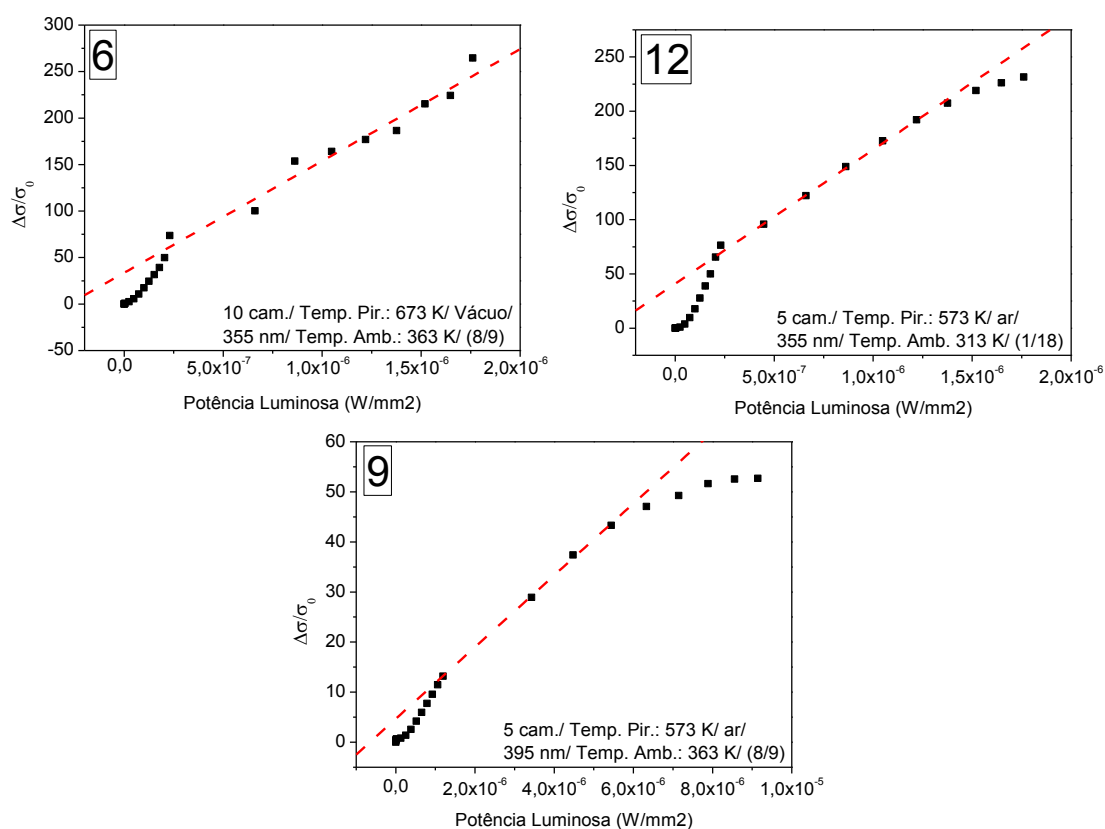


Figura 4-2: $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da potência luminosa/mm² para a medida 6 (gráfico A), medida 12 (gráfico B) e medida 9 (gráfico C).

A razão $\Delta\sigma/\sigma_0$ apresentou dois comportamentos distintos em diferentes faixas de potência luminosa/mm² para todas as diferentes medidas realizadas, como verificado nas Figuras 4-2 (a), 4-2 (b) e 4-3 (c) (referentes às medidas 6, 12 e 9 respectivamente). Em todos esses gráficos, em baixas irradiâncias, os dados apresentaram um comportamento

exponencial. O segundo comportamento observado se deu em maiores potências luminosas, onde essa função apresentou um aumento linear em função do aumento da potência luminosa. Outro fator observado foi a possibilidade de saturação de $\Delta\sigma/\sigma_0$. Nas Figuras 4-2 (b), 4-2 (c) estão representados exemplos de medidas em que houve essa saturação, diferente da Figura 4-2 (a), cuja saturação não acontece no intervalo de potência luminosa utilizado na realização dos experimentos.

Para todos os gráficos de $\Delta\sigma/\sigma_0$ vs. Irradiância das 12 medidas realizadas foram calculados os coeficientes angulares, α (alpha), referentes as retas de ajuste dos dados obtidos. Em seguida, foi feito uma análise estatística utilizando todos os α obtidos. O objetivo dessa análise é conhecer os parâmetros experimentais de maior relevância para cada uma dessas respostas. Os dados de α estão apresentados na Tabela 4 a seguir:

Número da Medida	Valor obtido de α	Erro (\pm)
1	$1,92 \cdot 10^8$	$0,09 \cdot 10^8$
2	$1,36 \cdot 10^5$	$0,07 \cdot 10^5$
3	$8 \cdot 10^4$	$4 \cdot 10^4$
4	$2,8 \cdot 10^7$	$0,2 \cdot 10^7$
5	$2,5 \cdot 10^5$	$0,4 \cdot 10^5$
6	$1,2 \cdot 10^8$	$0,1 \cdot 10^8$
7	$1,5 \cdot 10^7$	$0,2 \cdot 10^7$
8	$3,0 \cdot 10^6$	$0,7 \cdot 10^6$
9	$7,2 \cdot 10^6$	$0,5 \cdot 10^6$
10	$1,74 \cdot 10^7$	$0,08 \cdot 10^7$
11	$3,30 \cdot 10^7$	$0,06 \cdot 10^7$
12	$1,24 \cdot 10^8$	$0,02 \cdot 10^8$

Tabela 4: Valores de α obtido para as 12 medidas

A seguir, na Figura 4-3, os dados estatísticos obtidos estão representados num gráfico de Pareto. Nesse gráfico, a grandeza “Efeito”, referentes ao eixo das ordenadas, é o número correspondente ao efeito do fator experimental X sobre a resposta Y dividido pelo erro padrão. Como no caso do experimento realizado se trata de um experimento fatorial 2, os níveis dos fatores experimentais assumem apenas dois valores: um de maior (+) e um de menor intensidade (-). Denomina-se como $Y_{+,i}$ a resposta associada à medida i cujo o parâmetro X possui nível (+). O número de medidas em que o fator X assume

nível (+) no decorrer de todo experimento será denominado de n_+ . $Y_{-,j}$ é a resposta associada a medida j onde o parâmetro X possui nível (-). O número de medidas em que o fator X assume nível (-) no decorrer de todo experimento será denominado de n_- . Tomando como base essa notação, na Equação 4 a seguir está representado a expressão utilizada para o cálculo do efeito do parâmetro X sobre a resposta Y (ANDERSON e WHITCOMB):

$$Efeito_{X \text{ sobre } Y} = \frac{\sum_i Y_{+i}}{n_+} + \frac{\sum_j Y_{-j}}{n_-} \text{ (Equação 4)}$$

O limite do valor t , indicado por uma linha vertical tracejada no gráfico de Pareto indica o limite a partir do qual algum efeito passa a ter significância estatística na resposta experimental analisada.

Outra observação a fazer é que se o valor do efeito for positivo no gráfico isso indica um impacto positivo do fator experimental na resposta analisada, ou seja, se o fator experimental tiver um acréscimo a resposta terá também um acréscimo. A valor do efeito negativo por sua vez representa um impacto negativo do fator experimental na resposta analisada, ou seja, se o fator experimental tiver um acréscimo a resposta analisada terá um decréscimo.

Vale ressaltar novamente que todos os gráficos de Pareto analisados nesse experimento de Plackett-Burman, bem como os gráficos de Pareto dos experimentos fatoriais completos 1 e 2 que serão discutidos posteriormente, foram gerados utilizando o software Chemoface

Na Figura 4-3 a seguir, estão representados os valores dos efeitos de cada fator experimental para o valor da resposta α .

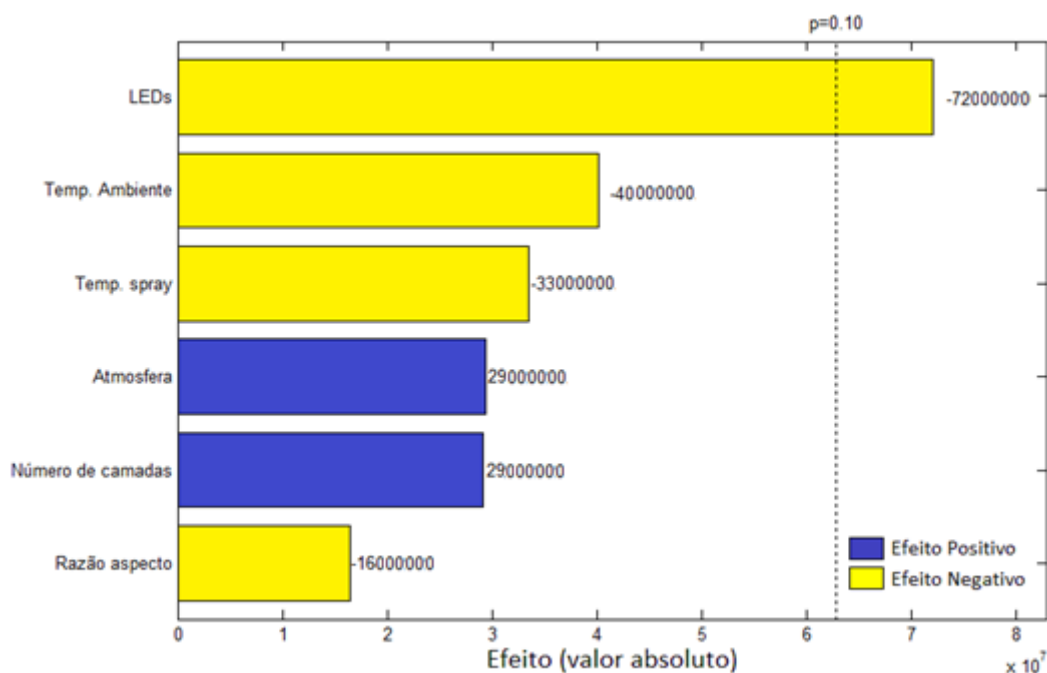


Figura 4-3: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos parâmetros α obtidos nas doze medidas

O gráfico de Pareto da Figura 4-3 leva a concluir que o fator experimental de maior relevância no aumento da condutividade do filme é o comprimento de onda do LED utilizado. Essa relevância foi negativa. Isso significa que numa medida realizada utilizando o LED de maior comprimento de onda (395 nm), α obtido é de menor valor, quando comparado com uma medida sob as mesmas condições, porém utilizando um LED de comprimento de onda de menor valor (355 nm). Uma vez que α é uma resposta que indica a velocidade do aumento da razão $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função do aumento da irradiância do LED, tal resultado indica que utilizando o LED de comprimento de onda 355, esse aumento se dá de maneira mais rápida. Isso pode ser elucidado utilizando o gráfico presente na Figura 4-4.

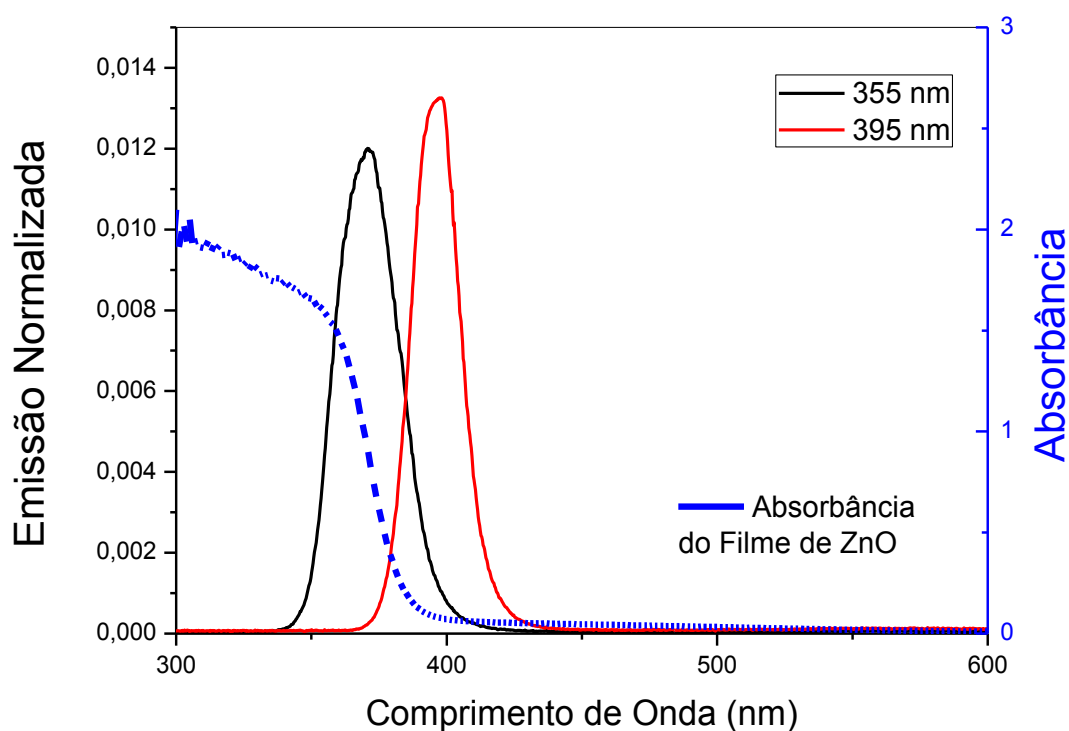


Figura 4-4: Gráfico da Emissão Normalizada dos LEDs utilizados em função do comprimento de onda (no Eixo das ordenadas da esquerda em preto) superposto com o espectro de absorção do Filme de ZnO (eixo das ordenadas em azul).

Os espectros de emissão dos LEDs presentes nesse gráfico foram obtidos utilizando o espectrômetro modelo HR4000 do fabricante Ocean Optics. O espectro de absorção do filme de ZnO foi obtido utilizando o equipamento Cary 50 Conc do fabricante Varian. Analisando o gráfico de absorção do filme ZnO observa-se que, de maneira aproximada, o filme começa a absorver em comprimentos de onda menores que 390 nm. O gráfico de emissão do LED de 395 nm indica tem seu espectro de emissão iniciado em cerca de 370 nm, diferentemente do LED de 355 nm, em que isso ocorre em cerca de 340 nm. Esses fatos corroboram para que a área comum debaixo das curvas de absorção do filme e de emissão do LED de 395 nm seja menor, quando comparada com a área comum debaixo das curvas de absorção do filme e de emissão do LED de 355 nm. É certo descrever o significado físico dessa área como a quantidade de Luz, no espectro, em que o filme de ZnO absorveu: Quanto maior for essa área, maior a absorção e vice-versa. Tal princípio elucidada o fato de que o comprimento de onda do LED possui um impacto negativo no valor de τ .

Adicionalmente, foi realizada a mesma análise estatística, porém desta vez utilizando valores de α obtidos através dos gráficos de $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da corrente aplicada no LED para as 12 medidas, ao invés de Irradiância. Os valores de α para as 12 medidas nessa condição estão apresentados na Tabela 5 a seguir:

Número da Medida	α (em função de I aplicado no LED)	Erro (\pm)
1	$1,52 \cdot 10^1$	$0,03 \cdot 10^1$
2	$1,3 \cdot 10^{-1}$	$0,2 \cdot 10^{-1}$
3	$8,1 \cdot 10^{-2}$	$0,2 \cdot 10^{-2}$
4	$1,33 \cdot 10^1$	$0,04 \cdot 10^1$
5	$1,4 \cdot 10^{-1}$	$0,02 \cdot 10^{-1}$
6	$1,0 \cdot 10^1$	$0,1 \cdot 10^1$
7	$6,0 \cdot 10^0$	$0,5 \cdot 10^0$
8	$1,27 \cdot 10^0$	$0,04 \cdot 10^0$
9	$3,6 \cdot 10^0$	$0,4 \cdot 10^0$
10	$1,9 \cdot 10^0$	$0,1 \cdot 10^0$
11	$2,74 \cdot 10^0$	$0,06 \cdot 10^0$
12	$1,13 \cdot 10^1$	$0,06 \cdot 10^1$

Tabela 5: Valores de α obtido para as 12 medidas com $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da corrente aplicada no LED

Utilizando esses valores, a análise estatística apresentou os resultados apresentados no gráfico de Pareto presente na Figura 4-5 ,a seguir.

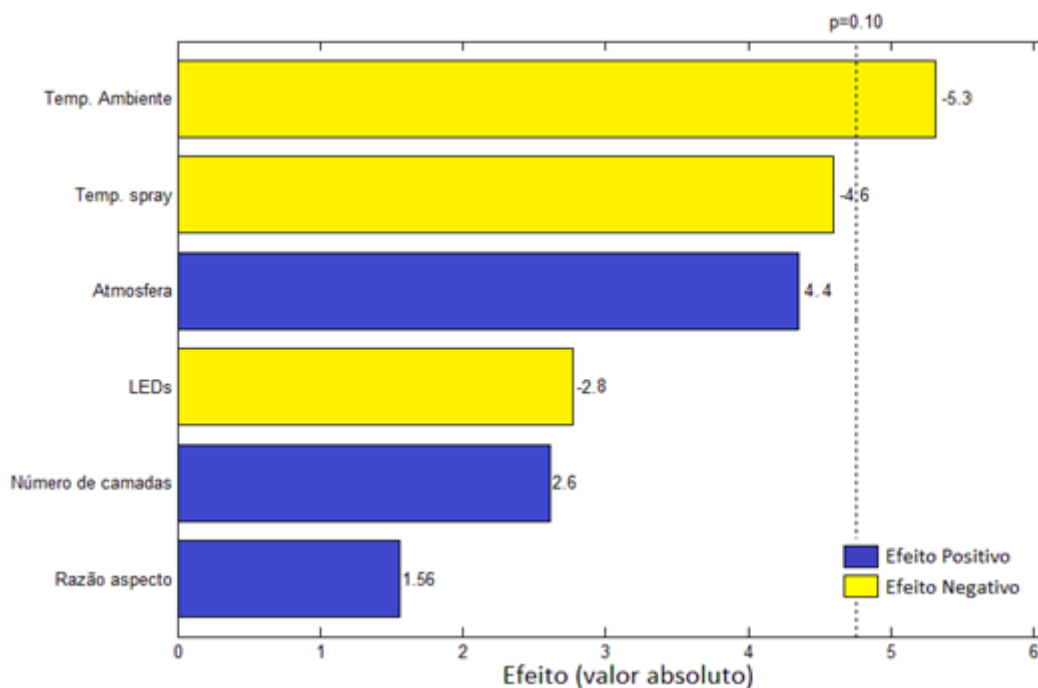


Figura 4-5: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos parâmetros α obtidos nos gráficos de $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da corrente aplicada no LED das doze medidas.

Analisando a Figura 4-5 se conclui que os dois parâmetros que tiveram maior influência para o α foram a temperatura ambiente no momento da realização da medida em primeiro lugar e em seguida a temperatura do substrato no momento da deposição do filme. Ambos os fatores tiveram um impacto negativo para a constante α . A atmosfera aparece em terceiro lugar e apresenta um impacto positivo.

Serão definidos primeiramente alguns parâmetros para facilitar a construção da análise desses dados obtidos. $\sigma_0(T)$ é a condutividade de escuro do material numa determinada temperatura T . $\Delta\sigma_0(T)$ é o incremento ou decréscimo da condutividade σ_0 do filme devido a variação da temperatura da amostra. $\sigma_0(T_0)$ é a condutividade de escuro do material numa determinada temperatura T_0 . É correto afirmar que $\sigma_0(T)$ é dado por:

$$\sigma_0(T) = \sigma_0(T_0) + \Delta\sigma_0(T) \text{ (Equação 5)}$$

Será denominado de σ_{ph} a parcela da condutividade do filme devido apenas a incidência de luz na amostra. $\sigma_{ph}(T)$ será determinado como a condutividade devido a incidência de luz em uma função de uma determinada temperatura T e $\sigma_{ph}(T_0)$ a uma temperatura T_0 . $\Delta\sigma_{ph}(T)$ é o incremento ou decréscimo da condutividade σ_{ph} do filme devido a variação da temperatura da amostra. Relacionando todos esses termos é verdadeiro afirmar que:

$$\sigma_{ph}(T) = \sigma_{ph}(T_0) + \Delta\sigma_{ph}(T) \text{ (Equação 6)}$$

A condutividade do filme é dada pela soma da parcela σ_0 (condutividade no escuro) e σ_{ph} (condutividade devido a incidência de luz). Utilizando todas essas informações, a razão $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função da temperatura da amostra no momento da realização da medida pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta\sigma(T)}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{ph}(T_0) + \Delta\sigma_{ph}(T) - [\sigma_0(T_0) + \Delta\sigma_0(T)]}{\sigma_0(T_0) + \Delta\sigma_0(T)} \text{ (Equação 7)}$$

rearranjando os termos temos:

$$\frac{\Delta\sigma(T)}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{ph}(T_0) - \sigma_0(T_0)}{\sigma_0(T_0) + \Delta\sigma_0(T)} + \frac{\Delta\sigma_{ph}(T) - \Delta\sigma_0(T)}{\sigma_0(T_0) + \Delta\sigma_0(T)} \text{ (Equação 8)}$$

Através da análise da segunda fração da Equação 8, conjuntamente com o fato de que a temperatura da amostra no momento da realização da medida foi o fator que estatisticamente apresentou maior relevância para o parâmetro $\Delta\sigma/\sigma_0$ (efeito negativo), pode se concluir que com aumento da temperatura, o termo $\Delta\sigma_0$ apresenta um aumento maior quando comparado com o termo $\Delta\sigma_{ph}$, deste modo, $\Delta\sigma/\sigma_0$ diminui com o aumento da temperatura. Tal fato era de se esperar, uma vez a temperatura possui uma influência maior nas propriedades elétricas do filme quando comparado com a influência da temperatura no processo de adsorção e dessorção de oxigênio pelos grãos do material.

O fator que apresentou segunda maior relevância para o parâmetro $\Delta\sigma/\sigma_0$ foi a temperatura da chapa aquecedora no momento deposição do filme e o impacto apresentado foi negativo. É sabido que a condutividade de um filme de ZnO aumenta em função do aumento da temperatura do substrato no momento da deposição do mesmo, uma vez que quanto maior essa temperatura, maior a cristalinidade do filme, favorecendo assim a condução de portadores pelo filme (TSAY, FAN, *et al.*, 2010) (LU e WONG, 2014). Assim σ_0 será maior quanto maior essa temperatura e como consequência a razão $\Delta\sigma/\sigma_0$ será menor, de acordo com a Equação 9 a seguir:

$$\frac{\sigma - \sigma_0 \uparrow}{\sigma_0 \uparrow} = (\Delta\sigma/\sigma_0) \downarrow \text{ (Equação 9)}$$

Tal equação elucidada o fato de que a temperatura da chapa aquecedora apresentou um impacto negativo na razão $\Delta\sigma/\sigma_0$.

Para a análise do terceiro fator experimental de maior impacto no parâmetro $\Delta\sigma/\sigma_0$, assim como feito anteriormente, primeiramente serão definidos alguns parâmetros para facilitar a análise. $\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})$ \u00e9 a condutividade do filme da amostra no v\u00e1cuo. $\Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})$ \u00e9 o incremento ou decr\u00e9scimo da condutividade σ_0 do filme devido ao fato da amostra passar de uma atmosfera que contenha ar para uma atmosfera de v\u00e1cuo. $\sigma_0(\text{ar})$ \u00e9 a condutividade do filme no ar. \u00c9 correto ent\u00e3o afirmar que $\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})$ pode ser escrito como:

$$\sigma_0(\text{v\u00e1cuo}) = \sigma_0(\text{ar}) + \Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo}) \text{ (Equa\u00e7\u00e3o 10)}$$

Assim como anteriormente definido, σ_{ph} \u00e9 a parcela da condutividade do filme devido apenas a incid\u00eancia de luz na amostra. $\sigma_{ph}(\text{v\u00e1cuo})$ ser\u00e1 determinado como a condutividade devido a incid\u00eancia de luz quando a amostra est\u00e1 sobre a condi\u00e7\u00e3o de v\u00e1cuo e $\sigma_{ph}(\text{ar})$ quando a amostra est\u00e1 no ar. $\Delta\sigma_{ph}(\text{v\u00e1cuo})$ \u00e9 o incremento ou decr\u00e9scimo da condutividade σ_{ph} do filme devido a varia\u00e7\u00e3o da atmosfera ambiente do filme (do ar para o v\u00e1cuo ou vice-versa). Relacionando todos esses termos \u00e9 correto afirmar que:

$$\sigma_{ph}(\text{v\u00e1cuo}) = \sigma_{ph}(\text{ar}) + \Delta\sigma_{ph}(\text{v\u00e1cuo}) \text{ (Equa\u00e7\u00e3o 11)}$$

A condutividade do filme \u00e9 dada pela soma da parcela σ_0 (condutividade no escuro) e σ_{ph} (condutividade devido a incid\u00eancia de luz). Utilizando-se disso, a raz\u00e3o $\Delta\sigma/\sigma_0$ no v\u00e1cuo pode ser escrita como:

$$\frac{\Delta\sigma(\text{v\u00e1cuo})}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{ph}(\text{ar}) + \Delta\sigma_{ph}(\text{v\u00e1cuo}) - [\sigma_0(\text{ar}) + \Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})]}{\sigma_0(\text{ar}) + \Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})}$$

$$\text{(Equa\u00e7\u00e3o 12)}$$

rearranjando os termos obt\u00eam-se:

$$\frac{\Delta\sigma(\text{v\u00e1cuo})}{\sigma_0} = \frac{\sigma_{ph}(\text{ar}) - \sigma_0(\text{ar})}{\sigma_0(\text{ar}) + \Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})} + \frac{\Delta\sigma_{ph}(\text{v\u00e1cuo}) - \Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})}{\sigma_0(\text{ar}) + \Delta\sigma_0(\text{v\u00e1cuo})}$$

$$\text{(Equa\u00e7\u00e3o 13)}$$

Atrav\u00e9s da an\u00e1lise da segunda fra\u00e7\u00e3o da Equa\u00e7\u00e3o 13, conjuntamente com o fato de que a atmosfera presente no momento da realiza\u00e7\u00e3o da medida foi o fator que estatisticamente apresentou a terceira maior relev\u00e2ncia para o par\u00e2metro $\Delta\sigma/\sigma_0$ (efeito positivo), pode se concluir que alterando a atmosfera do ar para o v\u00e1cuo, ou seja,

diminuindo a quantidade de moléculas de oxigênio na atmosfera presente no momento da realização da medida, o termo $\Delta\sigma_{ph}$ apresenta um aumento maior quando comparado com o aumento de $\Delta\sigma_0$. Deste modo, a taxa com que $\Delta\sigma/\sigma_0$ aumenta, quando a amostra está sob incidência de luz, sofre um incremento com a diminuição da quantidade de moléculas de oxigênio. Tal evento era de se esperar, uma vez a que a quantidade de moléculas de oxigênio possui uma influência maior no processo de adsorção e dessorção de oxigênio pelos grãos do material quando comparado com a influência dessa quantidade nas propriedades elétricas do filme.

A Figura 4-6, na próxima página, apresenta os gráficos de corrente vs. tensão (I x V) referentes ao procedimento 2 para todas as 12 medidas em que pode se observar comportamentos padrões.

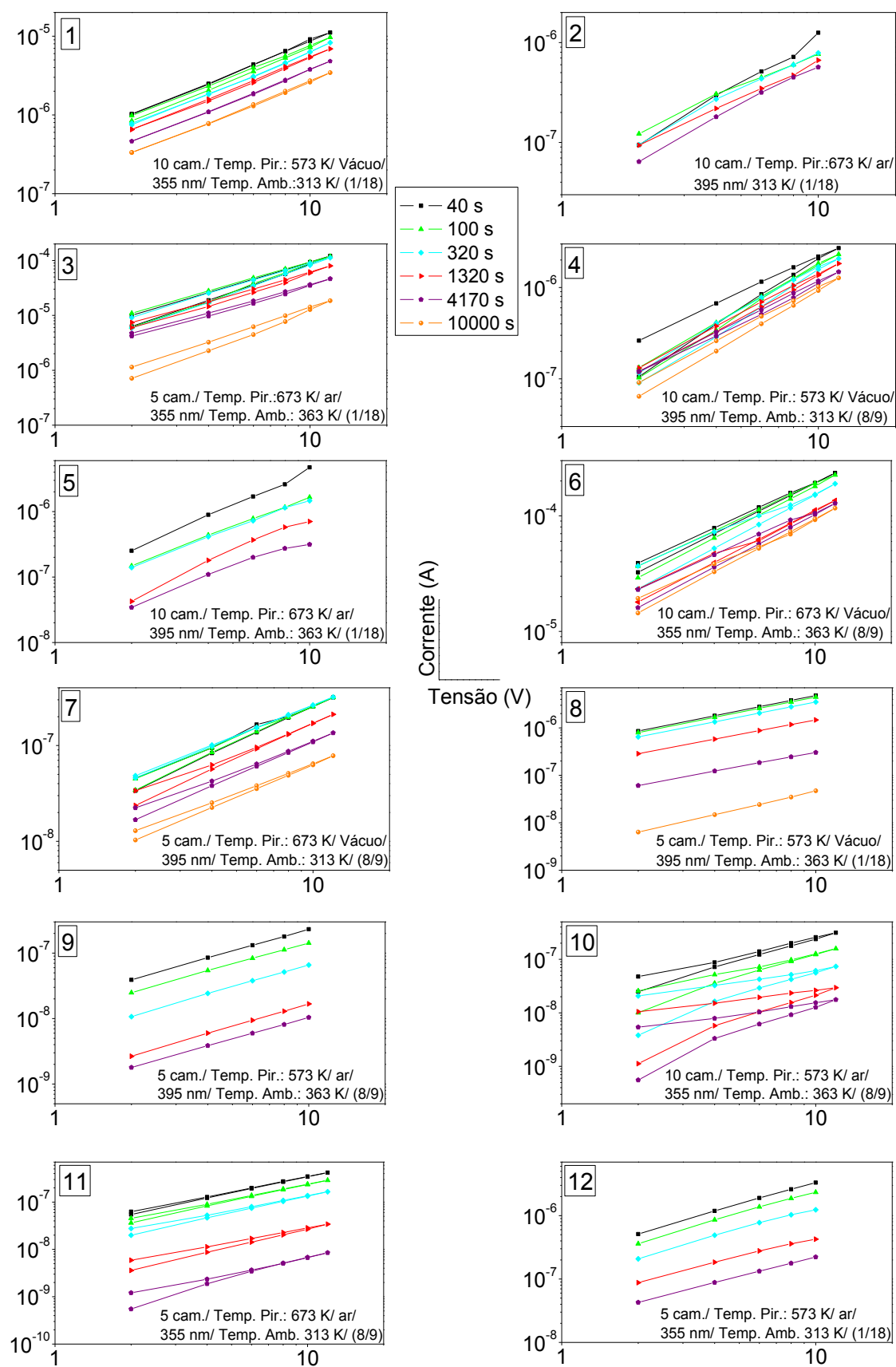


Figura 4-6: Dados de corrente x tensão aplicada ($I \times V$) obtidos na realização das 12 medidas no procedimento 2. No canto superior esquerdo de cada gráfico está presente o número da medida cuja os dados presentes no mesmo foram obtidos.

Na Figura 4-6 está representado o comportamento I x V em função do tempo para as todas as medidas realizadas. Com objetivo de deixar os dados mais apresentáveis, os gráficos foram passados para a escala dilog. Uma simples análise destes gráficos mostra que os coeficientes angulares das retas diminuem conforme o tempo após o LED ser desligado aumenta. Fisicamente isso se traduz na diminuição da condutividade (σ) da amostra com o decorrer do tempo. A fim de estudar o comportamento dessa diminuição, foi proposta a representação gráfica da razão $\Delta\sigma/\sigma_0$ (assim como no procedimento 1) em função do tempo. A análise desses gráficos indicou comportamentos padrões entre eles. Com a intenção de ilustrar esses comportamentos, a Figura 4-7 é apresentada a seguir.

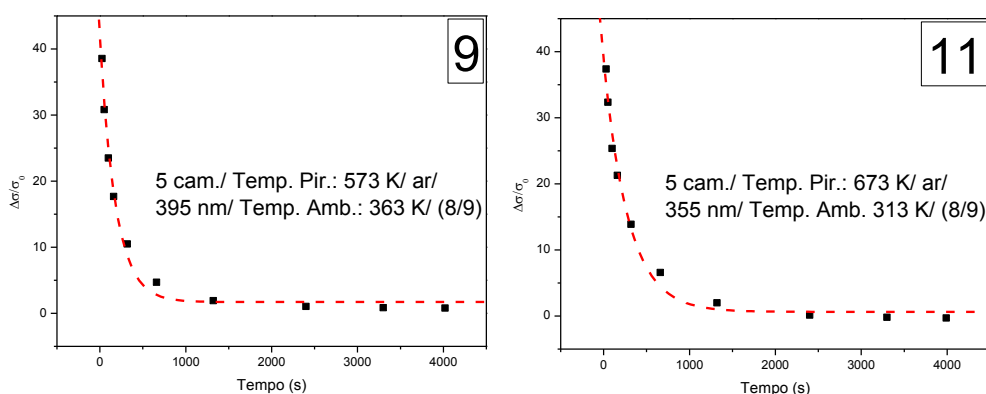


Figura 4-7: $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função do tempo de decaimento para a medida 9 (gráfico A) e medida 11 (gráfico B).

Os gráficos da Figura 4-7 resumem bem o comportamento geral observado para todas as medidas. Através da análise desses dois gráficos se observa que a condutância possui decaimento exponencial com incremento do tempo. Deste modo, foi obtido o tempo característico (τ) desse decaimento para cada uma das 12 medidas através do ajuste dos dados utilizando a seguinte função:

$$\Delta\sigma/\sigma_0(t) = A_0 \cdot e^{(-t/\tau)} + B \quad (\text{Equação 14})$$

Os valores de τ obtidos nas análises das 12 medidas realizadas estão apresentados na Tabela 6 a seguir:

Número da Medida	Valor obtido de τ (segundos)	Erro (\pm)
1	$1,8 \cdot 10^3$	$0,5 \cdot 10^3$
2	$5 \cdot 10^2$	$2 \cdot 10^2$
3	$1,9 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^3$
4	$1,6 \cdot 10^3$	$0,6 \cdot 10^3$
5	$2,2 \cdot 10^1$	$1 \cdot 10^1$
6	$1,1 \cdot 10^3$	$0,2 \cdot 10^3$
7	$2,3 \cdot 10^3$	$0,4 \cdot 10^3$
8	$9,9 \cdot 10^2$	$0,5 \cdot 10^2$
9	$1,8 \cdot 10^2$	$0,2 \cdot 10^2$
10	$1,1 \cdot 10^2$	$0,1 \cdot 10^2$
11	$2,9 \cdot 10^2$	$0,3 \cdot 10^2$
12	$2,6 \cdot 10^2$	$0,3 \cdot 10^2$

Tabela 6: Dados de τ obtidos para cada medida

Utilizando todos os valores de τ obtidos nas 12 medidas, foi feita uma análise estatística utilizando também o software Chemoface com o objetivo de conhecer quais fatores experimentais produziram maior impacto no tempo característico. O resultado dessa análise está representado no gráfico de Pareto presente na Figura 4-8 a seguir.

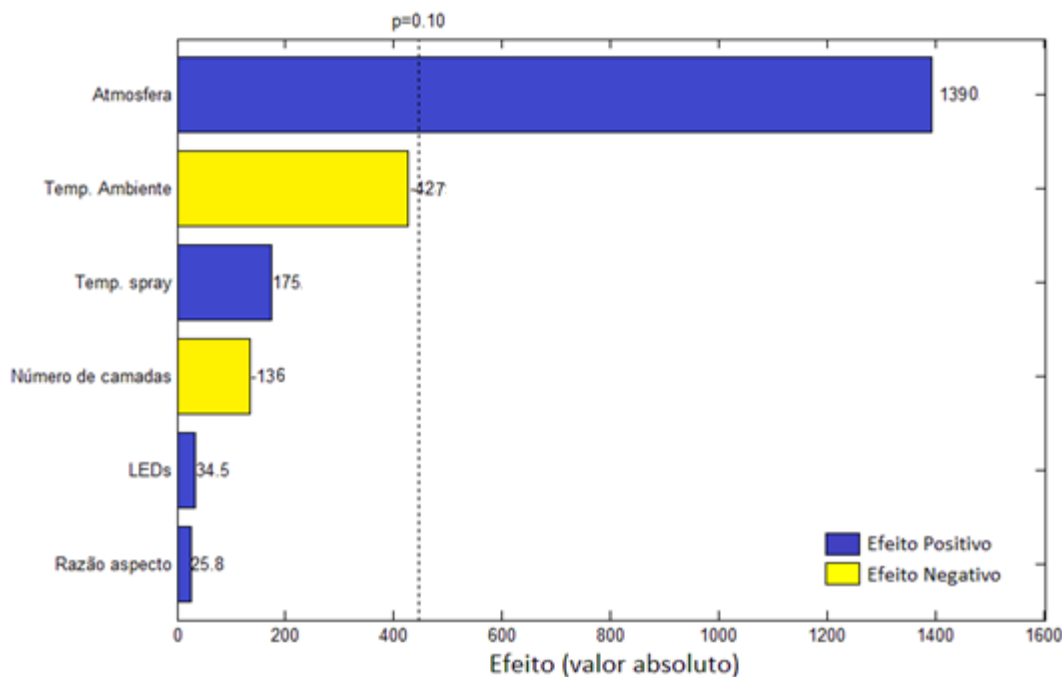


Figura 4-8 : Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos tempos característicos (τ) obtidos nos gráficos de $\Delta\sigma/\sigma_0$ em função do tempo de decaimento das doze medidas.

A análise desse gráfico indica que o parâmetro experimental de maior impacto na resposta analisada é a atmosfera presente no momento da medida. Nesse quesito, (τ) é menor se a medida for realizada no ar, quando comparada com a mesma característica em medidas realizadas no vácuo. O parâmetro experimental com o segundo maior impacto para o valor de (τ) é a temperatura ambiente no momento da realização da medida e esse parâmetro produziu um impacto negativo.

O fato da atmosfera presente no momento da realização da medida ser o fator de maior impacto na constante τ pode ser explicado com base no modelo apresentado na revisão bibliográfica. Quando incidido luz na amostra (procedimento 1) são gerados pares elétron-buraco nos grãos cristalinos de ZnO, assim estes “liberam” as moléculas de O_2 adsorvidas na superfície em sua superfície diminuindo assim a região de depleção entre os grãos e como consequência aumentando sua condutividade. Quando a incidência de luz na amostra é interrompida (processo 2), o filme passa a “readsorver” as moléculas de O_2 do ambiente e assim retornar ao seu estado inicial. Uma vez que a quantidade de O_2 no ar é muito maior que no vácuo (considerando que no vácuo atingido pelos equipamentos foi da ordem de 10^{-1} mbar) é correto e intuitivo concluir que a quantidade desse elemento no ambiente dita a velocidade em que a amostra retorna ao seu estado inicial: Se a quantidade de oxigênio no ar for pequena, a “readsorção” ocorrerá de maneira

lenta, caso contrário, a velocidade desse processo será maior. Em suma, tempo de relaxação τ é inversamente proporcional a quantidade de O_2 no ambiente.

O segundo fator de maior relevância estatística para o valor de τ foi a temperatura ambiente no momento da realização da medida e apresentou um impacto negativo. Isso foi atribuído ao fato de que, quanto maior a temperatura da amostra, maior a temperatura dos gases ao seu entorno e conseqüentemente maior a energia cinética das moléculas que compõe esse gás. Com uma energia cinética maior, as moléculas de O_2 “penetram” com maior facilidade no material favorecendo a adsorção destas nas superfícies dos grãos. Ou seja, quanto maior a temperatura, mais rapidamente ocorre a readsorção (menor o $\tau_{diminuição}$).

4.2 Experimento 1

Para a confecção do design do Experimento 1, foi utilizado o conceito de experimento fatorial completo, descrito na revisão bibliográfica. Importante ressaltar que como se trata de um experimento de 4 fatores experimentais que podem assumir dois níveis cada um, o total de medidas é 16. Adicionalmente, foram realizadas mais 3 medidas, denominadas de medidas de ponto central. Tais medidas tem o objetivo de aumentar a confiabilidade e a precisão na predição de respostas obtidas de medidas onde os níveis experimentais assumem valores diferentes dos utilizados no experimento fatorial completo. Para isso, todos os fatores experimentais assumiram valores intermediários entre o nível menor e maior adotado. Para a produção desse design experimental foi utilizado o software Chemoface. Será apresentado primeiramente o design experimental obtido (Tabela 7) e em sequência os dados obtidos através da realização das medidas. Importante ressaltar que como se trata de um experimento em que os fatores experimentais podem assumir dois níveis, adicionalmente foi posto na Tabela 7, entre parênteses, o número (-1) onde o nível assume o valor de menor intensidade, (+1) quando o nível assume o valor de maior intensidade e (0) quando o nível assume um valor central.

	Irrad. ($\mu W/cm^2$)	Tensão (V)	Temperatura(K)	Pressão (atm)
1	23(-1)	2(-1)	313(-1)	0,25(-1)
2	23(-1)	2(-1)	313(-1)	1(+1)
3	23(-1)	2(-1)	363(+1)	0,25(-1)
4	23(-1)	2(-1)	363(+1)	1(+1)
5	23(-1)	20(+1)	313(-1)	0,25(-1)
6	23(-1)	20(+1)	313(-1)	1(+1)
7	23(-1)	20(+1)	363(+1)	0,25(-1)
8	23(-1)	20(+1)	363(+1)	1(+1)
9	176(+1)	2(-1)	313(-1)	0,25(-1)
10	176 (+1)	2(-1)	313(-1)	1(+1)
11	176 (+1)	2(-1)	363(+1)	0,25(-1)
12	176 (+1)	2(-1)	363(+1)	1(+1)
13	176 (+1)	20(+1)	313(-1)	0,25(-1)
14	176 (+1)	20(+1)	313(-1)	1(+1)
15	176 (+1)	20(+1)	363(+1)	0,25(-1)
16	176 (+1)	20(+1)	363(+1)	1(+1)
17	113(0)	11(0)	338(0)	0,625(0)
18	113(0)	11(0)	338(0)	0,625(0)
19	113(0)	11(0)	338(0)	0,625(0)

Tabela 7: Design Experimental referente ao Experimento 1.

Como descrito no capítulo de métodos experimentais, nas medidas relativas ao Experimento 1 executou-se os seguintes procedimentos: sem aplicação de tensão (0 V) na amostra, coletou-se dados de corrente durante 2 minutos. Em seguida foi aplicado tensão (2 ou 20 V) e coletado dados de corrente durante 5 minutos. Após esse tempo, ainda aplicando tensão e medindo corrente, o LED era ligado iniciando-se a incidência da luz na amostra pelo período de 10 minutos. Na sequência, o LED era apagado e a aplicação de tensão e leitura de corrente na amostra continuava por mais 1 hora, com o objetivo de observar o comportamento do decaimento da condutância do filme de ZnO. Por fim, após transcorrido esse tempo era medido a corrente durante 2 minutos sem aplicação de tensão. Os dados obtidos nas 19 medidas estão representados nos gráficos presentes na Figura 4-9 (medidas 1 a 10) e Figura 4-10 (medidas 11 a 19) a seguir.

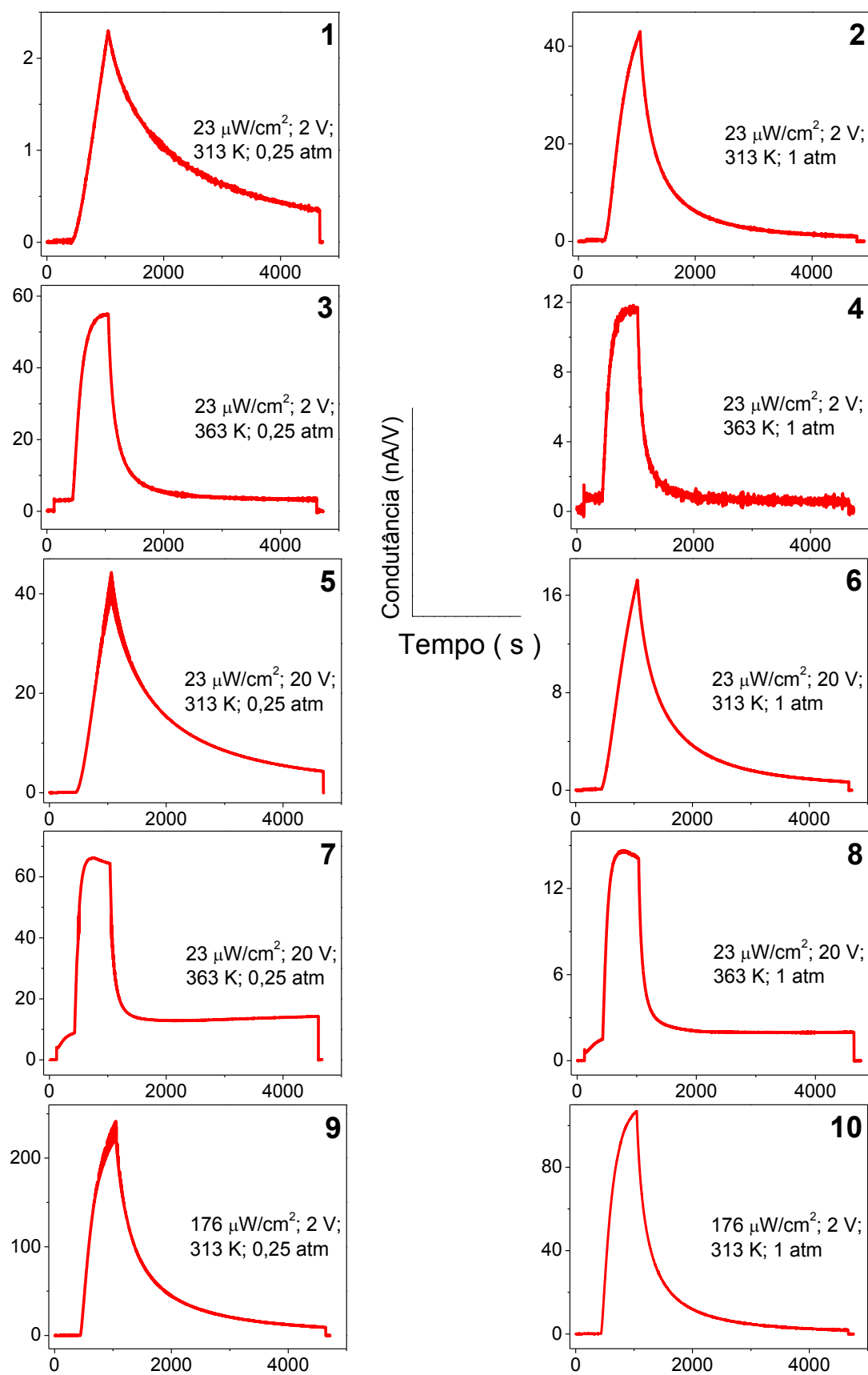


Figura 4-9: Dados obtidos nas medidas de 1 a 10 para o Experimento 1. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.

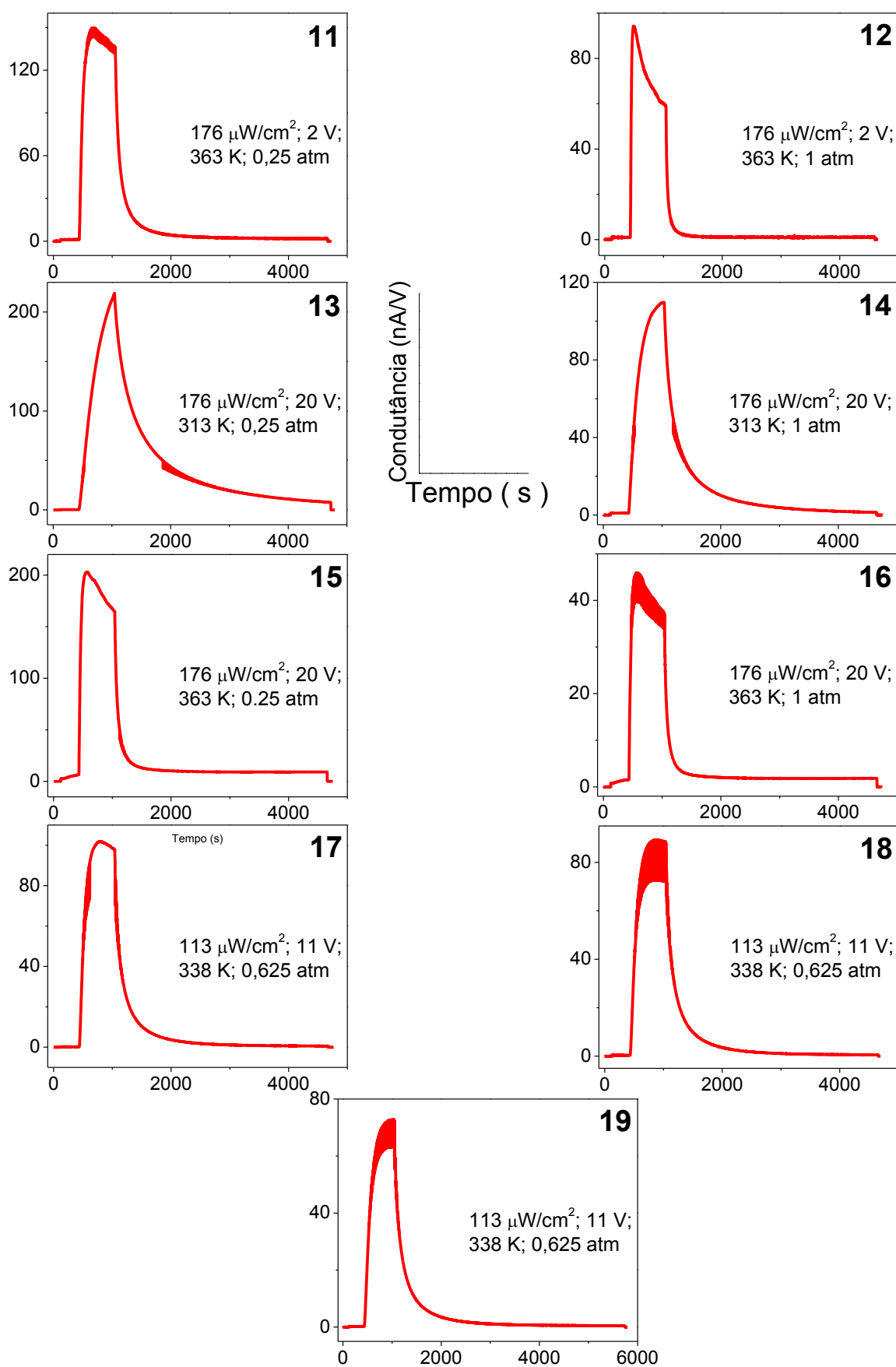


Figura 4-10: Dados obtidos nas medidas de 11 a 19 para o Experimento 1. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.

Através da análise das Figuras 4-9 e 4-10 se observa comportamentos padrões. Um deles é, que a partir do momento que o LED é acionado (por volta de 400 segundos), a condutância da amostra aumenta de maneira padrão em todas as medidas. Esse padrão pode ser descrito pela equação a seguir:

$$G = G_x(1 - e^{(-t/\tau_{aumentado})}) \quad (\text{Equação 15})$$

, onde G é a condutância da amostra, G_x é a condutância máxima em que a amostra pode atingir sob determinadas condições experimentais, t o tempo percorrido e $\tau_{aumentado}$ é o tempo característico do aumento da condutância da amostra decorrente da aplicação de Luz. Porém esse aumento, durante os 10 minutos de incidência de luz, pode saturar até um valor máximo e em seguida ter um leve decaimento (como, por exemplo, a medida 12) ou não saturar como, por exemplo, a medida 6 (de maneira que a análise estatística desse leve decaimento se torna inviável). Por fim, ainda analisando as Figura 4-9 Figura 4-10, é fácil concluir que para todas as medidas, após o desligamento do LED (por volta de 1000 segundos), o comportamento da condutância é análogo a um decaimento exponencial. Usando desse fato, é correto afirmar esse comportamento pode ser ajustado pela equação a seguir:

$$G(t) = G_y \cdot e^{(-t/\tau_{diminuição})} \quad (\text{Equação 16})$$

, em que G_y é a condutância imediatamente antes do desligamento do LED, t o tempo e $\tau_{diminuição}$ é o tempo característico da diminuição da condutância a partir do momento do desligamento do LED.

Serão quatro respostas experimentais analisadas. Duas são provenientes dos dados obtidos através da realização das medidas: G_{escuro} e G_{max} . G_{escuro} é o valor da condutância da amostra no escuro, imediatamente antes do início incidência de luz e G_{max} é a condutância máxima atingida pela amostra no período de 10 minutos de aplicação de Luz. Vale ressaltar que foram tomados os logarítmicos dos valores obtidos para essas duas respostas, devido a ampla variação das ordens de grandeza dos valores obtidos entre as medidas. As outras duas respostas são provenientes de ajustes teóricos dos dados experimentais: $\tau_{aumentado}$ (apresentado na Equação 15) e $\tau_{diminuição}$ (apresentado na Equação 16).

A fim de exemplificação, na Figura 4-11 estão representados graficamente os dados obtidos na medida 12 e nele estão especificadas todas as respostas experimentais utilizadas nas análises estatísticas apresentadas posteriormente.

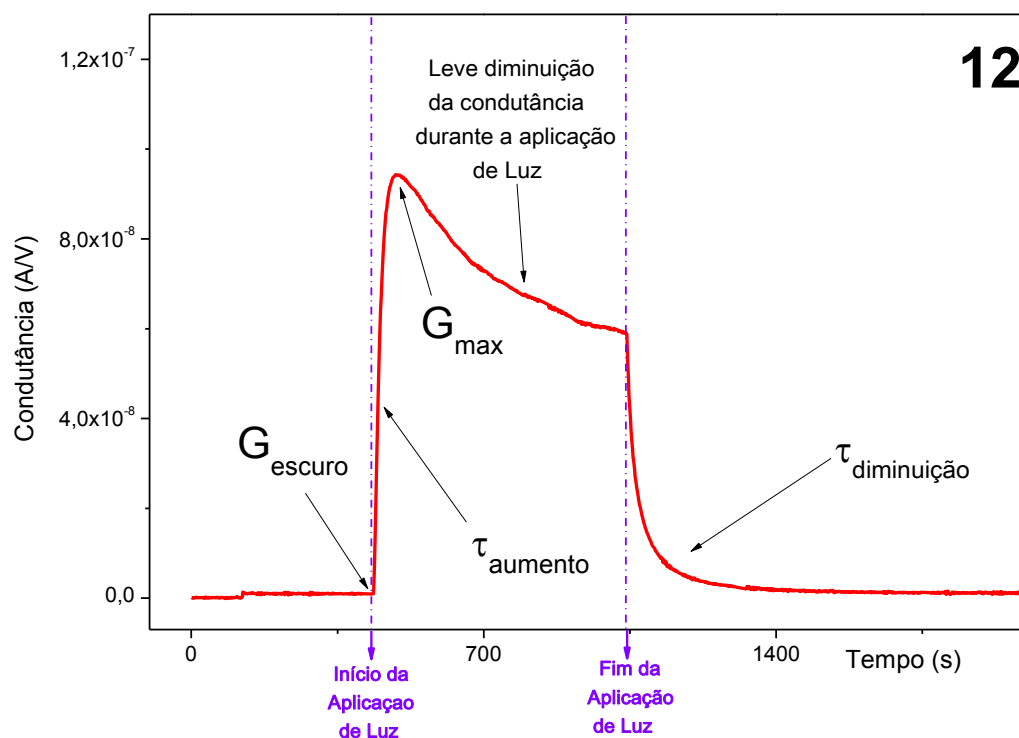


Figura 4-11: Gráfico referente à medida 12 onde estão especificadas todas as respostas experimentais coletadas das 19 medidas.

A primeira análise a ser apresentada será do logarítmico da condutância da amostra no escuro (G_{escuro}). Na Figura 4-12, a seguir, estão representados, num gráfico de Pareto, o resultado obtido.

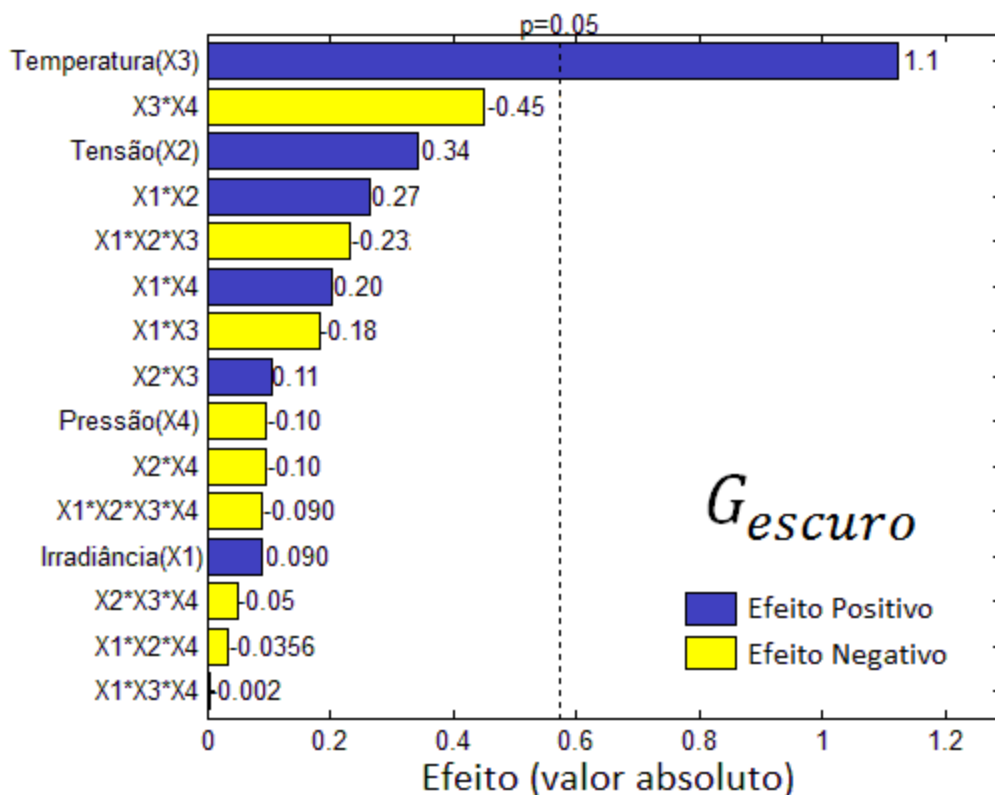


Figura 4-12: Gráfico de Pareto referente a análise estatística da condutância da amostra imediatamente antes da incidência de luz (G_{escuro})

Analisando a Figura 4-12, se conclui que o parâmetro experimental que apresentou maior influência no parâmetro G_{escuro} da amostra foi a temperatura. Outra informação importante é que esse impacto foi positivo, ou seja, aumentando a temperatura da amostra, G_{escuro} aumenta e vice e versa. Esse resultado pode ser explicado com base na teoria de Bandas para um semiconductor tipo-n no filme de ZnO. Com o aumento da temperatura o material adquire maior energia térmica. Deste modo, existe maior probabilidade dos elétrons presentes na banda de Valência “saltarem” para a banda de Condução, ocasionando dois processos: o número de portadores na banda de condução é incrementado (aumentando a possibilidade de condução nessa banda) e o número de “buracos” na banda de valência também aumenta, aumentando a mobilidade dos portadores dessa banda. Assim, a capacidade de conduzir do filme aumenta.

A próxima resposta experimental analisada será $\tau_{aumento}$. Para isso utilizou se a Equação 15. Os dados obtidos para as 19 medidas estão apresentados na Tabela 8 a seguir.

Nº da Medida	$\tau_{aumentado}$	Erro(\pm)
1	$2,407. 10^3$	$0,008. 10^3$
2	$3,75. 10^2$	$0,02. 10^2$
3	$1,39. 10^2$	$0,07. 10^2$
4	$1,17. 10^2$	$0,01. 10^2$
5	$6. 10^3$	$3. 10^3$
6	$9,04. 10^2$	$0,09. 10^2$
7	$6,99. 10^1$	$0,08. 10^1$
8	$7,73. 10^1$	$0,05. 10^1$
9	$2,38. 10^2$	$0,03. 10^2$
10	$1,86. 10^2$	$0,01. 10^2$
11	$5,92. 10^1$	$0,06. 10^1$
12	$1,45. 10^1$	$0,02. 10^1$
13	$3,30. 10^2$	$0,01. 10^2$
14	$1,72. 10^2$	$0,01. 10^2$
15	$3,14. 10^1$	$0,04. 10^1$
16	$2,9. 10^1$	$0,1. 10^1$
17	$8,06. 10^1$	$0,04. 10^1$
18	$1,05. 10^2$	$0,01. 10^2$
19	$1,33. 10^2$	$0,01. 10^2$

Tabela 8: Dados de $\tau_{aumentado}$ obtidos através das 19 medidas do experimento 1.

Utilizando esses dados, foi feita a análise estatística e o resultado obtido está apresentado a seguir no gráfico de Pareto apresenta na Figura 4-13.

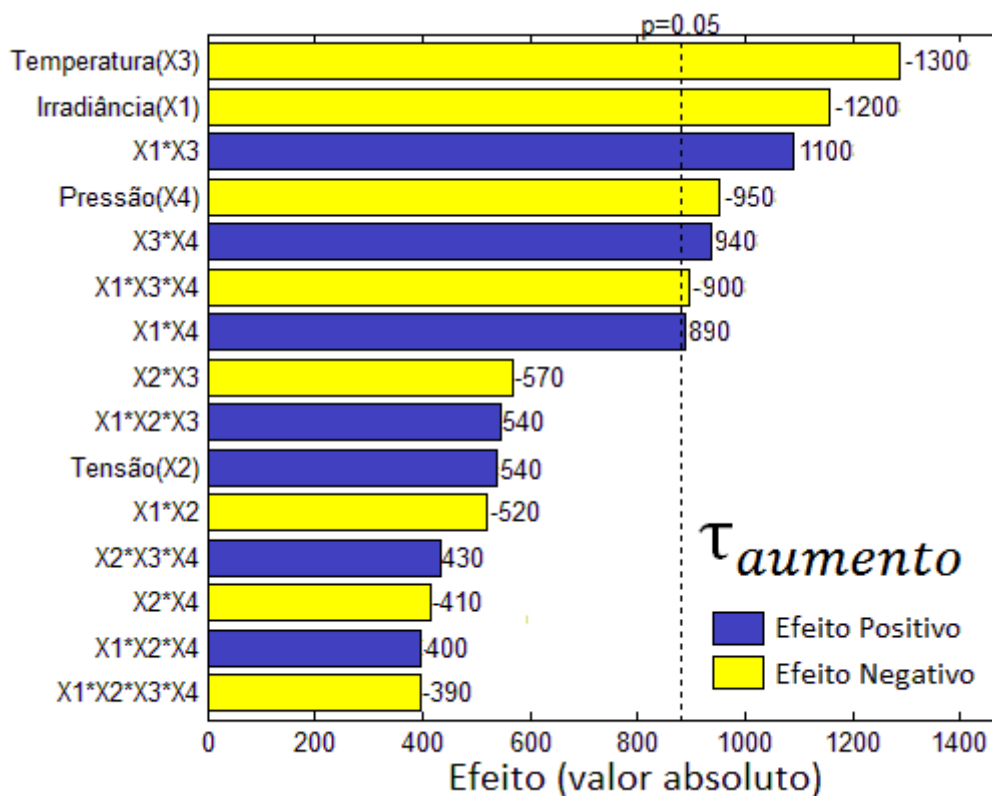


Figura 4-13: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico de aumento da condutância da amostra devido a aplicação de Luz.

O gráfico de Pareto da Figura-13 indica que a temperatura possui maior influência em $\tau_{aumentado}$ e essa influência é negativa, ou seja, quanto maior a temperatura, menor $\tau_{aumentado}$. O contrário também é verdadeiro. O modelo descrito na revisão bibliográfica deste trabalho não elucidou esse resultado. A explicação aqui proposta é relacionada a um fenômeno denominado “wet-dog” effect (KRYSZEWSKI, ULAHSKI, *et al.*, 1982) (DOBRUCHOWSKA, OKRASA, *et al.*, 2004). A tradução é efeito do cachorro molhado e o princípio é bastante simples. Um cachorro, quando molhado, se sacode para eliminar a água de seu corpo; quanto mais intenso for o movimento, maior o volume de água expelido e assim mais seco o animal fica. Nos materiais, a intensidade do movimento do cachorro é relacionada com a temperatura deste material, o que é bastante conhecido: quanto maior a temperatura de um sólido, maior a vibração das moléculas que o compõem. A água é relacionada com elementos armadilhados no material, ou seja, as moléculas de oxigênio adsorvidas pelo ZnO. Assim, quanto maior a temperatura do filme, maior a agitação de suas moléculas, o que facilita a liberação das moléculas de O_2 adsorvidas. Como consequência, quanto maior a temperatura, mais rápido se dá o aumento da condutância do material (menor será o $\tau_{aumentado}$).

O fator experimental que apresentou o segundo maior impacto foi a irradiância do LED. A influência apresentada foi negativa, ou seja, quanto maior a irradiância, menor τ_{aumento} e vice-versa. Esse resultado foi atrelado ao fato de que com o aumento da irradiância, o número de fótons incididos na amostra aumenta. Esse aumento resulta num maior número de pares elétron-buraco gerados num determinado tempo (quanto maior a irradiância, maior a taxa de geração de pares). Conforme descrito na seção de Revisão Bibliográfica, esses buracos gerados (h^+) e “capturam” os elétrons ligados aos íons de oxigênio adsorvidos da atmosfera, “re-liberando” essas moléculas para a atmosfera. A liberação desse oxigênio favorece a condução no filme. Uma vez que a taxa de geração de pares elétron-buraco é maior quanto maior for a irradiância, maior será a taxa de dessorção de oxigênio no filme de ZnO. A consequência desse fato é um aumento da condutância mais acelerado, ou seja, τ_{aumento} é menor quanto maior a irradiância na amostra.

A combinação dos fatores experimentais temperatura e irradiância apresentaram o terceiro maior impacto em τ_{aumento} e esse impacto foi positivo.

A pressão apresentou a quarta maior influência na resposta τ_{aumento} . Essa influência foi negativa, significando que quanto maior a pressão, menor τ_{aumento} ou o contrário. Isso se deve ao fato de que o ar, em pressões maiores, possui um maior número de moléculas de oxigênio e como consequência maior adsorção desse gás pelo filme de ZnO. Assim incidindo se luz, a quantidade de moléculas de O_2 que são desadsorvidas é maior, por estar presente em abundância no filme. Essa maior dessorção resulta num aumento mais rápido da condutância, ou seja, o valor de τ_{aumento} é menor.

A próxima resposta experimental a ser analisada será o logarítmico da condutância máxima atingida pela amostra durante os 10 minutos de incidência da luz do LED (G_{max}). Através da análise dessa resposta para as diferentes medidas, foi obtido o gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 4-14 a seguir.

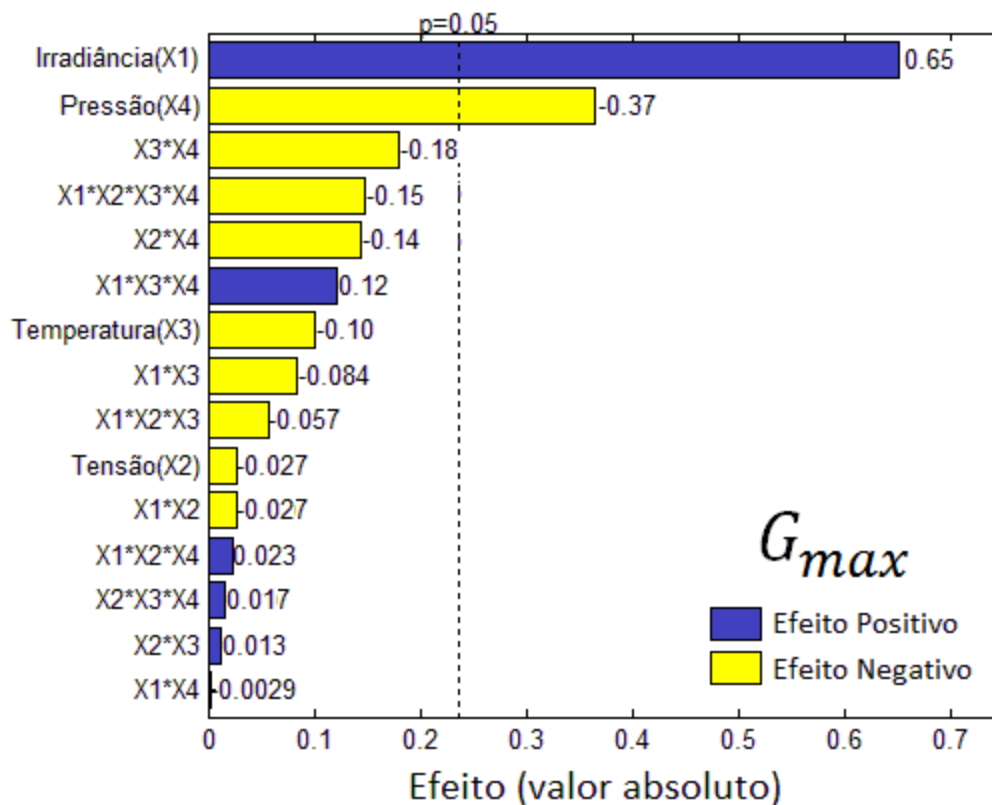


Figura 4-14: Análise estatística dos dados do logarítmico da condutância máxima atingida pela amostra durante a aplicação da luz do LED no período de 10 minutos.

Através a Figura 4-14, se conclui que o parâmetro experimental que apresentou maior influência no parâmetro G_{max} da amostra foi a irradiância do LED e apresentou impacto positivo, ou seja, aumentando a irradiância do LED, G_{max} aumenta. O contrário também é correto. Esse resultado foi atrelado ao fato de que com o aumento da irradiância, o número de fótons incididos na amostra aumenta. Esse aumento do número de fótons resulta num maior número de pares elétron-buraco gerados. Esses buracos gerados (h^+) “capturam” os elétrons ligados aos íons de oxigênio adsorvidos da atmosfera, “re-liberando” essas moléculas para a atmosfera. A liberação desse oxigênio favorece a condução no filme. Com o aumento do número de fótons, é correto pensar que o número de íons de oxigênio dessorvidos será maior, acarretando num maior aumento da condutância do filme.

O segundo fator que apresentou maior impacto na resposta G_{max} foi a pressão. O impacto apresentado foi negativo, ou seja, quanto maior a pressão, menor G_{max} e vice-versa. Isso pode ser atribuído ao fato de que quanto maior a pressão, maior a quantidade de ar no interior do criostato e como consequência maior é o número de moléculas de

oxigênio. Assim o filme de ZnO adsorve uma maior quantidade de oxigênio quando comparado com pressões mais baixas, diminuindo sua capacidade de conduzir corrente.

Por fim, será analisada o tempo característico da diminuição da condutância a partir do momento do desligamento do LED resposta, o $\tau_{diminuição}$ (vide Equação 16). Os dados obtidos através dos ajustes dos dados experimentais para as 19 medidas estão representados na Tabela 9 a seguir.

Nº da Medida	$\tau_{diminuição}$	Erro (\pm)
1	$1,00. 10^3$	$0,01. 10^3$
2	$4,07. 10^2$	$0,02. 10^2$
3	$1,93. 10^2$	$0,01. 10^2$
4	$1,34. 10^2$	$0,01. 10^2$
5	$7,93. 10^2$	$0,04. 10^2$
6	$5,23. 10^2$	$0,02. 10^2$
7	$7,56. 10^1$	$0,05. 10^1$
8	$9,36. 10^1$	$0,06. 10^1$
9	$4,83. 10^2$	$0,03. 10^2$
10	$3,21. 10^2$	$0,02. 10^2$
11	$1,20. 10^2$	$0,01. 10^2$
12	$4,36. 10^1$	$0,03. 10^1$
13	$4,93. 10^2$	$0,03. 10^2$
14	$2,74. 10^2$	$0,02. 10^2$
15	$7,14. 10^1$	$0,05. 10^1$
16	$6,50. 10^1$	$0,04. 10^1$
17	$1,69. 10^2$	$0,01. 10^2$
18	$1,85. 10^2$	$0,01. 10^2$
19	$2,05. 10^2$	$0,01. 10^2$

Tabela 9: Dados de $\tau_{diminuição}$ obtidos através das 19 medidas do experimento 1.

Utilizando desses dados, foi feita a análise estatística e o resultado obtido está representado no gráfico de Pareto presente na Figura 4-15 a seguir.

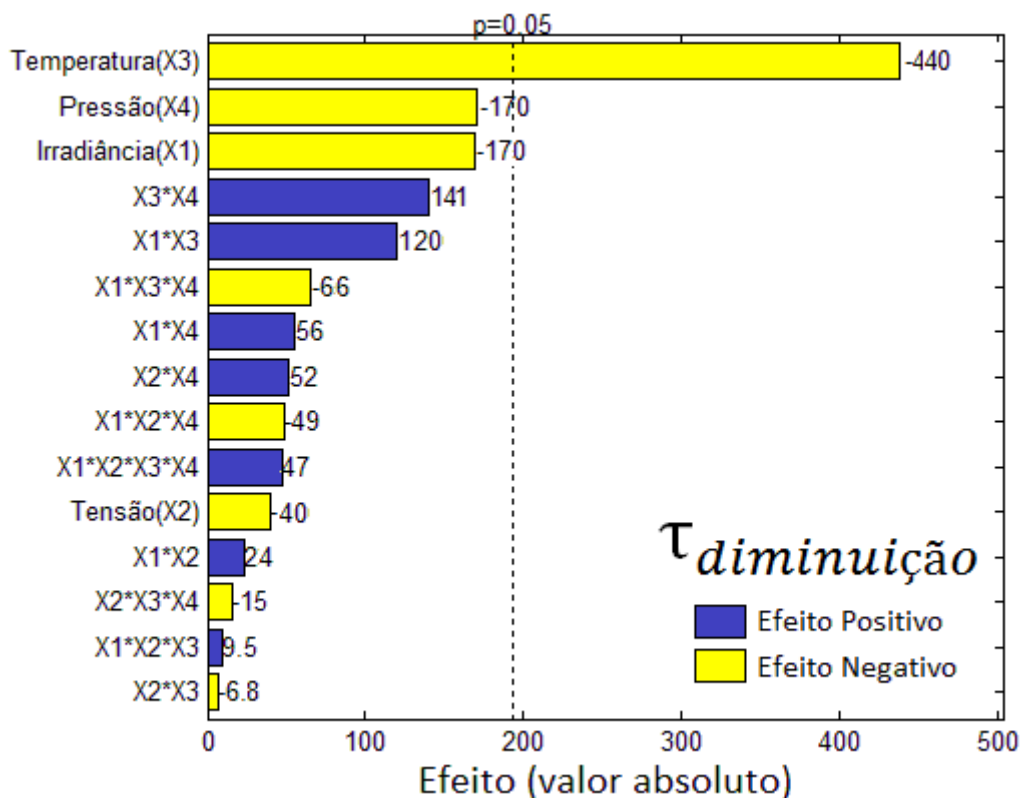


Figura 4-15: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico da diminuição da condutância logo após interromper a incidência de luz na amostra

Segundo a Figura 4-15, o parâmetro experimental que apresentou maior influência na resposta $\tau_{diminuição}$ foi a temperatura. O impacto apresentado foi negativo, cujo significado é quanto maior a temperatura, menor o valor de $\tau_{diminuição}$ e vice-versa. Assim como no experimento de Plackett-Burman, esse resultado foi atribuído ao fato de que, quanto maior a temperatura da amostra, maior a temperatura dos gases ao seu entorno e conseqüentemente maior a energia cinética das moléculas que compõe esse gás. Com uma energia maior, as moléculas de O_2 “penetram” com maior facilidade no material favorecendo a adsorção destas moléculas nas superfícies dos grãos. Ou seja, quanto maior a temperatura, mais rapidamente ocorre a “reabsorção” (menor o $\tau_{diminuição}$).

4.3 Experimento 2

Como já descrito, o segundo experimento 2 é constituído de vinte medidas variando-se quatro fatores experimentais entre tais medidas: (a) Irradiância do LED, (b) Tensão aplicada na amostra, (c) temperatura do dedo frio do criostato e (d) atmosfera presente no momento da realização da medida. Os fatores (a), (b) e (c) assumiram os mesmos dois níveis do Experimento 1. O que diferiu foi o fator (d). No experimento 2, foi utilizado duas atmosferas: oxigênio, por convenção representada pelo valor -1, e nitrogênio, representada pelo valor 1. Adicionalmente foi realizada 4 medidas de ponto central, em que todos os fatores experimentais assumiram valores intermediários entre o nível menor e maior adotado. Nessas medidas centrais, o fator (d) assumiu o valor 0. Para isso, foi feito vácuo na câmara do criostato (cerca de 0,13 atm de pressão) e em seguida adicionado um gás até a pressão de cerca de 0,57 atm e em seguida adicionou-se o outro gás até a pressão de 1 atm. Visando a minimização de erros, 2 medidas de pontos centrais foram feitas adicionando se primeiramente oxigênio e em seguida nitrogênio e o contrário nas outras 2 medidas de ponto central restantes. Para a produção desse design experimental foi utilizado o software Chemoface. Será apresentado primeiramente o design experimental obtido, na Tabela 10, e em sequência os dados obtidos através da realização das medidas. Importante ressaltar que como se trata de um experimento em que os fatores experimentais podem assumir dois níveis, adicionalmente foi posto na Tabela 10, entre parênteses, o número (-1) onde o nível assume o valor de menor intensidade, (+1) quando o nível assume o valor de maior intensidade e (0) quando o nível assume um valor central.

	Irrad. ($\mu W/cm^2$)	Tensão (V)	Temperatura (K)	Atm. ($O_2(-1)$ ou $N_2(1)$)
1	23(-1)	2(-1)	313(-1)	Oxigênio (-1)
2	23(-1)	2(-1)	313(-1)	Nitrogênio (1)
3	23(-1)	2(-1)	363(+1)	Oxigênio (-1)
4	23(-1)	2(-1)	363(+1)	Nitrogênio (1)
5	23(-1)	20(+1)	313(-1)	Oxigênio (-1)
6	23(-1)	20(+1)	313(-1)	Nitrogênio (1)
7	23(-1)	20(+1)	363(+1)	Oxigênio (-1)
8	23(-1)	20(+1)	363(+1)	Nitrogênio (1)
9	176(+1)	2(-1)	313(-1)	Oxigênio (-1)
10	176 (+1)	2(-1)	313(-1)	Nitrogênio (1)
11	176 (+1)	2(-1)	363(+1)	Oxigênio (-1)
12	176 (+1)	2(-1)	363(+1)	Nitrogênio (1)
13	176 (+1)	20(+1)	313(-1)	Oxigênio (-1)
14	176 (+1)	20(+1)	313(-1)	Nitrogênio (1)
15	176 (+1)	20(+1)	363(+1)	Oxigênio (-1)
16	176 (+1)	20(+1)	363(+1)	Nitrogênio (1)
17	113(0)	11(0)	338(0)	$O_2 + N_2$ (0)
18	113(0)	11(0)	338(0)	$O_2 + N_2$ (0)
19	113(0)	11(0)	338(0)	$O_2 + N_2$ (0)
20	113(0)	11(0)	338(0)	$O_2 + N_2$ (0)

Tabela 10: Design Experimental referente ao experimento 2.

Como descrito no capítulo de métodos experimentais, em todas as medidas realizadas no Experimento 2, o procedimento foi padrão: inicialmente, sem aplicação de tensão (0 V) na amostra, coletou-se dados de corrente durante 2 minutos. Em seguida foi aplicado tensão (2 ou 20 V) e coletado dados de corrente durante 5 minutos. Após esse tempo, ainda aplicando tensão e medindo corrente, o LED era ligado iniciando-se a incidência da luz na amostra pelo período de 40 minutos. Na sequência, o LED era apagado e a aplicação de tensão e leitura de corrente na amostra continuava por mais 2 horas, com o objetivo de observar o comportamento do decaimento da condutância do filme de ZnO. Por fim, após transcorrido esse tempo era medido a corrente durante 2 minutos sem aplicação de tensão. Os dados obtidos através da realização das 20 medidas estão representados nos gráficos presentes nas Figuras 4-16 e 4-17 a seguir.

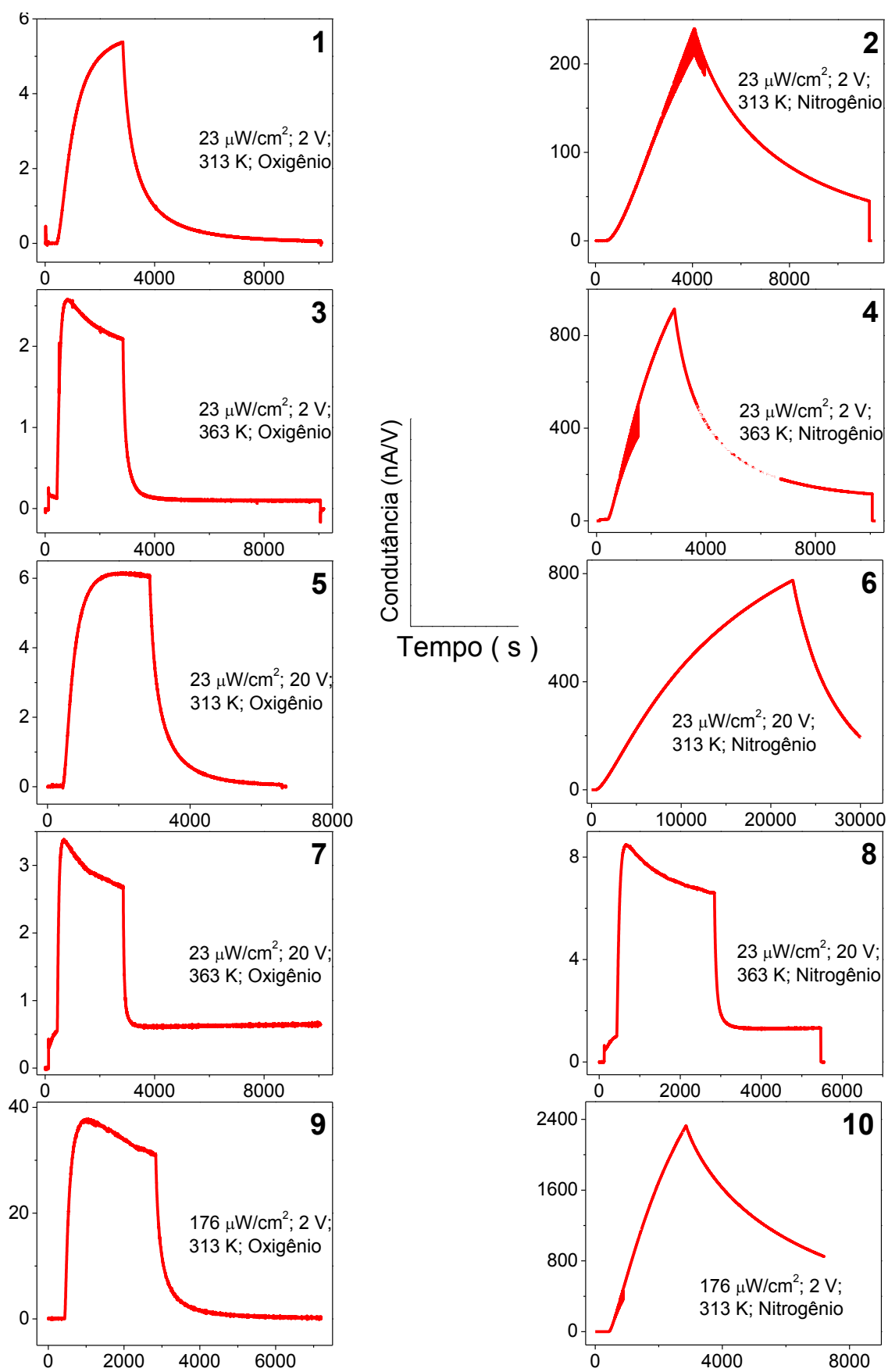


Figura 4-16: Dados obtidos nas medidas de 1 a 10 referentes ao experimento 2. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.

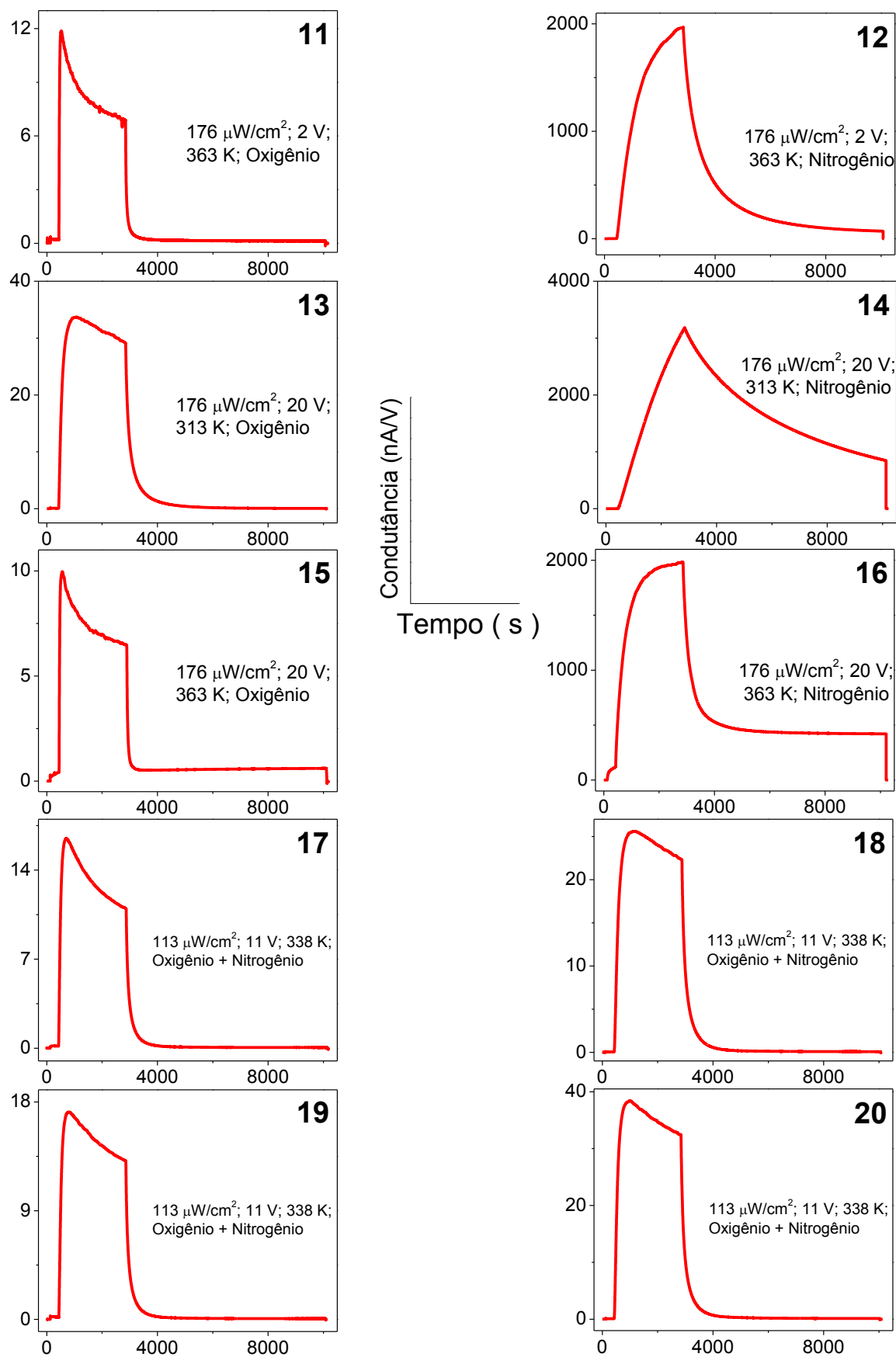


Figura 4-17: Dados obtidos nas medidas de 11 a 20 referentes ao experimento 2. O número presente no canto superior direito de todos os gráficos corresponde ao número da medida no experimento Fatorial. A condutância está representada no eixo das abscissas e o tempo no eixo das ordenadas.

Importante ressaltar a diferença do tempo total de realização da medida 6 em relação as demais medidas. Isso se deve ao fato de que as condições experimentais dessa medida acarretaram uma resposta muito lenta da condutância da amostra ao estímulo luminoso, sendo necessário assim um tempo de mais de 8 horas para se coletar as respostas experimentais desejadas.

A atmosfera, fator experimental (d), como já comentado, assumiu o valor -1 quando utilizado oxigênio e 1 quando utilizado nitrogênio. Essa escolha foi uma simples convenção. Como consequência, significa que quando o impacto desse fator for positivo (negativo) em uma determinada resposta, tal resposta será mais (menos) intensa, maior (menor), numa medida realizada em nitrogênio, quando a mesma resposta for comparada com uma medida realizada no oxigênio.

Vale ressaltar também que os comportamentos observados através dos gráficos presentes nas Figuras 4-16 e 4-17 são os mesmos observados nos dados obtidos nas medidas referentes ao Experimento 1 (vide figuras 4-9 e 4-10). Deste modo as respostas experimentais analisadas para o Experimento 2 foram as mesmas do Experimento 1: logarítmico de G_{escuro} (condutância da amostra no escuro, imediatamente antes da incidência de Luz), $\tau_{aumento}$ (tempo característico do aumento da condutância decorrente da aplicação de luz), logarítmico de G_{max} (máxima condutância atingida no período de 40 minutos de incidência de luz) e $\tau_{diminuição}$ (tempo característico do diminuição da condutância após o desligamento da luz).

A primeira análise a ser apresentada será do logarítmico da condutância da amostra no escuro (G_{escuro}). O resultado obtido através da análise estatística desses dados para as 20 medidas está representado no gráfico de Pareto presente na Figura 4-18 seguir.

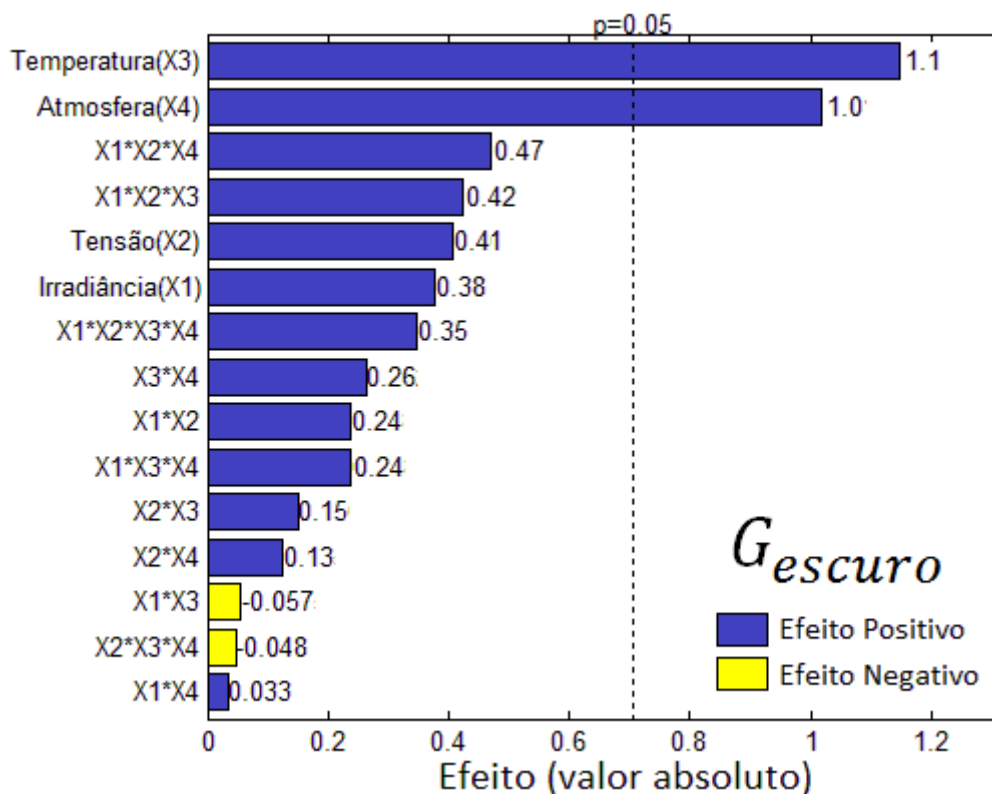


Figura 4-18: Gráfico de Pareto referente à análise estatística da condutância da amostra imediatamente antes da incidência de luz no experimento 2.

Através da análise da Figura 4-18, assim como no Experimento 1, se conclui que o parâmetro experimental que apresentou maior influência no parâmetro G_{escuro} da amostra foi a temperatura e o impacto foi positivo, ou seja, aumentando a temperatura da amostra, G_{escuro} aumenta. Esse resultado pode ser explicado com base na teoria de Bandas para um semicondutor tipo-n no filme de ZnO. Com o aumento da temperatura os elétrons do material adquirem maior energia térmica e deste modo existe maior probabilidade dos elétrons presentes na banda de Valência “saltarem” para a banda de Condução, aumentando assim a mobilidade dos portadores do material. Assim, a capacidade de conduzir do filme aumenta.

O fator experimental que apresentou o segundo maior impacto em G_{escuro} foi a atmosfera e o impacto foi positivo. Isso significa que numa atmosfera onde a quantidade de nitrogênio é alta, G_{escuro} é maior quando comparada com G_{escuro} coletado numa medida onde a atmosfera é predominantemente composta de oxigênio. Tal resultado é facilmente explicado com base na teoria apresentada na seção de Revisão Bibliográfica. Numa atmosfera composta essencialmente de oxigênio, o número de moléculas adsorvidas pelo filme é grande devido a abundância desse elemento ao entorno do filme.

Isso colabora para a baixa condutância do filme e conseqüentemente o baixo valor de G_{escuro} nessas condições. Na situação em que a atmosfera é constituída essencialmente por Nitrogênio, o número de moléculas de O_2 adsorvidas nas superfícies dos grãos é bem menor. Esse oxigênio é oriundo de impurezas presentes no gás de Nitrogênio utilizado e também moléculas adsorvidas do ar pelo filme antes da amostra ser posta em Nitrogênio. Com um número menor de moléculas de oxigênio adsorvidas, a condutância da amostra é maior, elucidando assim o resultado estatístico obtido.

A próxima análise será do $\tau_{aumento}$ em que, assim como no Experimento 1, foi utilizada a Equação 15 para ajustar os dados experimentais obtidos na realização das 20 medidas. Os resultados desses ajustes estão representados a seguir na Tabela 11.

Nº da Medida	$\tau_{aumento}$	Erro (\pm)
1	$6,38. 10^2$	$0,01. 10^2$
2	$1,01. 10^4$	$0,03. 10^4$
3	$9,9. 10^1$	$0,2. 10^1$
4	$3,76. 10^3$	$0,04. 10^3$
5	$3,39. 10^2$	$0,01. 10^2$
6	$1,67. 10^4$	$0,04. 10^4$
7	$5,13. 10^1$	$0,03. 10^1$
8	$6,07. 10^1$	$0,06. 10^1$
9	$1,29. 10^2$	$0,01. 10^2$
10	$2,75. 10^3$	$0,05. 10^3$
11	$2,14. 10^1$	$0,04. 10^1$
12	$7,68. 10^2$	$0,01. 10^2$
13	$1,26. 10^2$	$0,01. 10^2$
14	$4,29. 10^3$	$0,03. 10^3$
15	$2,07. 10^1$	$0,02. 10^2$
16	$3,79. 10^2$	$0,01. 10^2$
17	$6,76. 10^1$	$0,06. 10^1$
18	$1,42. 10^2$	$0,01. 10^2$
19	$8,52. 10^2$	$0,01. 10^2$
20	$1,14. 10^2$	$0,01. 10^2$

Tabela 11: Dados de $\tau_{aumento}$ obtidos através das 20 medidas do experimento 2.

Através desses dados, foi feita a análise estatística e o resultado obtido está apresentado no gráfico de Pareto apresenta na Figura 4-19 a seguir.

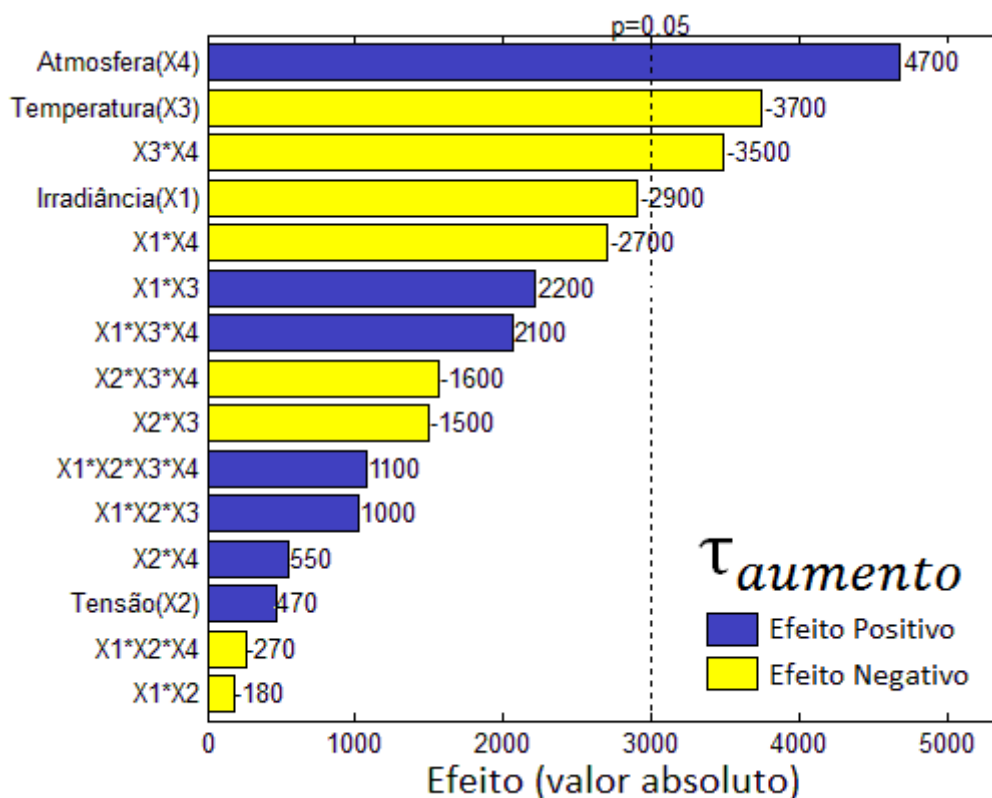


Figura 4-19: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico de aumento da condutância da amostra devido a aplicação de Luz no experimento 2.

O parâmetro experimental que apresentou maior influência no valor de τ_{aumento} foi a atmosfera utilizada no momento da realização da medida e apresentou um impacto positivo. Isso significa que τ_{aumento} é maior se a medida for realizada numa atmosfera predominantemente de nitrogênio, quando comparado com τ_{aumento} numa medida realizada no oxigênio. Isso foi atribuído ao fato de que a amostra quando posta em uma atmosfera de oxigênio, o número de moléculas adsorvidas é grande e quando esta é posta sob incidência de luz ocorre a geração de pares elétron-buraco e a consequência disso é o aumento rápido da condutância devido a liberação desses íons de oxigênio. Porém quando a medida é realizada numa atmosfera de nitrogênio, a quantidade de oxigênio adsorvido no filme é muito pequena. Como já dito, esse oxigênio é oriundo de impurezas presentes no gás de Nitrogênio utilizado e também moléculas adsorvidas do ar pelo filme antes da amostra ser posta em Nitrogênio. Deste modo, quando ocorre a incidência de luz na amostra, a quantidade de moléculas de oxigênio “desadsorvidas” é menor quando comparado a uma medida realizada no oxigênio. Assim, é correto pensar que o aumento

da condutância decorrente da aplicação de luz acontecerá de maneira mais devagar numa atmosfera de nitrogênio, uma vez que a quantidade de “desadsorção” baixa pela presença escassa desse elemento no filme.

O segundo fator que apresentou maior influência foi a temperatura e o impacto foi negativo. Isso significa dizer que quanto maior a temperatura, menor $\tau_{aumentado}$. O contrário também é verdadeiro. O modelo descrito na revisão bibliográfica deste trabalho não elucida esse resultado obtido. Assim como no experimento 1, a explicação proposta será novamente atrelada ao fenômeno “*wet-dog*” effect (KRYSZEWSKI, ULAHSKI, *et al.*, 1982) (DOBRUCHOWSKA, OKRASA, *et al.*, 2004). A tradução é efeito do cachorro molhado e o princípio é bastante simples. Lembrando que, um cachorro quando molhado se sacode para eliminar a água de seu corpo; quanto mais intenso for o movimento, maior o volume de água expelido e assim mais seco o animal fica. Nos materiais, a intensidade do movimento do cachorro é relacionada com a temperatura deste material, o que é bastante conhecido: quanto maior a temperatura de um sólido, maior a vibração das moléculas que o compõe. A água é relacionada com elementos armadilhados no material, ou seja, as moléculas de oxigênio adsorvidas pelo ZnO. Assim, quanto maior a temperatura do filme, maior a agitação de suas moléculas, o que facilita a liberação das moléculas de O_2 adsorvidas. Como consequência, quanto maior a temperatura, mais rápido se dá o aumento da condutância do material (menor será o $\tau_{aumentado}$).

A próxima resposta experimental a ser analisada será do logarítmico da condutância máxima atingida pela amostra durante os 40 minutos de incidência da luz do LED (G_{max}). Através da análise estatística dessa resposta para as diferentes medidas, foi obtido o gráfico de Pareto, ilustrado na Figura 4-20 a seguir.

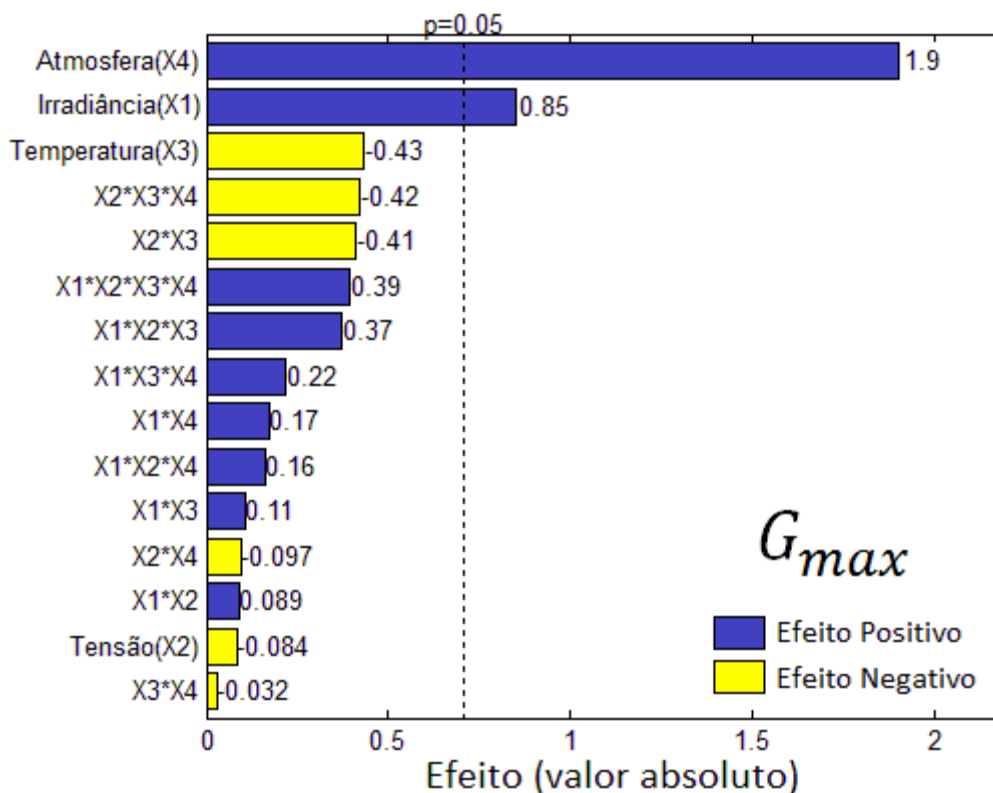


Figura 4-20: Análise estatística dos dados do logarítmico da condutância máxima atingida pela amostra durante a aplicação da luz do LED no período de 40 minutos no experimento 2.

A Figura 4-20 mostra que o parâmetro experimental que apresentou maior influência no parâmetro G_{max} da amostra foi a atmosfera utilizada e apresentou impacto positivo. Isso significa que numa atmosfera onde a quantidade de nitrogênio é alta, G_{max} é maior quando comparada com G_{max} coletado numa medida onde a atmosfera é predominantemente composta de oxigênio. Tal resultado é facilmente explicado com base na teoria apresentada na seção de Revisão Bibliográfica. Numa atmosfera composta essencialmente de oxigênio, o número de moléculas adsorvidas pelo filme é grande devido a abundância desse elemento no filme. Com a incidência de luz, o oxigênio é “desadsorvido”, porém existe uma grande possibilidade de “readsorção”, uma vez que a presença desse gás ao entorno do filme é grande. Nessas condições, o ganho de condutância devido a incidência de luz é saturado. Isso colabora para uma menor condutância do filme e conseqüentemente um menor valor de G_{max} nessas condições. Na situação em que a atmosfera é constituída essencialmente por Nitrogênio, o número de moléculas adsorvidas pelo filme é bem menor, ou seja, a condutância do filme é maior quando comparado com a amostra em oxigênio. Outro fato de grande importância é que a quantidade de oxigênio ao entorno da amostra é mínima, fazendo com que a “readsorção” seja menor. Portanto G_{max} assume valores maiores nessa condição.

Ainda analisando a Figura 4-20, observa-se que o fator experimental que apresentou o segundo maior impacto na resposta G_{max} foi a Irradiância do LED. Esse resultado, assim como G_{max} para o Experimento 1, foi atrelado ao fato de que com o aumento da irradiância, o número de fótons incididos na amostra aumenta. Esse aumento do número de fótons resulta num maior número de pares elétron-buraco gerados. Esses buracos gerados (h^+) “capturam” os elétrons ligados aos íons de oxigênio adsorvidos no filme, “re-liberando” esses íons para a atmosfera. A liberação desse oxigênio favorece a condução no filme. Com o aumento do número de fótons, é apropriado pensar que o número de íons de oxigênio “desadsorvidos” será maior, acarretando num maior aumento da condutância do filme.

A última resposta experimental analisada estatisticamente foi o $\tau_{diminuição}$ em que, assim como no Experimento 1, foi utilizada a Equação 16 para ajustar os dados obtidos na realização das 20 medidas. Os resultados desses ajustes estão colocados, a seguir, na Tabela 12.

Nº da Medida	$\tau_{diminuição}$	Erro
1	$6,60. 10^2$	$0,03. 10^2$
2	$3,19. 10^3$	$0,01. 10^3$
3	$1,58. 10^2$	$0,01. 10^2$
4	$1,32. 10^3$	$0,01. 10^3$
5	$3,81. 10^2$	$0,02. 10^2$
6	$4,40. 10^3$	$0,01. 10^3$
7	$7,76. 10^1$	$0,05. 10^1$
8	$6,41. 10^1$	$0,04. 10^1$
9	$2,39. 10^2$	$0,01. 10^2$
10	$2,41. 10^3$	$0,01. 10^3$
11	$6,84. 10^1$	$0,04. 10^1$
12	$8,42. 10^2$	$0,03. 10^2$
13	$2,28. 10^2$	$0,01. 10^2$
14	$3,30. 10^3$	$0,01. 10^3$
15	$5,17. 10^1$	$0,03. 10^1$
16	$3,24. 10^2$	$0,01. 10^2$
17	$1,48. 10^2$	$0,01. 10^2$
18	$2,07. 10^2$	$0,01. 10^2$
19	$1,54. 10^2$	$0,01. 10^2$
20	$1,76. 10^2$	$0,01. 10^2$

Tabela 12: Dados de $\tau_{diminuição}$ obtidos através das 20 medidas do experimento 2.

A análise estatística desses dados está representada no gráfico de Pareto presente na Figura 4-21 a seguir.

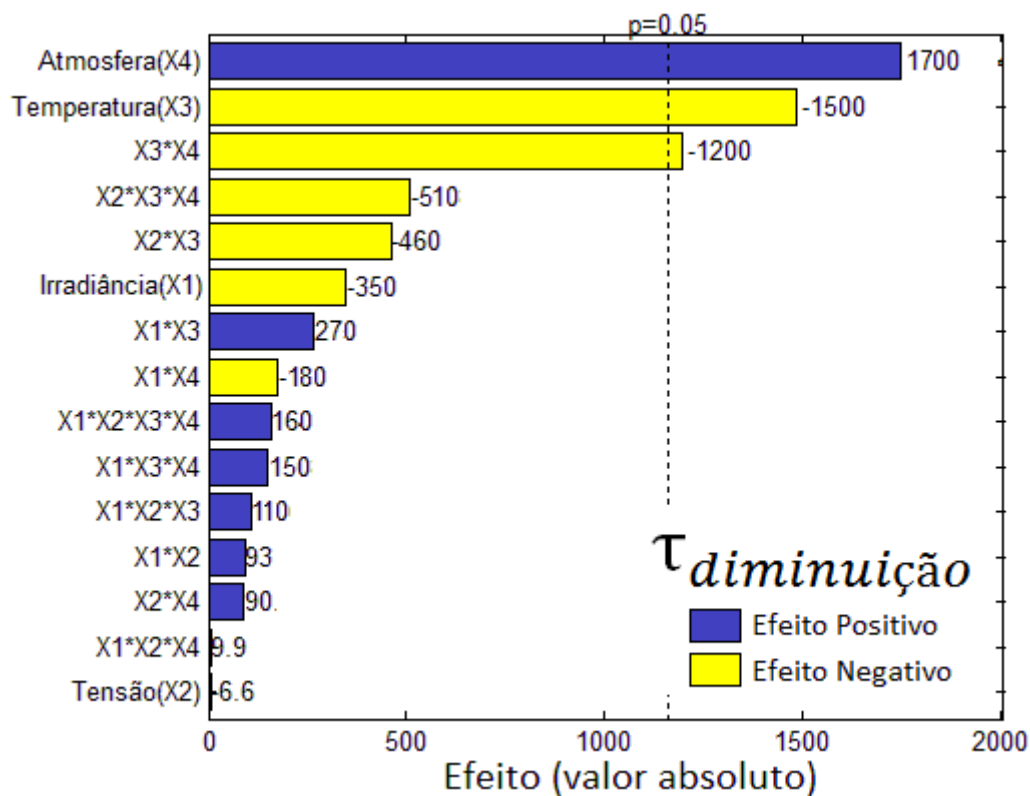


Figura 4-21: Gráfico de Pareto referente a análise estatística dos dados de tempo característico da diminuição da condutância logo após interromper a incidência de luz na amostra no experimento 2.

Analisando a Figura 4-21, se conclui que o parâmetro que possuiu maior impacto em $\tau_{diminuição}$ foi a atmosfera e esse impacto foi positivo. Isso significa que numa atmosfera de nitrogênio a resposta $\tau_{diminuição}$ é maior quando comparado com a mesma resposta numa medida realizada sob atmosfera de oxigênio. O contrário também é verdadeiro. Isso foi atribuído ao fato de que, a partir do momento do desligamento do LED, a amostra passa a “reabsorver” moléculas de oxigênio da atmosfera ao seu entorno. Isso ocasiona, como já discutido, numa diminuição da condutância. É correto afirmar que numa medida cuja a atmosfera é de oxigênio essa diminuição se dá de maneira rápida devido a abundância desse elemento nessas condições, diferente de uma medida realizada numa atmosfera de nitrogênio onde a há uma alta escassez de moléculas de oxigênio. Tal fato elucida o resultado estatístico obtido pelo gráfico de Pareto.

O parâmetro experimental que apresentou a segunda maior influência na resposta $\tau_{diminuição}$ foi a temperatura. O impacto apresentado foi negativo, cujo significado é quanto maior a temperatura, menor o valor de $\tau_{diminuição}$ e vice-versa. Assim como no experimento de Plackett-Burman e no Experimento 1, esse resultado foi atribuído ao fato de que, quanto maior a temperatura da amostra, maior a temperatura dos gases ao seu

entorno e conseqüentemente maior a energia cinética das moléculas que compõe esse gás. Com uma energia maior, as moléculas de O_2 “penetram” com maior facilidade no material favorecendo a adsorção destas moléculas nas superfícies dos grãos. Ou seja, quanto maior a temperatura, mais rapidamente ocorre a reabsorção (menor o $\tau_{diminuição}$).

4.4 Experimento de Predição

A análise estatística de um experimento fatorial completo além de dar um direcionamento mais acertado ao pesquisador, indicando quais parâmetros experimentais possuem maior influência numa resposta experimental de interesse, essa estrutura de experimento permite fazer previsões. Isso significa dizer que o experimentador pode fazer previsões de uma resposta obtida numa determinada medida cuja os fatores experimentais assumem níveis diferentes daqueles dois utilizados na realização do experimento fatorial completo em si. Para isso, é preciso realizar o experimento fatorial completo e através dos dados obtidos gerar, estatisticamente, um gráfico denominado gráfico de Predição. O tipo de gráfico de Predição utilizado nesse trabalho foi o 2D, em que mostra como uma determinada resposta experimental, através de ajustes estatísticos, se relaciona com a variação de nível de dois fatores experimentais em uma perspectiva bidimensional.

Visando a realização de uma predição que combinasse os dois experimentos fatoriais realizados, foram realizadas três medidas de predição. Para tal, foram utilizados os dados obtidos no Experimento 1 para a confecção do Gráfico de Predição e a estrutura experimental utilizada no Experimento 2 para a realização das medidas de predição. Isso foi feito simulando uma atmosfera contendo ar (com 79% do volume contendo nitrogênio e 21% contendo oxigênio) utilizando a disposição experimental utilizada no Experimento 2 (vide Figura 3-11). A pressão interna utilizada na câmara do criostato foi de 1 atm (fator (d) do Experimento 1 igual a 1). A tensão, fator (b) de ambas as medidas, foi fixada em 5 V. Os fatores experimentais escolhidos estão representados na Tabela 13 a seguir.

	Irradiância ($\mu W/cm^2$)	Tensão (V)	Temperatura (K)	Pressão (atm)
A	176	5	363	1
B	23	5	313	1
C	113	5	338	1

Tabela 13: Níveis dos fatores experimentais utilizados nas medidas de predição.

Essas medidas de predição foram realizadas, assim como no Experimento 2, medindo-se inicialmente a corrente durante 2 minutos sem aplicação de tensão. Em seguida aplicou-se tensão durante 5 minutos. Após esse tempo, iniciou-se a incidência da luz do LED na amostra pelo período de 40 minutos. Na sequência, o LED foi apagado e a aplicação de tensão na amostra continuou por mais 2 horas. Por fim, após transcorrido esse tempo mediu-se corrente durante 2 minutos sem aplicação de tensão. A seguir, na Figura 4-22, estão representados os gráficos referentes as medidas de predição.

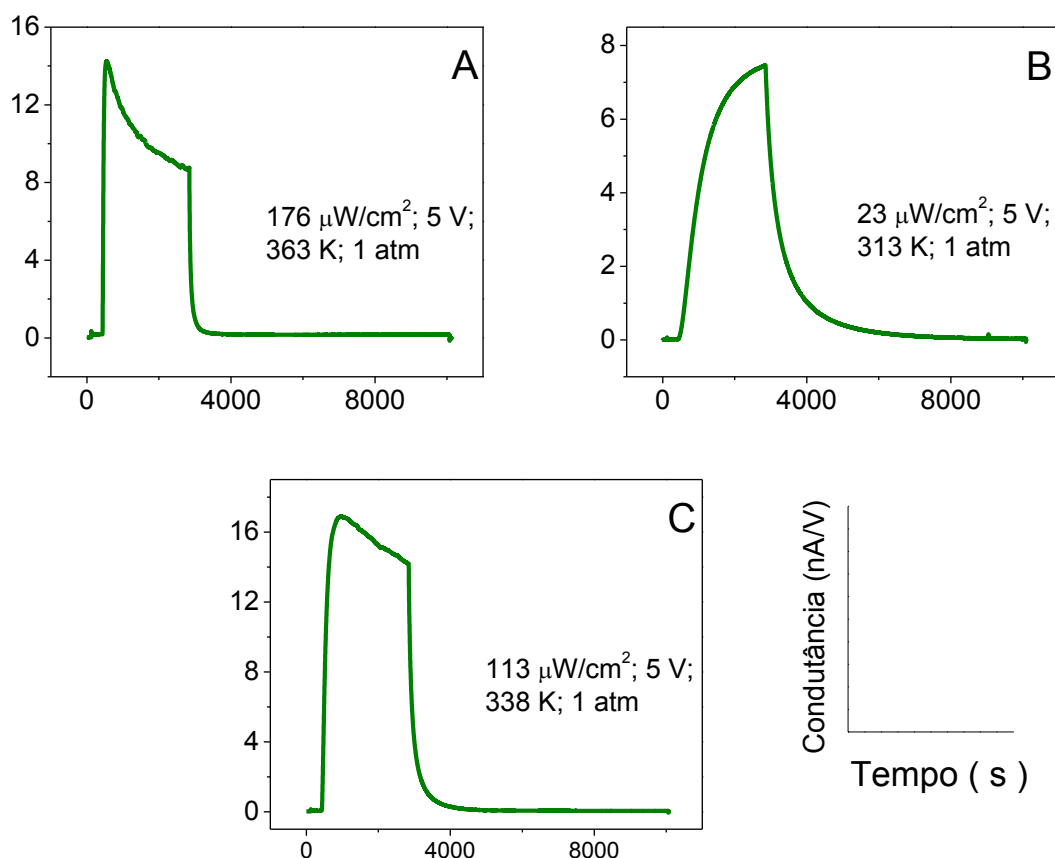


Figura 4-22: Dados obtidos na realização das medidas de predição.

Desses dados foram coletadas as respostas de G_{escuro} , $\tau_{aumento}$, G_{max} e $\tau_{diminuição}$. Na sequência, esses dados obtidos foram comparados com os dados preditos pelos gráficos de Predição obtidos no Experimento 1.

O resultado dessa comparação para as respostas G_{escuro} , $\tau_{aumento}$ e G_{max} não foi coerente. Isso foi atribuído ao fato de que o intervalo entre a realização das medidas, dos dois experimentos, não foi suficientemente grande para a amostra retornar ao seu estado original, primitivo, antes da realização de qualquer medida. Através da vivência diária com as medidas, estima-se que esse tempo seja de cerca de 12 horas. O intervalo entre as

medidas para ambos os experimentos foi de cerca de 1 hora. Ou seja, essas respostas, para uma determinada medida, carregava uma “memória” de medidas anteriormente realizadas.

Porém, a resposta $\tau_{diminuição}$ não apresentou essa memória de maneira muito significativa. Na Figura 4-23, a seguir, estão representados os dados de $\tau_{diminuição}$ obtidos nas medidas de predição A, B e C sobrepostos ao gráfico de Predição obtido no Experimento 1.

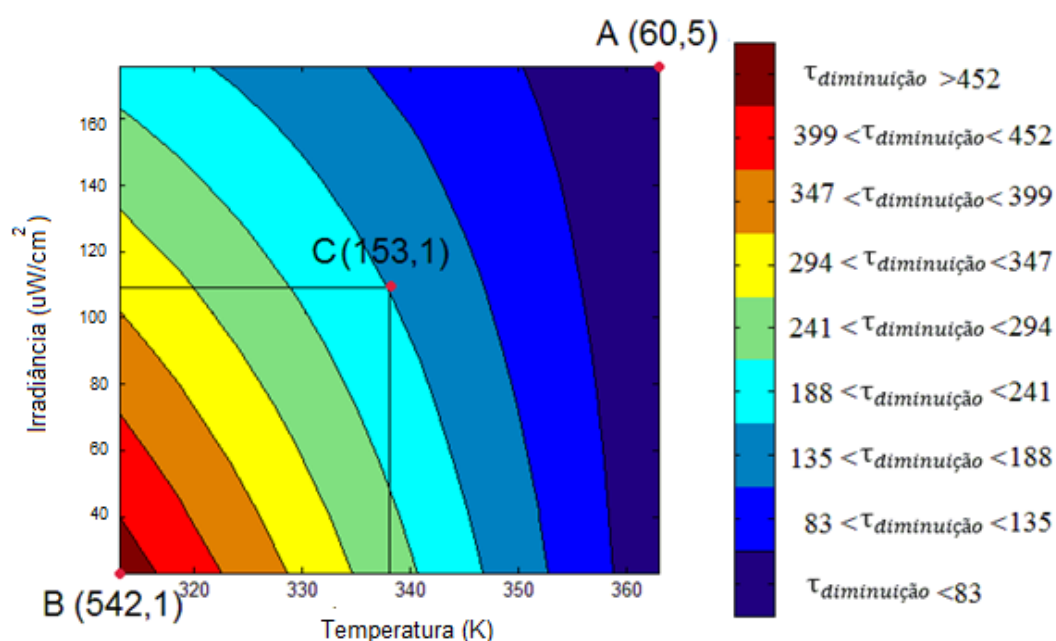


Figura 4-23: Gráfico de Predição obtido através dos dados de $\tau_{diminuição}$ para o Experimento 1. Os pontos em vermelho referem-se a essa resposta, obtidas nas medidas de predição.

Isso demonstra que $\tau_{diminuição}$ é uma resposta reprodutível. Tal fato abre possibilidades de futuros esforços de pesquisa em filmes de ZnO, produzidos pela técnica de Spray-Pirólise, em sensores.

5 Conclusões

Nesse trabalho foi produzido filmes de Óxido de Zinco depositados pela técnica de *spray-pirólise* variando a temperatura de deposição em três valores (300°, 350° e 400° C) e a quantidade de camadas depositadas (5 e 10 camadas).

A fim de estudar a influência de fatores de fabricação da amostra (Número de camadas de ZnO e temperatura da chapa aquecedora do substrato) e condições em que a amostra foi submetida no momento da realização da medida (pressão, gás que compõe a atmosfera, temperatura do dedo frio do criostato, comprimento de onda da luz incidida, razão de aspecto utilizada, tensão aplicada na amostra) nas características fotocondutivas das amostras foram realizados 3 experimentos fatoriais de dois níveis.

Através dos dados experimentais do primeiro, um experimento fatorial fracionário com base no modelo de Plackett-Burman, foram coletadas duas respostas experimentais: α , que indica a velocidade do aumento da condutividade do filme em função da incidência de luz na amostra e τ , que é o tempo característico para o decaimento da condutividade da amostra a partir do momento que a incidência de luz é interrompida. Através de análises estatísticas desses dados obteve-se os fatores experimentais que tiveram maior impacto em todas essas respostas. Foi observado que o único fator de manufatura da amostra que impactou significativamente em alguma resposta foi temperatura do Spray na resposta α . No restante, todos os impactos observados foram de fatores de caracterização da amostra. Pôde-se concluir então que os fatores de caracterização se mostraram mais determinantes nas características fotocondutivas das amostras, quando comparado com os parâmetros de manufatura. Utilizando desse fato, nos dois experimentos fatoriais completos realizados posteriormente foram variados apenas fatores de caracterização.

Foram realizados dois experimentos Fatoriais Completos, onde foram variados apenas parâmetros de caracterização da amostra. A diferença entre esses dois experimentos foi apenas as características da atmosfera presente no interior do criostato no momento da realização da medida; no primeiro (Experimento 1), contendo ar, variou-se a pressão em dois níveis; no segundo (Experimento 2) utilizou-se nitrogênio ou oxigênio em pressões fixas. Por meio dos dados obtidos nesses experimentos, foram coletadas 4 respostas experimentais: G_{escuro} (condutância da amostra no escuro,

imediatamente antes da incidência de Luz), τ_{aumento} (tempo característico do aumento da condutância decorrente da aplicação de luz), G_{max} (máxima condutância atingida no período de incidência de luz) e $\tau_{\text{diminuição}}$ (tempo característico da diminuição da condutância após o desligamento da luz). Foram feitas análises estatísticas com o objetivo de conhecer quais fatores experimentais apresentaram maior impacto em todas essas respostas. Para o Experimento 1, a temperatura se mostrou o fator mais impactante em 3 das 4 respostas, superando a Pressão. Para o Experimento 2, a atmosfera mostrou-se o fator mais impactante também em 3 das 4 respostas analisadas, superando a temperatura. Juntando esses dois resultados com o fato de que a única diferença entre os Experimentos 1 e 2 é atmosfera no momento da realização da medida é possível concluir que de todos os parâmetros estudados, a atmosfera (O_2 ou N_2) foi o parâmetro experimental mais determinante nas propriedades fotocondutivas de um filme de óxido de Zinco (ZnO).

Os resultados obtidos através das análises estatísticas de todas as respostas dos 3 experimentos tiveram um bom acordo com a teoria, indicando a eficácia do modelo de experimento fatorial de dois níveis.

Por fim foram realizadas medidas de predição e a resposta $\tau_{\text{diminuição}}$ se mostrou reprodutível indicando assim a possibilidade de aplicação dos filmes de ZnO, produzidos pela técnica de Spray-Pirólise, em sensores.

6 Bibliografia

A. NUNES, C. et al. Chemoface: a Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. **J. Braz. Chem. Soc.**, 2012. 2003-2010.

ACTION, P. portalaction.com.br. **Portal Action**. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/planejamento-de-experimento/definicoes>>. Acesso em: 27 fev. 2018.

ADAMOPOULOS, G. et al. High-Mobility Low-Voltage ZnO and Li-Doped ZnO Transistors Based on ZrO₂ High- κ Dielectric Grown by Spray Pyrolysis in Ambient Air. **Advanced Materials**, 2011. 1894–1898.

AGNIESZKA KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, T. J. Zinc Oxide—From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, 9 abr. 2014. 2833-2881.

ALEJANDRO J. GIMENEZ, J. M. Y.-L. J. M. S. ZnO-Paper Based Photoconductive UV Sensor. **The Journal of Physical Chemistry C**, 14 nov. 2010. 282-287.

ANDERSON, M.; WHITCOMB, P. Two-Level Factorial Design. In: ANDERSON, M. **DOE simplified: Practical Tools for Effective Experimentation**. 2. ed. [S.l.]: Press Book, Cap. 3.

ASKARI, et al. Electrical and optical properties of ITO thin films prepared by DC magnetron sputtering for low-emitting coatings. **Materials Science**, 18 set. 2014.

BETTINA LUDI, M. N. Zinc oxide nanoparticles: chemical mechanisms and classical and non-classical crystallization. **Dalton Transactions**, 15 abr. 2013. 12554-12568.

BRILIS, N. et al. Influence of pulsed laser deposition (PLD) parameters on the H₂ sensing properties of zinc oxide thin films. **Superlattices and Microstructures**, 2005. 283–290.

CLATOT, J. et al. Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films. **Applied Surface Science**. 5181–5184.

COHEN-TANNOUJJI, C.; DIU, B.; LALOE, F. Quantum Mechanics. In: _____ **Quantum Mechanics**. [S.l.]: [s.n.], v. 2, 1977. p. 1442-1446.

D. CALLISTER JUNIOR, W.; G. RETHWISH, D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma introdução**. 8. ed. [S.l.]: GEN, 2012.

DOBRUCHOWSKA, E. et al. The ‘wet dog’ effect in polymers as seen by thermoluminescence. **Polymer**, 2004. 6027–6035.

FEYNMAN, R. P.; LEIGHTON, R. B.; SANDS, M. Semicondutores. In: _____ **Lições de Física de Feynman**. [S.l.]: [s.n.], v. 3, 2008. Cap. 14.

FORTUNATO, ; BARQUINHA, ; MARTINS, R. Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. **Advanced Materials**, 2012. 1-42.

FRANKLIN, L. et al. Density functional theory description of electronic properties of wurtzite zinc oxide. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, 2013. 729–736.

J. COLLINS, R.; G. THOMAS, D. Photoconduction and Surface Effects with Zinc Oxide Crystals. **Physical Review**, v. 112, out. 1958.

JEONG, J. K. The status and perspectives of metal oxide thin-film transistors for active matrix flexible displays. **SEMICONDUCTOR SCIENCE AND TECHNOLOGY**, fevereiro 2011.

JOHNSON, R. W.; HULTQVIST, ; BENT, S. F. A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications. **ScienceDirect**, maio 2014. Disponível em: <, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mattod.2014.04.026>>. Acesso em: 11 abr. 2018.

KITTEL, C. Energy Bands. In: _____ **Introction to Solid States Phisics**. [S.l.]: [s.n.], 2005. Cap. 7, p. 161-181.

KRYSZEWSKI, M. et al. Chain and Carrier Mobility in Polymer Systems as Investigated by Thermally Stimulated Current Techniques. **Polymer Bulletin**, 1982. 187-192.

LU, ; WONG,. The Resistivity of Zinc Oxide Under Different Annealing Configurations and its Impact on the Leakege Characteristics of Zinc Oxide Thin-Film Transistors. **IEEE TRANSACTIONS ON ELECTRON DEVICES**, v. 61, p. 1077-1084, abr. 2014.

M K JAYARAJ, A. A. M. R. Transparent conducting zinc oxide thin film prepared by off-axis rf magnetron sputtering. **Bulletin of Materials Science**, Bengaluru, jun. 2012. 227-230.

M. M. ARAFAT, B. D. S. A. A. S. M. A. H. Gas Sensors Based on One Dimensional Nanostructured Metal-Oxides: A Review. **Sensors**, 12, 30 maio 2012. 7207-7258.

MINITAB. <http://www.minitab.com>. **Minitab**. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/factorial-and-screening-designs/factorial-and-fractional-factorial-designs/>>. Acesso em: 27 fev. 2018.

MORRISON, S. R. Selectivity in semiconductor gas sensors. **Sensors and actuators**, 19 mar. 1987. 425-440.

PEREDNIS, D.; J. GAUCKLER, L. Thin Film Deposition Using Spray Pyrolysis. **Journal of Electroceramics**, 2005. 103-111.

PLACKETT, R. L.; BURMAN, J. P. THE DESIGN OF OPTIMUM MULTIFACTORIAL EXPERIMENTS. **Oxford Journal**, jun. 1946. 305-325.

R. ASKELAND, D.; P. FULAY, P.; J. WRIGHT,. Electronic Materials. In: _____ **The Science and Engineering of Materials**. 6. ed. [S.l.]: [s.n.], 2010. Cap. 19, p. 725-740.

REN, C.-Y.; CHIOU, S.-H.; HSUE, C.-S. Ga-doping effects on electronic and structural properties of wurtzite ZnO. **Physica B**, 2004. 136–142.

ROBERT EISBERG, R. R. Física Quântica. 9. ed. [S.l.]: Campus, 1994. p. 565-570.

SONG, D. et al. Investigation of lateral parameter variations of Al-doped zinc oxide films prepared on glass substrates by rf magnetron sputtering. **Solar Energy Materials & Solar Cells**, 2002. 1-20.

SWART, J. W. Semicondutores. In: SWART, J. W. **Semicondutores - Fundamentos, técnicas e aplicações**. 1ª. ed. Campinas: UNICAMP, 2008. Cap. 2, p. 376.

TSAY, C.-Y. et al. Preparation and characterization of ZnO transparent semiconductor thin films by sol-gel method. **Journal of Alloys and Compounds**, 21 jan. 2010. 126-130.

XU, L. et al. Structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel method with different thickness. **Applied Surface Science**, 2011. 4031–4037.

YASUTAKA TAKAHASHI, M. K. A. K. H. M. Y. O. Photoconductivity of Ultrathin Zinc Oxides Films. **Japanese Journal of Applied Physics**, 11 jul. 1994. 6611-6615.

