



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

Câmpus Bauru

FACULDADE DE CIÊNCIAS - PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS

Renato Dias de Souza

**Deposição de camadas de In por evaporação
resistiva e oxidação para In_2O_3 com potencial
utilização em dispositivos optoeletrônicos**

Bauru

2025

Renato Dias de Souza

**Deposição de camadas de In por evaporação resistiva e
oxidação para In_2O_3 com potencial utilização em
dispositivos optoeletrônicos**

Dissertação apresentada como requisito à
obtenção do título de Mestre à Universidade
Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
– Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Tecnologia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Luis Vicente de
Andrade Scalvi

Universidade Estadual Paulista - Faculdade de Ciências

Bauru
2025

Dias de Souza, Renato.

Deposição de camadas de In por evaporação resistiva e oxidação para In_2O_3 com potencial utilização em dispositivos optoeletrônicos / Renato Dias de Souza. – Bauru, 2025

115 f. : il., tabs., fotos.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Faculdade de Ciências.

Orientador: Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi

1. Óxido de Índio. 2. Índio. 3. Evaporação resistiva. I. Universidade Estadual Paulista. Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais II. Título.

CDU – 538.9:620.3

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE RENATO DIAS DE SOUZA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.

Aos 29 dias do mês de janeiro do ano de 2025, às 14h30min, no(a) Anfiteatro da Pós-Graduação/ FC, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de RENATO DIAS DE SOUZA, intitulada **Deposição de camadas de In por evaporação resistiva e oxidação para In_2O_3 com potencial utilização em dispositivos optoeletrônicos**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI (Orientador(a) - Participação Presencial) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências - Unesp/ Câmpus de Bauru, Prof. Dr. EMERSON APARECIDO FERREIRA FLORIANO (Participação Presencial) do(a) Departamento de Engenharia de Biossistemas / Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de São Paulo, Campus Avaré, Prof. Dr. DEUBER LINCON DA SILVA AGOSTINI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciência e Tecnologia - Unesp/Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.



Documento assinado digitalmente

LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Data: 30/01/2025 09:24:07-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

Dedico esse trabalho a todos que acreditaram em mim e ao meu pai Jonas (in memoriam).

Agradecimentos

Agradeço, primeiramente, à minha mãe por ter me apoiado e acreditado em mim. Sou profundamente grato a você. Mesmo quando brigava comigo, sei que o fazia porque me ama muito e sempre quis o meu melhor. Te amo!

Agradeço também à minha irmã e à minha sobrinha pelas palavras de incentivo e apoio. Sou eternamente grato pelo que vocês fizeram e continuam fazendo por mim.

Aos meus colegas de laboratório, minha sincera gratidão pela amizade, pelas conversas e pela parceria ao longo deste período. Cada momento compartilhado fez toda a diferença e tornou essa jornada muito mais rica e especial. Muito obrigado pelos cafés e pelos assuntos que iluminaram nossos dias!

Ao meu orientador, Prof. Dr. Luis Vicente de Andrade Scalvi, expresso meu mais sincero agradecimento pela paciência e orientação. Seu apoio foi essencial para o meu crescimento pessoal e acadêmico.

E, especialmente, à Natalia, que esteve ao meu lado em tantas etapas deste trabalho. Sua ajuda na parte experimental, sua presença nos momentos difíceis e seu companheirismo constante tornaram tudo mais leve e possível. Obrigado por me aguentar. Te amo!

A todos vocês, minha mais profunda gratidão.

*"I know it seems hard sometimes, but remember one thing: through every dark night,
there's a bright day after that."*

(2Pac, Me Against the World)

Resumo

O presente trabalho propõe a deposição de Índio (In) metálico, seguido de oxidação em atmosfera ambiente, com o objetivo de obter o óxido de índio (In_2O_3) e investigar as propriedades dos filmes desse óxido para possíveis aplicações em dispositivos optoeletrônicos. Foram analisadas as propriedades estruturais, elétricas e ópticas das amostras de In_2O_3 , estruturando o estudo em três principais séries de amostras. A primeira, denominada *inicial*, teve como foco o estudo dos parâmetros de deposição e os tratamentos que seriam aplicados nas amostras subsequentes. A *série 1* aprofundou o estudo da deposição de índio metálico por evaporação resistiva, utilizando os conhecimentos adquiridos na série anterior. A *série 2* teve dois objetivos principais: reproduzir as medições realizadas na *série 1*, a fim de investigar a reprodutibilidade dos dados, e caracterizar o óxido de índio obtido pela oxidação dos filmes produzidos na própria série 2. Em cada uma dessas séries, foi realizado um estudo sobre o efeito dos métodos de limpeza aplicados aos substratos de vidro soda-lime e sílica. O estudo da rugosidade do substrato e dos métodos de limpeza indicou que substratos com maiores rugosidades apresentaram picos mais intensos nos difratogramas de Raios-X e tamanhos de cristalitos maiores, tanto para os filmes de In quanto para os de In_2O_3 . Os filmes depositados sobre vidro soda-lime mostraram os melhores resultados. Observou-se que, para ambos os tipos de filmes (In e In_2O_3), houve um crescimento preferencial, determinado pelo cálculo do coeficiente de textura (CT) das amostras. Em seguida, foi realizado um estudo comparativo entre os métodos de deposição *spin-coating* e evaporação resistiva, cujos resultados demonstraram que os filmes obtidos por evaporação resistiva de In e oxidados por tratamento térmico apresentaram maior homogeneidade topográfica em comparação aos obtidos por *spin-coating*. No que se refere às propriedades elétricas, medições realizadas com o método de *hot point probe* e análise da condutividade em função da temperatura revelaram que as amostras têm características típicas de semicondutores do tipo n. Através de medições de corrente x voltagem sob fotoexcitação, foi observado o fenômeno de fotocondutividade persistente (PPC), associado à geração de portadores de carga excitados pela luz. As medidas elétricas sob fotoexcitação foram realizadas em diferentes temperaturas (de 30 K até 350 K), e mostraram um aumento significativo na corrente devido à excitação óptica, com valores típicos de 68,5%, 11,2% e 23,7% para as temperaturas de 30 K, 150 K e 250 K, respectivamente, após 5 min de excitação com um laser de He-Cd (325 nm). Após a remoção da fonte de excitação, a corrente apresentou um decaimento, sendo de 10,3%, 4,92% e 1,12% do valor máximo excitado para essas mesmas temperaturas, após 10 min de decaimento. Esses dados evidenciam a dependência da persistência da fotocondutividade com a temperatura e contribuem para a compreensão das propriedades elétricas dinâmicas das amostras de In_2O_3 . Com as propriedades estudadas, observa-se a viabilidade de confecção de um dispositivo optoeletrônico, como um transistor de efeito de campo, utilizando a variação da estequiometria do In_2O_3 para compor as diferentes camadas do dispositivo. O In_2O_3 , em sua estequiometria ideal, pode ser empregado como a camada isolante do dispositivo, enquanto o In_2O_3 com vacâncias de oxigênio ou modificações específicas em sua estequiometria pode atuar como a camada semicondutora do dispositivo.

Palavras-chave: Índio. Óxido de índio. Evaporação resistiva. Oxidação.

Abstract

In this work, it is proposed the deposition of metallic Indium (In), followed by oxidation in ambient atmosphere, aiming for the obtainment of indium oxide (In_2O_3) and the investigation of the properties of films of this oxide for possible applications in optoelectronic devices. The structural, electrical, and optical properties of the In_2O_3 samples were analyzed, organizing the study into three main series of samples. The first, called initial, focused on the study of the deposition parameters and the treatments that would be applied to the subsequent samples. Series 1 deepened the study of metallic indium deposition by resistive evaporation, using the knowledge acquired in the previous series. Series 2 had two main objectives: to reproduce the measurements performed in Series 1, in order to investigate the reproducibility of the data, and to characterize the indium oxide obtained by oxidation of the films produced in Series 2 itself. In each of these series, a study was carried out on the effect of the cleaning methods applied to the soda-lime glass and silica substrates. The study of the substrate roughness and cleaning methods indicated that substrates with greater roughness presented more intense peaks in the X-ray diffractograms and larger crystallite sizes, both for the In and In_2O_3 films. The films deposited on soda-lime glass showed the best results. It was observed that, for both types of films (In and In_2O_3), there was a preferential growth, determined by the calculation of the texture coefficient (CT) of the samples. Then, a comparative study was carried out between the spin-coating deposition and resistive evaporation methods, the results of which demonstrated that the films obtained by resistive evaporation of In and oxidized by thermal annealing presented greater topographic homogeneity compared to those obtained by spin-coating. Regarding the electrical properties, measurements performed with the hot-point probe method and analysis of conductivity as a function of temperature revealed that the samples have typical characteristics of n-type semiconductors. Through current vs. voltage measurements under photoexcitation, the phenomenon of persistent photoconductivity (PPC) was observed, associated with the generation of charge carriers excited by light. The electrical measurements under photoexcitation were performed at different temperatures (from 30 K to 350 K) and showed a significant increase in current due to optical excitation, with typical values of 68.5%, 11.2%, and 23.7% for temperatures of 30 K, 150 K, and 250 K, respectively, after 5 min of excitation with a He-Cd laser (325 nm). After removing the excitation source, the current showed a decay, being 10.3%, 4.92%, and 1.12% of the maximum excited value for these same temperatures, after 10 min of decay. These data demonstrate the temperature dependence of photoconductivity persistence and contribute to the understanding of the dynamic electrical properties of In_2O_3 samples. With the studied properties, it is possible to observe the feasibility of manufacturing an optoelectronic device, such as a field-effect transistor, using the variation of the In_2O_3 stoichiometry to compose the different layers of the device. In_2O_3 , in its ideal stoichiometry, can be used as the insulating layer of the device, while In_2O_3 with oxygen vacancies or specific modifications in its stoichiometry can act as the semiconductor layer of the device.

Keywords: Indium. Indium oxide. Resistive evaporation. Oxidation.

Lista de ilustrações

Figura 1 – Diagrama de bandas simplificado para um material semiconductor. Na figura a direita é mostrado o processo de excitação de um elétron para a banda de condução. Na simplificação apresentada, os estados disponíveis na banda de condução são representados pelos traços azuis, enquanto os estados ocupados pelos elétrons são indicados pelos traços vermelhos com bolinhas vermelhas, que representam a ocupação dos elétrons. O buraco, resultante da ausência de um elétron na banda de valência, é representado por uma bolinha vazada.	21
Figura 2 – Fluxograma das etapas de limpeza e deposição. Etapa 1 - Limpeza “Grossa”, Etapa 2 - Limpeza Específica, Etapa 3 - Substratos limpos para a deposição.	27
Figura 3 – Evaporadora Edwards Auto 500.	29
Figura 4 – Esquema da deposição por evaporação resistiva e sua dependência com o raio em que os substratos são colocados.	31
Figura 5 – Processo de síntese do sol-gel de In_2O_3	34
Figura 6 – Esquema de funcionamento do <i>spin-coating</i>	35
Figura 7 – Representação do funcionamento do AFM.	39
Figura 8 – Geometria dos contatos elétricos.	42
Figura 9 – Esquema da montagem para realizar medidas de efeito Hall. A figura exemplifica um material onde a quantidade de elétrons é superior à quantidade de buracos. Essa diferença resulta na geração de um campo elétrico líquido não nulo, gerando uma diferença de potencial que é medida com o auxílio de um multímetro.	46
Figura 10 – Esquema das medições de <i>hot-point probe</i> . O gradiente de temperatura gerado entre a ponta quente e a ponta fria promove a movimentação de cargas no material, a qual é medida com o auxílio de um amperímetro (A).	48
Figura 11 – Comparação das medidas AFM nos substratos	50
Figura 12 – Difratomogramas dos substratos utilizados para o trabalho.	51
Figura 13 – Cella unitária do índio. Referência utilizada PDF 01-090-7269.	52
Figura 14 – Difrátograma de Raio-X do índio. Referência utilizada PDF 01-090-7269.	52
Figura 15 – Cella unitária do índio. Referência utilizada PDF 01-071-2194.	53
Figura 16 – Difrátograma de Raio-X do óxido de índio. Referência utilizada PDF 01-071-2194.	53
Figura 17 – Comparação filmes de In depositados sobre sílica série inicial.	54
Figura 18 – DRX de filmes oxidados a partir de camadas de In com diferentes espessuras e temperaturas diferentes de tratamento térmico.	55

Figura 19 – Medida de espectroscopia UV-Vis-IR próximo, em diferentes espessuras e tratamentos térmicos nas amostras de óxido de índio depositados sobre sílica.	57
Figura 20 – Estimativa do <i>bandgap</i> óptico B_g da amostra de 100 nm /400°C, usando o método de Tauc.	58
Figura 21 – Resultados de Difração de raios-X, comparando os diferentes filmes de In.	59
Figura 22 – Comparação vidro e sílica utilizando os métodos simples e piranha.	59
Figura 23 – Comparação do coeficiente de textura para diferentes métodos de limpeza (série 1 - Índio).	60
Figura 24 – Comparação de medidas de AFM dos filmes de In da série 1.	62
Figura 25 – Diagrama que exemplifica o processo de crescimento do filme na evaporação resistiva. As diferentes camadas foram depositadas com cores distintas para criar um contraste visual que permitisse observar claramente o crescimento de cada nova camada. Apesar da variação de cores, todas as camadas são compostas do mesmo material, In.	62
Figura 26 – Tamanho cristalito - Índio - Série 1.	63
Figura 27 – Comparação entre filmes de In depositados em diferentes substratos e diferentes processos de limpeza.	65
Figura 28 – Comparação entre medidas de AFM dos filmes da série 2. Filmes depositados sobre vidro.	65
Figura 29 – Comparação entre medidas de AFM dos filmes da série 2. Filmes depositados sobre sílica.	66
Figura 30 – Comparação do coeficiente de textura para diferentes métodos de limpeza do In - Série 2.	67
Figura 31 – Relação entre os planos cristalográficos e os coeficientes de textura utilizando diferentes métodos de limpeza em sílica e em vidro. Barra de erro referente às diferentes séries.	69
Figura 32 – Comparação do coeficiente de textura entre os substratos.	70
Figura 33 – Zonas estruturais básicas.	71
Figura 34 – Tamanho do cristalito - filmes de Índio - Série 2.	72
Figura 35 – Tamanho do cristalito - Filmes de Índio - Comparação entre a séries 1 e 2.	73
Figura 36 – Medidas de DRX dos filmes de In_2O_3 (Série 2).	74
Figura 37 – Comparação do coeficiente de textura para diferentes métodos de limpeza (Série 2 - Óxido).	75
Figura 38 – Tamanho cristalito - Óxido - Série 2.	77
Figura 39 – Comparação das imagens de AFM dos filmes de In_2O_3 da série 2. Filmes depositados sobre vidro.	77
Figura 40 – Comparação das imagens de AFM dos filmes de In_2O_3 da série 2. Filmes depositados sobre sílica.	78

Figura 41 – Medidas elétricas nas amostras de In_2O_3 depositadas sobre vidro com diferentes procedimentos de limpeza.	79
Figura 42 – Medidas de corrente x tensão em diferentes temperaturas na amostra de filmes de In_2O_3 depositados sobre vidro e limpas utilizando ozônio (100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K).	80
Figura 43 – Gráfico de Arrhenius com ajuste linear realizado para identificar duas regiões de linearidade (reta vermelha e reta verde). A partir do coeficiente angular das retas ajustadas, foram calculadas as energias de ativação associadas à amostra.	82
Figura 44 – Corrente em função da temperatura para potencial fixo de 10 V de amostras de In_2O_3 depositados em vidro limpas com ozônio. Medida inicial no escuro (5 min), seguida por excitação com laser He-Cd (5 min) e monitoramento do decaimento da fotocondutividade no escuro após remoção do laser. . . .	83
Figura 45 – Valores normalizados de corrente em função da temperatura para potencial fixo de 10 V de amostra de In_2O_3 depositados em vidro limpas com ozônio. Valores normalizados a partir da Figura 44.	84
Figura 46 – Corrente em função do tempo em medidas de Efeito Hall em In_2O_3 . Para medir a influência do campo magnético externo, foi ligado e desligado em um intervalo de tempo de 15s. (a) Medida para amostra depositada em vidro tratado com solução piranha; (b) Medida de tensão Hall no tempo para amostra em vidro com tratamento simples.	85
Figura 47 – Medidas de <i>hot point probe</i> na amostra de In_2O_3 depositadas sobre vidros e limpas utilizando o método de limpeza simples.	87
Figura 48 – Medidas de <i>hot point probe</i> na amostra de In_2O_3 depositadas sobre vidros e limpas utilizando o método de limpeza utilizando solução piranha.	87
Figura 49 – Medidas de <i>hot point probe</i> na amostra de In_2O_3 depositadas sobre vidros e limpas utilizando o método de limpeza ozônio.	88
Figura 50 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com diferentes métodos de limpeza e ampliações (2,5k).	89
Figura 51 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com diferentes métodos de limpeza e ampliações (5,0k).	90
Figura 52 – Medidas de <i>bright field</i> extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via <i>Spin-coating</i> com 4 camadas.	91
Figura 53 – Imagens de topografia extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via <i>Spin-coating</i> com 4 camadas.	92
Figura 54 – Medidas de <i>bright field</i> extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via <i>Spin-coating</i> com 6 camadas.	92
Figura 55 – Imagens de topografia extraídas via microscopia de confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via <i>Spin-coating</i> com 6 camadas.	93

Figura 56 – Medidas de <i>bright field</i> extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via <i>Spin-coating</i> com 8 camadas.	93
Figura 57 – Imagens de topografia extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via <i>spin-coating</i> com 8 camadas.	94
Figura 58 – Amostras depositadas utilizando um sol-gel com diferentes quantidades de camadas.	95
Figura C1 – Tensão no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza simples.	114
Figura C2 – Corrente no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza simples.	114
Figura C3 – Tensão no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza com ozônio.	115
Figura C4 – Corrente no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza com ozônio.	115

Lista de tabelas

Tabela 1 – Séries 1 e 2, filmes de índio.	27
Tabela 2 – Massa utilizada durante a síntese do sol-gel.	33
Tabela 3 – Amostras <i>Spin-coating</i>	35
Tabela 4 – A rugosidade dos substratos foi analisada com base nos valores de <i>rms</i> . Para a amostra sílica simples, dois valores de <i>rms</i> foram apresentados: o primeiro refere-se à medida sem o processo de suavização, enquanto o segundo foi obtido após a suavização, devido à grande variação de altura durante a medição. Já para as amostras de sílica tratadas com solução piranha, os valores de <i>rms</i> não são representativos, também devido à grande variação de altura observada.	50
Tabela 5 – Amostras Série Inicial.	54
Tabela 6 – Tabelas de textura da série 1 dos filmes de índio. Planos onde os filmes possuem maior coeficiente de textura.	61
Tabela 7 – Rugosidade dos filmes de índio série 1.	63
Tabela 8 – Rugosidade dos filmes de índio série 2.	66
Tabela 9 – Textura da série 2 dos filmes de índio, avaliada nos planos onde os filmes possuem maior coeficiente de textura.	68
Tabela 10 – Tabelas de textura da série 2 dos filmes de óxido de índio. Planos onde os filmes possuem maior coeficiente de textura.	76
Tabela 11 – Rugosidade dos Filmes da série 2.	78
Tabela 12 – Resistividade em temperatura ambiente das amostras de In_2O_3 depositadas sobre vidro com diferentes procedimentos de limpeza da segunda série. . .	79
Tabela 13 – Resistividade em função da temperatura da amostra depositada em vidro limpas com ozônio.	80
Tabela 14 – Rugosidades das amostras obtidas via <i>spin-coating</i>	94
Tabela B1 – Coeficiente de textura dos filmes de índio série 1.	108
Tabela B2 – Coeficiente de textura dos filmes de índio série 2.	109
Tabela B3 – Cristalitos das amostras de Índio, série 1.	110
Tabela B4 – Tamanho dos cristalitos das amostras de Índio, série 2.	111
Tabela B5 – Coeficiente de textura dos filmes de óxido série 2.	112
Tabela B6 – Cristalitos das amostras de In_2O_3 , leva 2.	113

Lista de abreviaturas e siglas

A	Absorbância
AFM	<i>Atomic Force Microscopy</i>
α	Coeficiente de absorção
B	Alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima
$\vec{B}$	Módulo do vetor Campo magnético
B_g	Banda proibida (<i>Bandgap</i>)
CT	Coeficiente de textura
e_f	Espessura do filme
d_c	Distância entre os contatos elétricos
d_{hkl}	Espaçamento entre os Planos Cristalinos
DRX	Difração de raio-x
E_a	Energia de ativação
η	Viscosidade da solução
Φ	Barreira de potencial associada ao espalhamento nos contornos de grão
h	Constante de Planck
ITO	<i>Indium Tin Oxide</i>
$I(hkl)$	Intensidade do pico no plano hkl
$I_0(hkl)$	Intensidade do pico no plano hkl referência
MEV	Microscópio eletrônico de varredura
$\overline{M_e}$	Massa material evaporado
k_B	Constante de Boltzmann
K	Constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas
l	Distância do centro do cadinho até o substrato

L_C	Largura do contato
PPC	<i>Persistent Photoconductivity</i>
q	Carga elementar
ρ	Resistividade
ρ_{dens}	Densidade do material
R	Resistência elétrica do material
σ	Condutividade
t	Tempo
$t_{cristalitos}$	Tamanho do cristalito
TCO	<i>Transparent Conductive Oxides</i>
T	Temperatura em Kelvin
UV-Vis	Ultravioleta-Visível
$\vec{v}$	Vetor velocidade do portador
V_H	Potencial Hall
ω	Rotação do <i>spin-coating</i>
θ	Ângulo de Bragg
λ	Comprimento de onda
ν	Frequência da luz
μ_g	Mobilidade devido ao espalhamento nos contornos de grão

Sumário

1	INTRODUÇÃO	18
1.1	Motivação	18
1.2	Índio	19
1.3	Semicondutores	19
1.3.1	Óxido de Índio	21
1.3.2	Aplicações atuais	23
1.4	Objetivos	24
2	METODOLOGIA	26
2.1	Obtenção das amostras	26
2.1.1	Método de Limpeza	26
2.1.1.1	Limpeza Simples	26
2.1.2	Limpezas específicas	27
2.1.2.1	Limpeza com solução piranha	27
2.1.2.2	Limpeza via gás Ozônio	28
2.1.3	Evaporação Resistiva	28
2.1.4	Sol-gel	32
2.1.5	<i>Spin-coating</i>	34
2.2	Caracterizações Estruturais	36
2.2.1	Difração de raio-X (DRX)	36
2.2.2	Microscopia de força atômica - AFM	38
2.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
2.3	Caracterizações Ópticas	40
2.3.1	Espectroscopia óptica UV-vis	40
2.4	Medidas de Caracterização Elétrica	42
2.4.1	Corrente x Tensão	43
2.4.2	Corrente x Tensão ($I \times V$) em diferentes temperaturas	43
2.4.3	Efeito Hall	45
2.4.4	<i>Hot point probe</i>	48
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49
3.1	Análise morfológica e estrutural do substrato	49
3.1.1	Microscopia de Força Atômica (AFM)	49
3.1.2	Difração de Raio - X	50
3.2	Amostras da série inicial	51
3.3	Série 1	58

3.3.1	Filmes de Índio	58
3.4	Série 2	64
3.4.1	Filmes de Índio	64
3.4.1.1	Caracterização Estrutural	64
3.4.2	Filmes de Óxido de Índio	73
3.4.2.1	Caracterização Elétrica (Corrente x Tensão)	78
3.4.2.2	Caracterização Elétrica - Efeito da temperatura e luz monocromática sobre óxido de índio	80
3.4.2.3	Medidas de Efeito Hall	85
3.4.3	<i>Hot point probe</i>	86
3.4.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	88
3.5	Filmes depositados por <i>Spin-coating</i>	90
3.5.1	Caraterização Estrutural	91
4	CONCLUSÃO	96

REFERÊNCIAS	98
------------------------------	-----------

APÊNDICES	104
------------------	------------

	APÊNDICE A – PROGRAMAS	105
A.1	Programa para o Cálculo do Coeficiente de Textura - <i>Python</i>	105
	APÊNDICE B – DADOS - TABELAS	108
B.1	Tabelas - Filmes de Índio	108
B.2	Tabelas - Filmes de Óxido de Índio	112
	APÊNDICE C – DADOS - MEDIDAS DE EFEITO HALL	114
C.0.1	Figuras efeito Hall	114

1 Introdução

1.1 Motivação

A pesquisa sobre óxido de índio (In_2O_3) tem atraído grande interesse devido às crescentes demandas por materiais com propriedades ópticas e eletrônicas avançadas (CHARNAS et al., 2024; SI et al., 2022; TARSOLY et al., 2024; WANG et al., 2024b). A escolha da evaporação resistiva como método de deposição para filmes de índio (In) com subsequente oxidação para formar In_2O_3 é motivada por sua simplicidade, baixo custo e controle preciso da taxa de deposição. Esse método permite a produção de filmes finos com alta pureza e controle sobre a espessura, que são fatores cruciais para a formação de óxidos uniformes e de alta qualidade. A evaporação resistiva é particularmente eficaz para metais de baixa temperatura de evaporação, tal como o índio (742°C) (OHRING, 2001), permitindo a deposição eficiente em grandes áreas, o que é essencial para aplicações comerciais. Esse controle preciso das condições de deposição é fundamental, uma vez que a morfologia do filme metálico afeta diretamente o processo subsequente de oxidação, influenciando as propriedades finais do óxido (SMITH, 1995).

O processo de oxidação controlada do filme de índio depositado é outro ponto crítico para o sucesso na produção de In_2O_3 com as propriedades desejadas (LEE et al., 1996; GU et al., 2018). O controle das condições de oxidação pode reduzir a formação de defeitos, melhorar a uniformidade dos filmes e garantir a reprodutibilidade do processo, o que é essencial para a fabricação em escala industrial.

A pureza e a qualidade dos filmes de In_2O_3 são fatores cruciais para o desempenho e a estabilidade em dispositivos. Por isso, a pesquisa desenvolvida neste trabalho, voltada para a otimização dos parâmetros de deposição e do processo de oxidação do índio, desempenha um papel essencial na produção de filmes de In_2O_3 com as características para uma possível aplicação optoeletrônica.

Uma aplicação promissora para esses filmes é a fabricação de transistores transparentes de modo geral, e particularmente, um transistor composto inteiramente por In_2O_3 . Nesse dispositivo, diferentes partes seriam formadas por In_2O_3 com distintas estequiometrias: uma região do material com estequiometria ideal, atuando como isolante, e outra com vacâncias de oxigênio (ou modulada pela quantidade de In presente na amostra) para funcionar como semicondutor do tipo n. Essa abordagem permite também a criação de diodos transparentes.

O trabalho aqui apresentado foi estruturado em três principais séries de amostras. A primeira, chamada de série inicial, teve como principal objetivo estudar os parâmetros de deposição, bem como os tratamentos que seriam aplicados nas amostras subsequentes. Em seguida, foi realizada a série 1, na qual foram utilizados os conhecimentos adquiridos na

série inicial para aprofundar o estudo da deposição de índio metálico por meio do método de evaporação resistiva. A série 2 teve dois enfoques principais: o primeiro foi refazer as medidas realizadas na série 1 para investigar a reprodutibilidade dos dados, e o segundo foi caracterizar o óxido de índio, obtido a partir da oxidação dos filmes produzidos na própria série 2.

1.2 Índio

A proposta principal deste trabalho está ligada à deposição de Índio metálico, com posterior oxidação para óxido de Índio. Assim, é importante se entender um pouco mais sobre o metal que constitui a matéria-prima desta pesquisa. O metal índio é um elemento químico com o símbolo In e número atômico 49, que pertence ao grupo 13 da tabela periódica (antigo grupo IIIA). Caracteriza-se por ponto de fusão relativamente baixo, cerca de 156,6°C, e por ser um metal macio, maleável e com propriedades de condutividade elétrica moderada quando comparado com outros metais (LIDE, 2004). Sua alta afinidade por oxigênio o torna altamente reativo em ambientes oxigenados, formando óxidos de índio que têm diversas aplicações científicas e industriais. O índio foi descoberto em 1863 por Reich e Richter durante a análise de minérios de esfalerita na Escola de Minas de Freiberg, na Alemanha (ALFANTAZI; MOSKALYK, 2003). No entanto, suas aplicações comerciais só começaram a ser exploradas a partir de 1934. Nos últimos 40 anos, valor do índio tem aumentado, sendo esse aumento o resultado de sua oferta limitada, já que é obtido como subproduto do processamento de zinco, aliado à crescente demanda em setores de alta tecnologia, como displays de cristal líquido (LCDs), painéis solares e eletrônicos avançados. A produção global de índio possui certa instabilidade devido à complexidade dos processos de extração e refino, elevando os custos. Além disso, o aumento no consumo, especialmente em países como Japão e China, e o uso do índio em aplicações tecnológicas de alta demanda, como transistores e detectores de infravermelho, contribuem para a elevação dos preços. Apesar de haver reservas suficientes, as limitações na recuperação e extração eficiente do metal mantêm seu valor alto (ALFANTAZI; MOSKALYK, 2003).

1.3 Semicondutores

Os semicondutores desempenham um papel fundamental na tecnologia moderna e são essenciais para o avanço de diversas áreas da ciência e da engenharia. Os semicondutores são materiais cuja condutividade elétrica está entre a dos condutores e dos isolantes, e sua capacidade de conduzir eletricidade pode ser modificada pela adição de impurezas (dopagem) ou pela aplicação de campos elétricos e magnéticos (ASKELAND; FULAY, 2005).

O desenvolvimento de dispositivos semicondutores, como díodos e transistores, e a aplicação desses dispositivos em larga escala e tamanho reduzido, constituindo os circuitos integrados, revolucionou a eletrônica e possibilitou o crescimento exponencial da tecnologia da

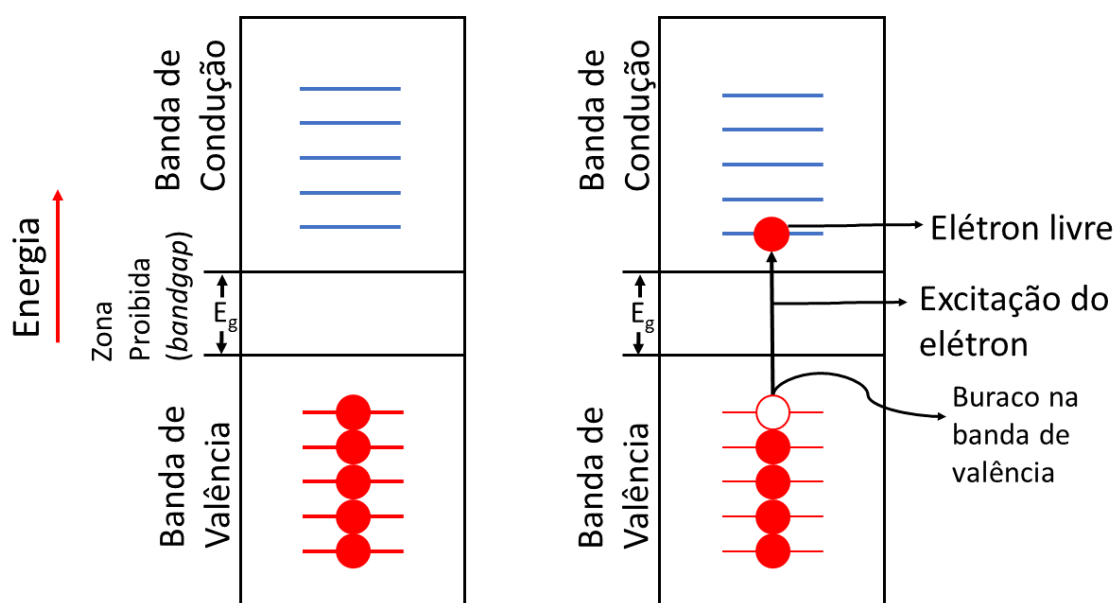
informação. Esses dispositivos são a base de praticamente todos os equipamentos eletrônicos modernos, desde computadores e *smartphones* até sistemas de comunicação e instrumentos de medição. A pesquisa em semicondutores envolve não apenas o design e a fabricação de novos materiais e dispositivos, mas também a exploração de novas técnicas para melhorar a eficiência e a funcionalidade dos sistemas eletrônicos. Dentro da categoria de semicondutores, existe uma chamada de TCOs (*Transparent Conductive Oxides*), que são materiais transparentes na região do espectro visível e possuem alta condutividade elétrica. O primeiro TCO relatado da literatura foi feito por Badeker no ano de 1907 (BADEKER, 1907). Diversos TCOs foram descobertos posteriormente e utilizados para as mais diversas aplicações, tais como: Painéis solares (AZANI; HASSANPOUR; TORRES, 2020), monitores de cristal líquido (LCD) (SOUADA et al., 2018), camadas transparentes em diodos emissores de luz (LEDs) (PORCH et al., 2004), entre outros. Um grande exemplo desse tipo material é um derivado do óxido de índio, que é o óxido de índio e estanho (ITO).

Uma das características interessantes dos materiais semicondutores é sua resposta à variação de temperatura, que afeta suas propriedades elétricas. Em materiais condutores, como metais, a condutividade elétrica tende a diminuir com o aumento da temperatura. Isso ocorre porque, em materiais condutores, os elétrons já ocupam a banda de condução em grande quantidade. À medida que a temperatura aumenta, mais elétrons são promovidos para a banda de condução, porém, a maior temperatura intensifica a vibração da rede cristalina, promovendo maior espalhamento eletrônico por fônons, o que reduz a mobilidade dos elétrons. Assim o efeito geral é a uma diminuição da condutividade elétrica (KITTEL, 2000).

Por outro lado, em materiais semicondutores, a condução elétrica se comporta de maneira diferente com o aumento da temperatura. Semicondutores possuem uma banda de valência e uma banda de condução separadas por um intervalo de energia chamado banda proibida (ou *bandgap*). À medida que a temperatura aumenta, a energia térmica fornecida é suficiente para promover elétrons da banda de valência para a banda de condução. Esse processo aumenta de modo significativo o número de portadores de carga disponíveis para condução elétrica. Assim, o aumento da vibração nos semicondutores, ainda que seja efeito da maior temperatura, passa a ser um processo menos relevante. Consequentemente, a condutividade elétrica dos semicondutores aumenta com a temperatura devido ao aumento na concentração de portadores de carga, o que é particularmente correto para semicondutores intrínsecos. No caso de semicondutores extrínsecos, em especial os policristalinos, existem processos que podem capturar portadores de carga na barreira do contorno de grão, por exemplo, e neste caso, pode ocorrer uma diminuição da condutividade com aumento da temperatura em algumas regiões (FLORIANO, 2012). Esse processo pode ser observado no diagrama apresentado na Figura 1, onde os estados disponíveis na banda de condução são representados pelas barras azuis, enquanto os estados ocupados na banda de valência são indicados pelos traços vermelhos. Quando a energia fornecida ao material é superior à do *bandgap*, ocorre a excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. Esse movimento resulta na criação de

um buraco na banda de valência, o qual corresponde a uma carga positiva devido à ausência deixada pelo elétron.

Figura 1 – Diagrama de bandas simplificado para um material semiconductor. Na figura a direita é mostrado o processo de excitação de um elétron para a banda de condução. Na simplificação apresentada, os estados disponíveis na banda de condução são representados pelos traços azuis, enquanto os estados ocupados pelos elétrons são indicados pelos traços vermelhos com bolinhas vermelhas, que representam a ocupação dos elétrons. O buraco, resultante da ausência de um elétron na banda de valência, é representado por uma bolinha vazada.



Adaptado de Callister e Rethwisch (2020).

A possibilidade de se dopar com doadores de elétrons ou aceitadores (que geram buracos) é crucial para o desenvolvimento e a operação de dispositivos eletrônicos baseados em semicondutores, como transistores e diodos, e a integração deles em circuitos de eletrônica lógica e de controle.

1.3.1 Óxido de Índio

Óxido de Índio (In_2O_3) é um material que na forma estequiométrica é isolante, ao passo que na forma não-estequiométrica se comporta como um semicondutor de *bandgap* largo ($>3\text{eV}$), com alta transparência na região do visível e alta refletividade no infravermelho (KIRIAKIDIS et al., 2000). A combinação única de propriedades ópticas e elétricas levou a várias pesquisas de crescimento e caracterização deste material, para aplicação em optoeletrônica. In_2O_3 pode formar diferentes estruturas cristalinas como cúbica (c- In_2O_3), hexagonal (h- In_2O_3),¹ e romboédrica (rh- In_2O_3) (HO et al., 2011).

Filmes de In_2O_3 depositados sobre vidro por *rf sputtering*, foram caracterizados como semicondutor do tipo n, sendo transparente no espectro visível. Filmes com espessura 0,25 a 1,5 μm têm propriedades elétricas e ópticas fortemente dependentes da polarização aplicada ao substrato durante o crescimento (WICKERSHAM; GREENE, 1978). Filmes microcristalinos com espessura da faixa 0,12 a 1,6 μm produzidos por processo similar sobre substratos de vidro e de Si, apresentam desvio da composição estequiométrica que determina potencialidades de aplicação deste óxido (XIROUCHAKI et al., 1999). Com base nisso, um dos parâmetros estudados no presente trabalho foi investigar a influência dos diferentes substratos (vidro soda-lime e sílica) nas deposições de (In) realizadas por evaporação resistiva.

Nanomateriais baseados em In_2O_3 têm recebido considerável atenção para aplicações tecnológicas (HO et al., 2011), tais como em transistores de filmes finos (CHARNAS et al., 2024; SHEN et al., 2011), condutores transparentes (HERZOG et al., 2024), sensores de ultravioleta (LI et al., 2019), dispositivos de emissão de luz (CAO et al., 2003), fotocatalise utilizando dopagem de prata no In_2O_3 (SHABBIR et al., 2024), entre outros. Fotoluminescência (PL) e mudança de fotoresistividade, sob iluminação com lâmpada de halogênio foi observada para filmes finos compostos de nanobastões de c- In_2O_3 (HO et al., 2011). Transistores de filmes finos transparentes (TTFT) foram produzidos com nanoestruturas ultrafinas (1D) de In_2O_3 com diâmetros abaixo de 4 nm, e a condutância do dispositivo apresentou 1 a 2 ordens de magnitude mais alta que dispositivos simples de nanofios, o que é uma boa característica para aplicação em eletrônica transparente (SHEN et al., 2011).

Os potenciais de aplicação deste óxido também estão ligados à detecção de gases, pois apresentam alta sensibilidade aos gases ambientes, como ozônio, atribuídas à formação de vacâncias. As vacâncias se referem à ausência de um átomo na estrutura cristalina na rede do óxido semicondutor. Esses defeitos não apenas influenciam as propriedades elétricas do material, mas também afetam sua interação com moléculas de gás. (HIMMERLICH et al., 2016).

Quando um gás, como o ozônio, entra em contato com o óxido, ele pode ser adsorvido na superfície do material, podendo interagir com as vacâncias. A adsorção de ozônio pode alterar a densidade de portadores de carga no material, aumentando a quantidade de elétrons livres disponíveis e, conseqüentemente, elevando a condutividade elétrica. Por outro lado, em determinadas condições, a presença do ozônio pode levar à captura de elétrons, resultando em uma diminuição da condutividade (IDE et al., 2019).

As propriedades fotorrefrativas também têm potencial para aplicação como guias de onda (KIRIAKIDIS et al., 2000). Compósitos de nanofibras de $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$, tratado por plasma de oxigênio, foram usados como sensor de gás formaldeído, mostrando alta sensibilidade (DU et al., 2013).

1.3.2 Aplicações atuais

Recentemente, esforços significativos têm sido direcionados ao aprimoramento das propriedades do óxido de índio por meio de dopagens e combinações com outros materiais, viabilizando novas aplicações científicas e tecnológicas.

Na área de sensores de gás, filmes finos de In_2O_3 mostraram alta sensibilidade para a detecção de gases tóxicos como NO_2 e H_2S à temperatura ambiente. Estudos demonstraram que sensores baseados em In_2O_3 apresentam rápida resposta e forte seletividade, sendo capazes de detectar concentrações de até 0,1 ppm de NO_2 , com melhorias significativas devido à otimização da espessura dos filmes e da presença de vacâncias de oxigênio (PRADHAN et al., 2024). Além disso, técnicas como dopagem com enxofre (S) têm sido utilizadas para ajustar a estrutura de bandas do In_2O_3 , melhorando a responsividade e reduzindo os tempos de recuperação dos sensores (SONG et al., 2023).

No contexto de eletrônica transparente, transistores de filme fino (TFTs) à base de In_2O_3 têm se mostrado promissores devido à combinação de alta mobilidade eletrônica e transparência óptica. Filmes finos otimizados, utilizando técnicas avançadas de deposição e dopagem, têm permitido a fabricação de dispositivos mais eficientes e duráveis, atendendo às demandas da indústria por componentes de alta performance. Um exemplo disso são os estudos recentes que avaliaram o uso de In_2O_3 cristalizado em fase sólida, obtido de filmes amorfos dopados com hidrogênio (H) e metais de transição. Esses materiais apresentaram mobilidade eletrônica notavelmente alta ($100\text{--}160\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) e baixa densidade de portadores livres, o que minimiza a absorção óptica e estende a região transparente nas faixas do visível e infravermelha. Essas propriedades destacam seu potencial em dispositivos de eletrônica transparente (KOIDA; NOMOTO, 2022).

Outra abordagem envolve a fabricação de transistores de filme fino de In_2O_3 , utilizando cristalização em fase sólida de baixa temperatura, permitindo alta mobilidade e desempenho superior mesmo em dispositivos flexíveis. Estudos exploraram os efeitos da temperatura de cristalização na mobilidade dos elétrons e nas propriedades estruturais dos TFTs de $\text{In}_2\text{O}_3\text{:H}$. Resultados indicam que temperaturas acima de $400\text{ }^\circ\text{C}$ levam à deterioração da mobilidade devido à desorção de água e criação de defeitos nas bordas dos grãos. No entanto, os dispositivos fabricados a $300\text{ }^\circ\text{C}$ exibiram desempenho otimizado, com mobilidades de até $139.2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, tornando esses TFTs adequados para aplicações em dispositivos eletrônicos flexíveis e transparentes (MAGARI et al., 2022).

Além disso, filmes finos de In_2O_3 dopados com Európio (Eu) têm sido estudados devido às suas propriedades melhoradas, como maior transparência óptica e menor rugosidade superficial. Estudos mostraram que a dopagem com Eu aumenta a transmitância óptica de 83% para 91% e eleva a largura de *bandgap* de 3,74 eV para 3,79 eV, tornando esses filmes adequados para dispositivos optoeletrônicos e sensores. A dopagem com Eu também melhorou a

homogeneidade óptica e a compactação da superfície dos filmes, sendo uma solução promissora para melhorar as propriedades ópticas dos dispositivos (LIN et al., 2024).

Da mesma forma, as propriedades ópticas transientes do óxido de índio-estanho (ITO), durante a excitação por laser, têm destacado o impacto de elétrons quase-livres em dinâmicas ópticas, evidenciando aplicações em dispositivos de modulação óptica rápida e estruturas transparentes avançadas. Pesquisas sobre a geração de elétrons livres induzidos por laser ultrarrápido mostraram que a dinâmica dos elétrons livres altera drasticamente as propriedades ópticas dos filmes, com implicações para a fabricação de dispositivos ópticos de alta precisão (KÜRSCHNER et al., 2023).

A literatura descreve filmes finos de In_2O_3 dopado com nitrogênio ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{N}$) e orientações cristalinas preferenciais (222) e (440), produzidos por pulverização catódica, com vantagens distintas. A orientação (440) aprimora as propriedades fotoelétricas, reduzindo o tempo de resposta fotoelétrica, enquanto a dopagem com nitrogênio diminui o *bandgap* para 2,89 eV devido à substituição de átomos de oxigênio por nitrogênio (SUN et al., 2023). Em contrapartida, a orientação (222) favorece maior cristalinidade, transparência óptica de até 91% e menor resistividade elétrica, características essenciais para dispositivos optoeletrônicos que exigem alta condutividade e transparência (BOUHDJER et al., 2016).

Esses avanços consolidam o In_2O_3 como um material chave para a próxima geração de dispositivos transparentes, tais como um transistor transparente, ntes, tais como transistores, que podem ser compostos por camadas com diferentes estequiometrias do óxido de índio, integrando eletrônica de alto desempenho com alta eficiência óptica.

1.4 Objetivos

Os objetivos propostos neste trabalho foram determinar as características estruturais e físicas das amostras de In_2O_3 , a partir da oxidação do metal índio, possibilitando a avaliação de sua possível aplicação em dispositivos optoeletrônicos, tais como na confecção de *displays* transparentes ou transistor de In_2O_3 com diferentes estequiometrias compondo cada uma de suas camadas.

Para se atingir os objetivos gerais deste trabalho foram realizadas medidas de caracterização estrutural, tais como: Difractografia de Raios X (DRX), Microscopia de Força Atômica (AFM), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Microscopia Confocal. Além disso, foram realizadas caracterizações ópticas para determinar o comportamento das amostras quando expostas a diferentes comprimentos de onda. Para tal, foram efetuadas medidas de espectroscopia UV-Vis. Com isso foi possível determinar o *bandgap* óptico do óxido de Índio. Para determinação das propriedades elétricas, foram realizadas medidas de corrente em função da tensão, bem como efeito Hall, com o intuito de estimar a quantidade de portadores presentes nas amostras.

Como objetivos específicos, foi realizado o estudo da influência do método de limpeza e do substrato utilizado na deposição dos filmes. Outro objetivo foi determinar o coeficiente de textura das amostras, a fim de investigar o possível crescimento preferencial dos filmes em cada tipo de substrato e cada método de limpeza realizado no trabalho.

2 Metodologia

2.1 Obtenção das amostras

Para o trabalho, foram utilizados diferentes tipos de substratos, como sílica ou vidro soda-lime. Esses substratos foram utilizados como fonte de estudo ou para medidas específicas, onde foi necessário um substrato específico para realizar a medida.

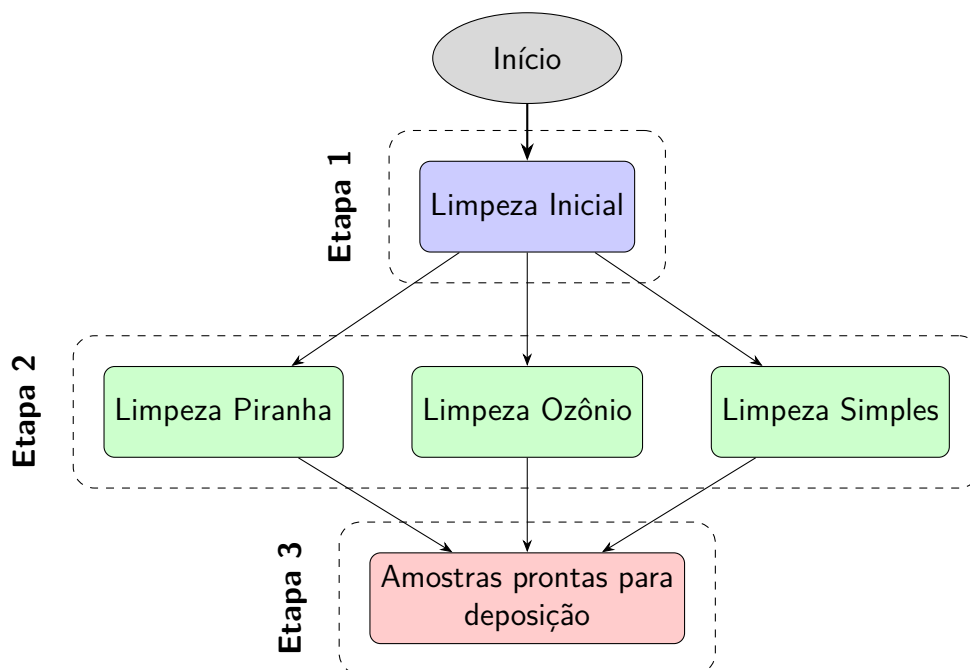
2.1.1 Método de Limpeza

2.1.1.1 Limpeza Simples

Inicialmente, todos os substratos passaram por uma etapa de limpeza, que consistiu em: primeiro, foram colocados em um becker, contendo detergente Dextran neutro e água deionizada na proporção 1:10 por um período de 24h para eliminar a sujeira mais "grossa"; 2) em seguida, foi realizada uma limpeza com uma bucha para remover possíveis impurezas que estivessem na superfície do substrato; 3) foram enxaguados com água corrente para remover o sabão da superfície e limpos com água deionizada para evitar a presença de impurezas; 4) para secar as amostras e garantir a remoção de qualquer possível resíduo orgânico na superfície, os substratos foram mergulhados em uma solução de acetona e em outra de álcool isopropílico, respectivamente, e depois secos com um soprador térmico.

Assim as amostras foram limpas em duas etapas, uma primeira que foi nomeada de limpeza simples e posteriormente uma limpeza específica, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 – Fluxograma das etapas de limpeza e deposição. Etapa 1 - Limpeza “Grossa”, Etapa 2 - Limpeza Específica, Etapa 3 - Substratos limpos para a deposição.



2.1.2 Limpezas específicas

Para a realização da limpeza foram utilizados três métodos de limpeza, sendo ele empregado em diferentes amostras, conforme mostrado na tabela 1.

Tabela 1 – Séries 1 e 2, filmes de índio.

Substrato	Tipo de Limpeza
Vidro	Piranha
Vidro	Ozônio
Vidro	Simples
Sílica	Simples
Sílica	Ozônio
Sílica	Piranha

2.1.2.1 Limpeza com solução piranha

A solução piranha é uma mistura altamente corrosiva e reativa, composta por ácido sulfúrico H_2SO_4 , peróxido de hidrogênio H_2O_2 (água oxigenada) e água deionizada H_2O . A sua uso é amplamente empregado para limpar substratos e remover matéria orgânica de superfícies de vidro e outros materiais. Para este trabalho as proporções utilizadas foram de 4:4:2 ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}_2:\text{H}_2\text{O}$).

Em uma placa de Petri, a solução piranha foi adicionada juntamente com os substratos a serem limpos. Para aumentar a eficiência da limpeza, a reação foi realizada sob aquecimento, atuando como catalisador para a reação. A temperatura elevada acelera a decomposição dos

materiais orgânicos. O processo foi cronometrado por um período de 10 minutos, assegurando que qualquer matéria orgânica presente fosse completamente decomposta. Após esse tempo, as amostras foram enxaguadas cuidadosamente com água deionizada para remover qualquer resíduo da solução piranha. Em seguida, as amostras foram imersas em uma solução de acetona e álcool isopropílico para uma limpeza final e depois secas com um soprador térmico.

2.1.2.2 Limpeza via gás Ozônio

O equipamento utilizado para realizar a limpeza foi *UV Ozone Cleaner* da marca Ossila. O parâmetro utilizado para a limpeza do substrato foi exclusivamente o tempo em que a amostra ficou exposta à atmosfera contendo ozônio, que foi de 10 min à temperatura ambiente.

A limpeza de substratos com um limpador UV-Ozônio baseia-se em primeiramente, na geração de ozônio, o equipamento utilizado converte oxigênio (O_2) em ozônio (O_3) através de métodos como descarga corona ou radiação UV. A radiação UV, especialmente em 185 nm e 254 nm (ROWE; LAMBE; BRUNE, 2020), é altamente eficaz para essa conversão.

Uma vez gerado o ozônio, os substratos a serem limpos são colocados na câmara de limpeza. A exposição à radiação UV faz com que as moléculas de ozônio (O_3) se decomponham em oxigênio molecular (O_2) e oxigênio atômico (O). Este oxigênio atômico é extremamente reativo e desempenha um papel crucial na oxidação de contaminantes orgânicos presentes na superfície dos substratos.

Durante a oxidação dos contaminantes, os compostos orgânicos na superfície do substrato são quebrados e oxidados pelas espécies reativas (O e O_3). Como resultado, esses contaminantes são transformados em produtos voláteis, como dióxido de carbono (CO_2) e vapor de água (H_2O), que são então removidos da superfície.

Finalmente, os produtos voláteis gerados durante a oxidação são eliminados do sistema através de um sistema de exaustão, garantindo que a superfície do substrato fique limpa e livre de qualquer contaminante orgânico.

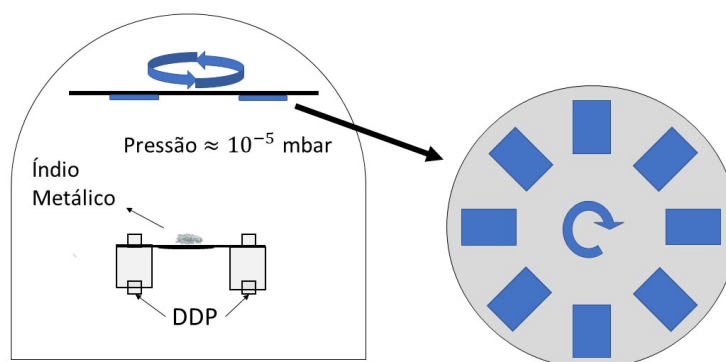
2.1.3 Evaporação Resistiva

O método utilizado para obtenção das amostras foi a evaporação resistiva. Esta técnica envolve a aplicação de uma diferença de potencial sobre um filamento de metal (ou cadinho), que aquece devido ao efeito Joule, transmitindo calor para o material que se deseja evaporar. A evaporação ocorre em um ambiente de vácuo, essencial para simplificar o processo, uma vez que a diminuição da pressão de vapor dos materiais facilita sua evaporação. Outro motivo pelo qual a deposição é realizada em um ambiente de vácuo é a redução significativa do número de impurezas que podem contaminar o filme depositado. Em um vácuo controlado, há uma drástica diminuição da presença de gases e partículas estranhas que poderiam se adsorver ou

reagir com o material evaporado. Isso é crucial para garantir a pureza e a qualidade do filme fino obtido.

Para as deposições de In foi usado um cadinho de molibdênio por ser um material com alto ponto de fusão e não reagir com os materiais utilizados no trabalho. Na Figura 3 é observado um diagrama simplificado do processo de deposição (figura 3a) e na figura 3b uma foto da evaporadora auto 500 da Edwards. Para garantir maior homogeneidade nos filmes, há um prato giratório na parte superior da câmara que é ligado durante a evaporação.

Figura 3 – Evaporadora Edwards Auto 500.



- (a) Esquema da evaporadora. O lado esquerdo mostra uma visão geral da câmara e do lado direito os substratos posicionados no prato giratório.



- (b) Fotografia da evaporadora.

Fonte: Autor.

Para estimar a quantidade de material necessário a ser colocado no cadinho para

evaporar e relacioná-la com a espessura do filme obtido, foi utilizada a equação 1 (OHRING, 2001):

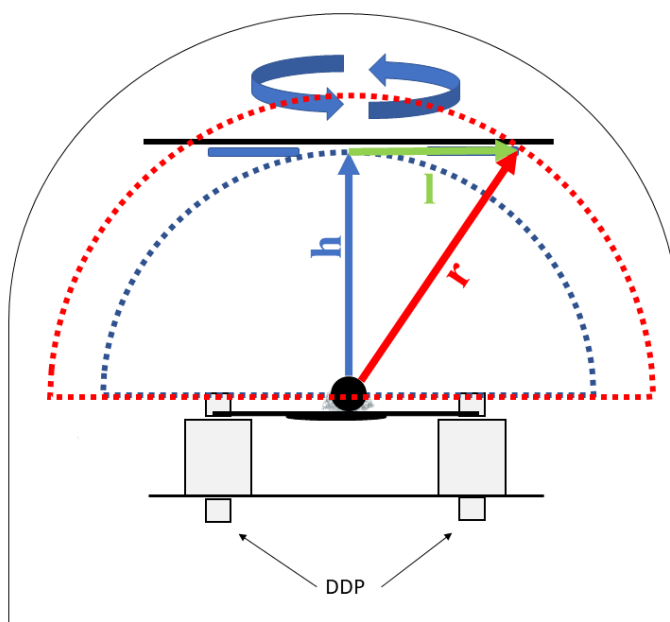
$$e_f = \frac{\overline{M}_e h}{4\pi \rho_{dens} (h^2 + l^2)^{\frac{3}{2}}} \quad (1)$$

onde:

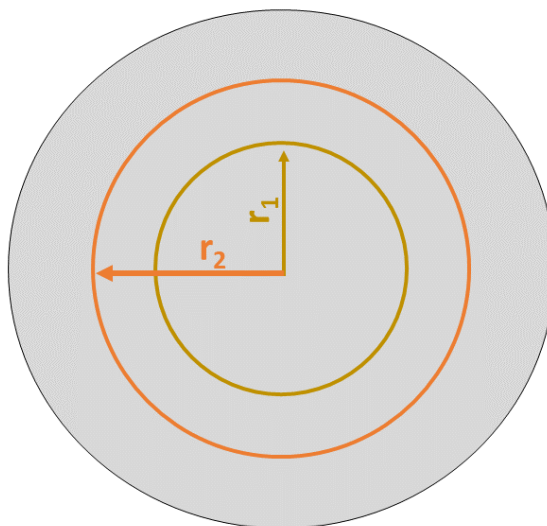
- e_f é a espessura do filme,
- $\overline{M}_e$ é a massa do material evaporado,
- ρ_{dens} é a densidade do material,
- h é a altura do cadinho até o substrato,
- l é a distância do centro do cadinho até o substrato.

As medidas utilizadas para o cálculo estão representadas na figura 4a, onde os parâmetros para realizar o cálculo são iguais a: $l = 13 \text{ cm}$ e $h = 17,5 \text{ cm}$. Para manter a espessura uniforme dos filmes depositados, os substratos foram dispostos na mesma posição radial no prato, garantindo que a quantidade de material depositada seja a mesma em todos os filmes (Figura 4b). Isso é importante porque, na evaporação resistiva, a quantidade de material segue a geometria de uma esfera, conforme mostrado na Figura 4a.

Figura 4 – Esquema da deposição por evaporação resistiva e sua dependência com o raio em que os substratos são colocados.



(a) Dependência radial na quantidade de material que chega no substrato.



(b) Visão frontal do prato onde os substratos são colocados.

Fonte: Autor.

Essa equação permitiu determinar a quantidade de material necessária para realizar a deposição de In com a espessura desejada. Por simplicidade, a geometria considerada para o cadinho foi de uma fonte pontual.

Para monitorar e garantir a espessura dos filmes depositados, foi utilizado um sensor de quartzo. Com isso foi possível de medir em tempo real a taxa de deposição do material evaporado e, consequentemente, calcular a espessura dos filmes conforme eles são formados sobre o substrato. A utilização do sensor de quartzo proporcionou uma monitorização contínua e precisa do processo de deposição, assegurando que as espessuras desejadas fossem alcançadas de maneira controlada e consistente.

Embora o processo de deposição tenha bom controle de impurezas e na homogeneidade dos filmes obtidos, ainda podem ocorrer erros experimentais associados a imperfeições no crescimento do filme. Um exemplo recorrente é a distribuição não uniforme de massa no cadinho, que pode gerar um gradiente de temperatura ao longo de sua extensão. Isso resulta em um aquecimento desigual do material dentro do cadinho, dificultando a uniformidade do fluxo de material que atinge a superfície do substrato. Além disso, essa variação no aquecimento pode comprometer a constância da taxa de evaporação, afetando a deposição uniforme do material no substrato.

Para a obtenção dos filmes de In_2O_3 , os filmes de In foram colocados em um forno da marca EDG modelo 3000 para realizar o tratamento térmico realizando assim a oxidação dos filmes de In em atmosfera ambiente.

Um fator que pode influenciar a obtenção do In_2O_3 é o processo de oxidação do metal In. Apesar de ser realizado de forma controlada, com uma rampa de aquecimento cuidadosamente ajustada e valores específicos de temperatura, o processo de oxidação pode apresentar dificuldades relacionadas às condições no forno do tratamento térmico. Como a composição da atmosfera não é controlada neste trabalho, há incertezas quanto à concentração de gases presentes e, em particular, à quantidade de oxigênio disponível para a oxidação. Esses fatores podem impactar a qualidade e a uniformidade dos filmes de In_2O_3 obtidos.

No entanto, apesar desses desafios associados ao crescimento e à oxidação do filme, conforme será discutido na Seção 3.4.4, onde são apresentadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), observa-se que as amostras apresentam boa reprodutibilidade. Embora sejam evidentes a formação de grãos e texturas nos filmes, os resultados indicam consistência entre as amostras produzidas.

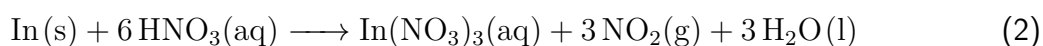
2.1.4 Sol-gel

O intuito inicial desta etapa do trabalho era comparar o processo de oxidação dos filmes de índio (In) para a obtenção de filmes de In_2O_3 com os resultados obtidos a partir da evaporação do pó de óxido de índio (In_2O_3). No entanto, essa comparação não foi possível, pois, durante o processo de evaporação do material ocorreu uma perda significativa de massa, ocasionada pelo aparecimento de um gradiente de temperatura entre a parte inferior do material, que estava mais próxima da fonte de calor (cadinho), e a parte superior, que não alcançou uma

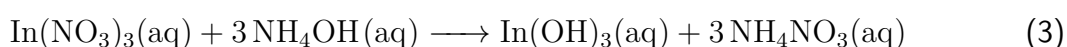
temperatura suficiente para a evaporação. Como resultado, a parte mais próxima do cadinho evaporou adequadamente, enquanto a parte superior não teve a mesma eficiência, levando à perda de massa e à dificuldade no processo de deposição. Diante dessa situação, optou-se por realizar um processo sol-gel utilizando o pó de óxido de índio sintetizado.

Para a síntese do óxido de índio optou-se de uma rota química, foram realizadas as seguintes etapas:

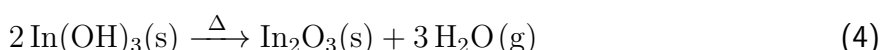
A primeira etapa envolve a reação do metal índio com ácido nítrico para formar nitrato de índio ($\text{In}(\text{NO}_3)_3$), gás nitrogênio (NO_2) e água (H_2O), conforme mostra a equação 2. Para isso, foram cortados pequenos pedaços de índio, aumentando sua área superficial e facilitando a reação entre o metal e o ácido.



Na solução de $\text{In}(\text{NO}_3)_3$ obtida, foi adicionado NH_4OH e como produto obteve-se o precipitado $\text{In}(\text{OH})_3$, que posteriormente foi filtrado por filtração a vácuo, de acordo com a equação 3.



E finalmente a obtenção do In_2O_3 a partir do fornecimento de calor para o $2 \text{In}(\text{OH})_3$, resultando como produto o óxido de índio e água:



A partir do óxido de índio (In_2O_3), foi sintetizado o cloreto de índio (InCl_3), que posteriormente foi utilizado no processo de sol-gel. Optou-se por realizar a síntese do cloreto de índio (InCl_3), uma vez que, para obter o sol-gel, é necessário utilizar uma substância que seja solúvel no meio. O óxido de índio (In_2O_3) não é adequado para essa finalidade devido à sua alta estabilidade química.

A reação química (equação 5) encontra-se abaixo, e as massas utilizadas estão na tabela 2.

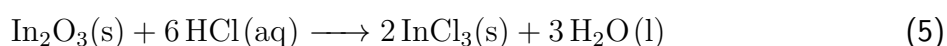
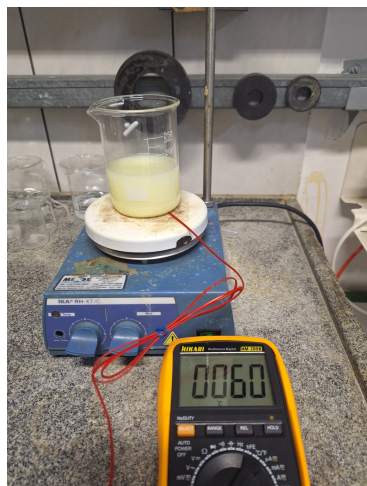


Tabela 2 – Massa utilizada durante a síntese do sol-gel.

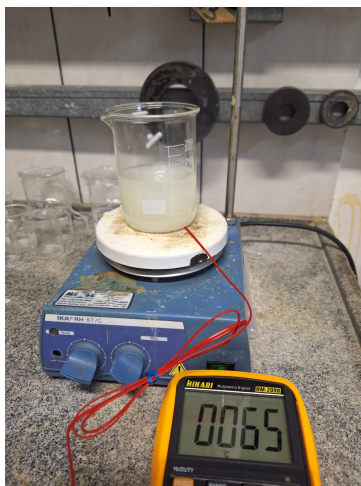
Composto	Massa Molar $\frac{\text{g}}{\text{mol}}$	Massa Utilizada (g)	Volume (mL)
In_2O_3	227,69	1,25	-
HCl	36,45	-	0,76
InCl_3	221,18	1,83	-

Com o InCl_3 foi realizada síntese do sol-gel seguindo o procedimento descrito por por SAVARIMUTHU et al. (2007), de onde também foi adaptado o procedimento experimental. A figura 5 mostra a síntese do sol-gel partindo da InCl_3 . A solução foi deixada durante o intervalo de 3h na temperatura de 60°C para que houvesse a formação do sol-gel. A molaridade da solução foi de 0,08 M. A temperatura da síntese foi monitorada com o auxílio de um termopar acoplado a um multímetro conforme apresentado na figura 5.

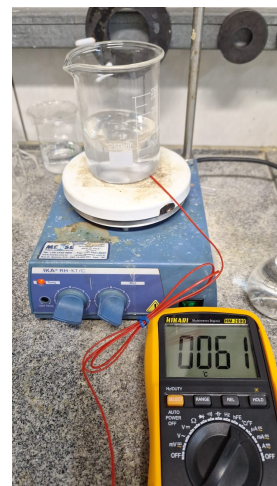
Figura 5 – Processo de síntese do sol-gel de In_2O_3 .



(a) Sol-gel início.



(b) Sol-gel meio.

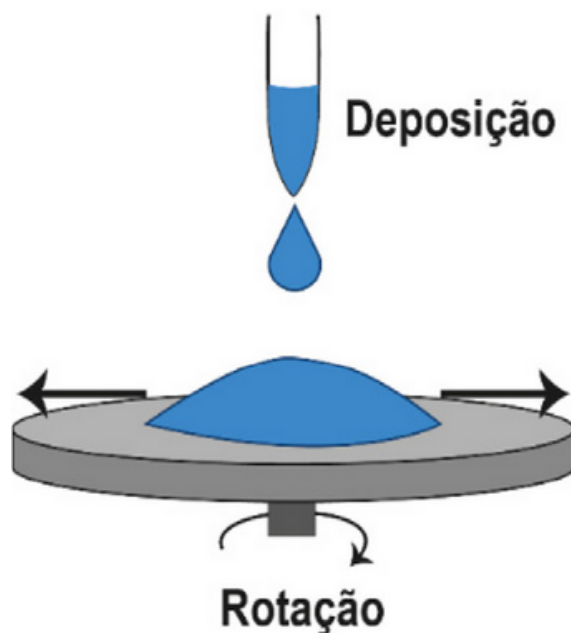


(c) Sol-gel final.

Fonte: Autor.

2.1.5 *Spin-coating*

Para a produção das amostras da série 3, foi utilizada a técnica de *spin-coating*. Esta técnica consiste em aplicar uma quantidade medida da solução de revestimento, também conhecida como precursor, no centro do substrato. O substrato é preso a um suporte que gira a alta velocidade, sendo essa rotação um dos parâmetros cruciais da deposição. A rotação (ω) é controlada por um micro-controlador durante a deposição. Um esquema do processo é descrito na figura 6.

Figura 6 – Esquema de funcionamento do *spin-coating*.

Adaptado de: (BLASKIEVICZ; SOARES; MASCARO, 2021)

Outros parâmetros importantes para a técnica são: Resistividade do material depositado (ρ), viscosidade da solução (η) e o tempo de rotação (t). Com esses parâmetros foi possível fazer uma determinação aproximada da espessura (e_f) das amostras utilizando a equação 6 (SAVARIMUTHU et al., 2007), para t (tempo) $\gg 1$.

$$e_f = \left[\frac{\eta}{4\pi\rho\omega^2 t} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Seguindo a metodologia apresentada por por SAVARIMUTHU et al. (2007), foram extraídos os valores de viscosidade da solução (η) e resistividade (ρ), adotando uma abordagem similar. Utilizando os parâmetros de deposição taxa de rotação = 3000 rpm e $t=12$ s, foi possível aplicar a equação 6 para estimar os valores de espessura das amostras. Os dados obtidos estão apresentados na tabela 3, juntamente com o número de camadas depositadas.

Tabela 3 – Amostras *Spin-coating*.

Amostras	Número de camadas	Estimativa Espessura (nm)
Amostra 1	4	88,88
Amostra 2	4	88,88
Amostra 3	6	133,33
Amostra 4	6	133,33
Amostra 5	8	177,78
Amostra 6	8	177,78

Após a deposição das camadas as amostras foram colocadas em um *hot plate* para que o solvente fosse evaporado.

Para se obter um filme cristalino, as amostras foram colocadas em um forno para promover a cristalização e eliminar possíveis resíduos de solvente. A temperatura utilizada foi de 300°C por 5 h, com uma rampa de aquecimento de 1°C/min até atingir a temperatura desejada.

2.2 Caracterizações Estruturais

2.2.1 Difração de raio-X (DRX)

A caracterização por difração de raios-X começa com a geração da radiação através da aceleração de elétrons ejetados por um cátodo em direção a um ânodo metálico, onde a desaceleração dos elétrons produz os raios-X. Essa radiação é direcionada ao material em ângulo variável e, a partir da interação com o material, gera-se um padrão de interferência dos feixes difratados, possibilitando a identificação da estrutura e organização interna do volume (*bulk*) dos materiais (ASHCROFT; MERMIN, 2010; KITTEL, 2000).

Os feixes, ao serem difratados por diferentes planos do cristal, podem sofrer interferências construtivas ou destrutivas, dependendo da distância entre planos de átomos paralelos e do comprimento de onda da radiação, seguindo a lei de Bragg (equação 7, abaixo). Dessa forma, a incidência do feixe sobre uma região do material resulta em uma intensidade que é a combinação dos feixes difratados pelos diferentes planos. Para identificar a estrutura é realizada uma varredura em uma faixa de ângulos, obtendo-se um perfil de intensidade a partir do qual é possível identificar as fases e estruturas presentes na amostra pela comparação com padrões de difração publicados e aceitos internacionalmente. A distribuição das dimensões dos cristalitos também pode ser avaliada a partir desse perfil de difração.

A condição para que o fenômeno de interferência construtiva aconteça é que os planos atingidos pelas ondas sejam paralelos, separados por uma distância d_{hkl} . Desta forma, a diferença na distância percorrida por dois feixes da onda é $2d_{hkl} \sin \theta$. Para que a interferência construtiva ocorra, essa distância tem que ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação, ou seja, $n\lambda$. Este fenômeno é chamado de difração de raios-X e é descrito pela lei de Bragg, apresentada a seguir:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (7)$$

Onde:

- n é um número inteiro positivo ($n=1,2,3,\dots$),
- θ é o ângulo de Bragg (metade do ângulo entre o feixe difratado e o feixe original),
- λ é o comprimento de onda dos raios-X,

- d_{hkl} é o espaçamento entre os planos que causam interferência construtiva (hkl são os índices de Miller).

A análise de amostras em pó e em filmes apresenta diferenças significativas. Medidas realizadas em pós são geralmente feitas em altos ângulos para maior penetração no *bulk* (volume) do material, ao passo que para filmes finos, ângulos menores são preferíveis para evitar a penetração até o substrato, o que levaria à identificação conjunta de sua estrutura, mascarando os resultados para o filme. Além disso, em amostras de pós a orientação dos cristalitos é sempre aleatória, já em filmes finos pode ocorrer texturização, com cristais e estruturas apresentando uma direção preferencial após a nucleação sobre um substrato. Para filmes finos, isso resulta em um número reduzido de picos referentes a planos paralelos, com os preferenciais destacando-se acima de outros picos não preferenciais.

Para análise da orientação de crescimento preferencial das amostras, foi calculado o coeficiente de textura (CT) utilizando a equação 8 (MASSALSKI, 1966).

$$CT = \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \left(\frac{1}{N} \sum_{n=1}^N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)} \right)^{-1} \quad (8)$$

Onde:

- N é o número de picos do DRX,
- $I(hkl)$ é a intensidade do pico no plano hkl e
- $I_0(hkl)$ é a intensidade do pico no plano hkl da ficha cristalográfica adotada como referência.

Para estimar o tamanho dos cristalitos em um dado plano cristalográfico, foi utilizado a equação de Scherrer (equação 9), com a consideração que os cristais tenham dimensões de até aproximadamente μm . Esta determinação foi realizada com auxílio do *software* desenvolvido pelo grupo (PEDRINI; SCALVI, 2020).

$$t_{\text{cristalitos}} = \frac{K\lambda}{B \cos \theta} \quad (9)$$

Onde:

- $t_{\text{cristalitos}}$ é o tamanho do cristalito;
- B é o alargamento da linha de difração medida à meia altura de sua intensidade máxima (em radianos);
- K é a constante de proporcionalidade que depende da geometria das partículas.

- λ é o comprimento de onda dos raios-X.

Para o cálculo, foi considerado $K = 0,9$, assumindo que o cristalito possui um formato esférico (SMILGIES, 2009). O comprimento de onda dos raios-X é $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$, referente à radiação K_α do cobre (Cu).

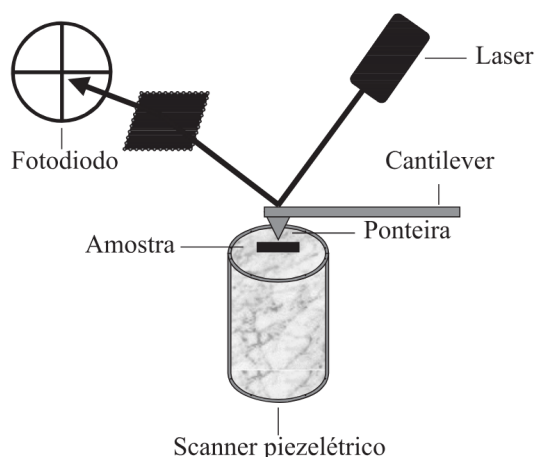
Foram realizadas medidas de difração de raios-X utilizando um difratômetro Rigaku modelo D/MAX – 2100/PC, equipado com uma fonte de radiação de cobre (Cu) com comprimento de onda $K_\alpha = 1,5405 \text{ \AA}$ e um filtro de níquel para atenuação da radiação correspondente à linha K_β .

2.2.2 Microscopia de força atômica - AFM

A microscopia de força atômica (AFM) é uma técnica de imagem de alta resolução utilizada para estudar superfícies a nível atômico. Esta técnica oferece duas principais modalidades de operação: o modo de contato e o modo de não-contato, cada um com suas próprias características e aplicações específicas.

No modo de contato, a amostra a ser analisada é cuidadosamente preparada e fixada na plataforma do AFM. Uma sonda AFM, que consiste em uma ponta extremamente fina montada em uma alavanca (*cantilever*), é gradualmente aproximada da superfície da amostra até entrar em contato direto com ela. Durante a varredura, a ponta permanece em contato constante com a superfície. A força entre a ponta e a superfície é mantida constante por um sistema de feedback que ajusta a altura da sonda conforme ela se move sobre a topografia da amostra. A deflexão do *cantilever* é monitorada por um feixe de laser refletido na parte traseira da alavanca, detectado por um fotodiodo de posição sensível, conforme apresentado na figura 7. As variações na deflexão da alavanca são convertidas em um mapa topográfico detalhado da superfície, revelando características a nível nanométrico. Este modo é ideal para superfícies duras e rígidas, onde o contato contínuo não danificará a amostra, e é eficaz para medir propriedades de fricção e adesão.

Figura 7 – Representação do funcionamento do AFM.



Retirado de: (FERREIRA; YAMANAKA, 2006)

No modo de não-contato, a amostra também é preparada e fixada na plataforma do AFM, mas a sonda é aproximada da superfície sem entrar em contato direto. Em vez disso, a ponta oscila em sua frequência de ressonância natural ou próximo a ela, a uma distância muito pequena da superfície. As forças de van der Waals entre a ponta e a superfície causam uma mudança na amplitude, fase ou frequência de oscilação da ponta. Um sistema de feedback ajusta a altura da sonda para manter a amplitude de oscilação constante. As variações na oscilação da ponta são monitoradas e utilizadas para mapear a topografia da superfície. A imagem resultante é uma representação precisa da topografia, com a vantagem de minimizar danos à amostra e à ponta, sendo especialmente útil para superfícies muito delicadas ou com características facilmente deslocáveis.

As medidas realizadas no trabalho foram feitas utilizando o microscópio de força atômica (AFM) da marca *Parker Systems*, modelo XE7, no modo não-contato.

2.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma técnica amplamente utilizada para a análise morfológica de superfícies de materiais, incluindo filmes finos. Essa técnica utiliza um feixe de elétrons altamente focado, que é varrido sobre a superfície da amostra. Durante a interação entre os elétrons do feixe e a superfície, diferentes sinais são gerados, como elétrons secundários e elétrons retroespalhados. No caso da análise topográfica, o detector de elétrons secundários é o mais comumente utilizado, pois fornece imagens com excelente resolução espacial e contrastes detalhados da morfologia da superfície (GOLDSTEIN et al., 2017).

A caracterização morfológica de filmes finos por meio do MEV é crucial para entender a estrutura dos grãos que compõem o material, particularmente localizados na superfície. Filmes finos frequentemente apresentam morfologias heterogêneas, e o tamanho, a forma e a distribuição dos grãos influenciam diretamente as propriedades físicas e químicas do material,

como sua condutividade elétrica, resistência mecânica e reatividade química (EGERTON et al., 2005).

No caso de filmes semicondutores, que é o caso deste trabalho, a análise da morfologia dos grãos correlaciona as propriedades estruturais às propriedades eletrônica do material. Grãos maiores e mais uniformes, por exemplo, tendem a reduzir o espalhamento de portadores de carga contornos de grão, melhorando a mobilidade eletrônica. Por outro lado, grãos de forma irregular podem favorecer propriedades anisotrópicas, que são desejáveis apenas em aplicações específicas (REIMER, 2000).

Além disso, o MEV permite observar defeitos superficiais, como rachaduras, poros e rugosidades, que podem impactar a funcionalidade de filmes utilizados em dispositivos como células solares, sensores e transistores de filme fino. A combinação dessa análise com outras técnicas, como a Microscopia de Força Atômica (AFM), possibilita uma visão mais abrangente da morfologia e suas implicações no desempenho do material.

2.3 Caracterizações Ópticas

2.3.1 Espectroscopia óptica UV-vis

A espectroscopia UV-Vis (ultravioleta-visível) é uma técnica analítica essencial utilizada para medir a absorção ou transmissão de radiação ultravioleta e visível por uma amostra. Esse método é amplamente aplicado nas áreas de química, biologia e física para a análise de compostos orgânicos e inorgânicos, oferecendo *insights* valiosos sobre a estrutura molecular e a concentração das substâncias estudadas.

O princípio de funcionamento da espectroscopia UV-Vis baseia-se na interação da luz com a matéria. Quando a luz UV-Vis incide sobre uma amostra, determinados comprimentos de onda são absorvidos pelos elétrons nas moléculas da amostra. Essa absorção ocorre quando a energia do fóton correspondente ao comprimento de onda da luz é igual à diferença de energia entre dois níveis eletrônicos da molécula. Como resultado, os elétrons são excitados de um estado de menor energia para um estado de maior energia. A quantidade de luz absorvida pela amostra é medida em função do comprimento de onda, resultando em um espectro de absorção que mostra picos em comprimentos de onda específicos. Esses picos correspondem às transições eletrônicas nas moléculas, fornecendo informações cruciais sobre a estrutura molecular e a concentração da amostra.

O espectrômetro UV-Vis é composto por vários componentes principais. A fonte de luz é uma lâmpada de deutério para a região UV e uma lâmpada de tungstênio-halogênio para a região visível, de modo que o equipamento produz luz contínua em uma ampla faixa de comprimentos de onda. O monocromador separa a luz branca em seus componentes de comprimento de onda, permitindo a seleção de um comprimento de onda específico para irradiar

a amostra. A amostra é colocada em uma cubeta, um recipiente transparente que não absorve luz na faixa de interesse. O detector, que pode ser um fotomultiplicador ou um fotodiodo, mede a intensidade da luz que passa pela amostra e converte essa informação em um sinal elétrico. Esse sinal é processado e convertido em um espectro de absorção, e é exibido em um computador para análise.

A medição e análise na espectroscopia UV-Vis são fundamentadas na Lei de Beer-Lambert (equação 10), que relaciona a absorbância (A) com a transmitância (T).

$$A = -\log(T) \quad (10)$$

Outra maneira de calcular a absorbância é como a razão entre a intensidade da luz incidente (I_0) e a intensidade da luz transmitida (I) pela equação:

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (11)$$

A espectroscopia UV-Vis tem uma ampla gama de aplicações. Na análise qualitativa, permite a identificação de substâncias com base em seus espectros de absorção característicos. É uma ferramenta poderosa para estudar as propriedades eletrônicas das moléculas, investigar transições eletrônicas, estados excitados e a interação de moléculas com a luz.

Pode-se utilizar a absorbância (A) de um material, principalmente um semicondutor, para determinar o coeficiente de absorção e seu *bandgap* ópticos (E_g) tendo em vista que estão intimamente relacionados. Conforme apresentado na Figura 1, o *bandgap* é a energia mínima necessária para excitar um elétron da banda de valência para a banda de condução. Quando a luz de uma determinada energia incide sobre o material, a absorção ocorre se a energia do fóton ($E = h\nu$) é igual ou superior ao *bandgap* do material (E_g).

Essa relação pode ser expressa através da fórmula de Tauc (TAUC; MENTH, 1972), que é utilizada para determinar o *bandgap* a partir do espectro de absorção. A equação de Tauc é dada por:

$$(\alpha h\nu)^n = B(h\nu - E_g) \quad (12)$$

onde:

- α é o coeficiente de absorção.
- $h\nu$ é a energia do fóton.
- E_g é o *bandgap* do material.
- B é uma constante que depende do material.

- n é um valor que depende do tipo de transição eletrônica ($n=2$ para transições diretas permitidas, $n=1/2$ para transições indiretas permitidas).

Para extrair o coeficiente de absorção óptica, foi utilizada a equação 13, que relaciona a absorbância A com o coeficiente de absorção α pela relação (BOUGUER, 1760; LAMBERT, 1760; BEER, 1852):

$$A = \frac{\alpha \cdot e_f}{2,303} \quad (13)$$

onde e_f é a espessura do material. A constante 2,303 aparece na conversão de base logarítmica para a base 10.

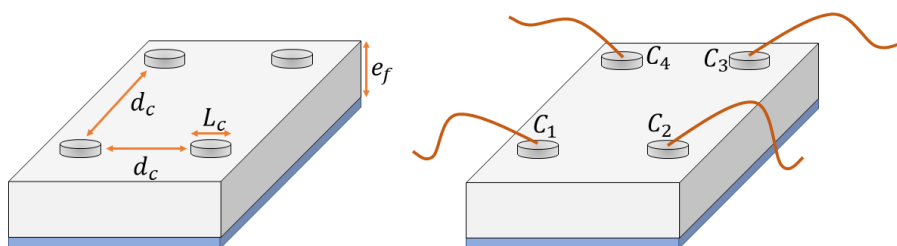
Assim pode-se fazer uma estimativa do valor da energia do *bandgap* óptico do material.

Para realizar as medidas de transmitância e refletância das amostras, foi utilizado o espectrofotômetro Perkin Elmer Lambda 1050 na faixa do UV-visível-infravermelho próximo (200-1800 nm).

2.4 Medidas de Caracterização Elétrica

Conforme apresentado na figura 8, foram depositados quatro contatos elétricos circulares de índio utilizando evaporação resistiva, dispostos de maneira a formar um quadrado. A distância entre os contatos (d_c) é de 0,5 cm e a diâmetro dos contatos (L_c) é de 0,2 cm. Com o auxílio de tinta condutora de prata, foram conectados fios de cobre para realizar as medidas elétricas. As medições foram realizadas na diagonal, entre C_1 e C_3 ou entre C_2 e C_4 . Em um dos pares, foi aplicada a diferença de potencial, enquanto, no caso das medidas do efeito Hall, a diferença de potencial foi medida nos outros dois pares.

Figura 8 – Geometria dos contatos elétricos.



Para determinar a resistividade, foram realizadas medidas de corrente em função da tensão ($I \times V$), a partir das quais foi calculada a resistência elétrica (R). Utilizou-se a equação 14, onde e_f representa a espessura do filme e ρ a resistividade do material. A resistência (R) foi obtida experimentalmente de maneira indireta, utilizando o inverso da tangente do ajuste linear dos dados de $I \times V$. A resistividade foi calculada considerando as dimensões físicas da amostra. A área da seção transversal foi determinada pelo produto da espessura do filme (e_f) e da largura do contato elétrico (L_c) (SZE; LI; NG, 2021).

$$R = \frac{\rho \cdot d_c}{A_{transversal}} = \frac{\rho \cdot d_c}{e_f \cdot L_c} \quad (14)$$

Reorganizando a equação 14, pode-se isolar a resistividade ρ , obtendo-se:

$$\rho = \frac{R \cdot e_f \cdot L_c}{d_c} \quad (15)$$

Para as medidas elétricas foi utilizado um eletrômetro *Keithley 6517A*. O próprio equipamento também é uma fonte de tensão, sendo assim possível aplicar a tensão e coletar a corrente elétrica induzida.

2.4.1 Corrente x Tensão

As medições de corrente versus tensão foram realizadas com o auxílio de um computador, que controlava os valores de tensão (*inputs*) e coletava automaticamente os valores de corrente (*outputs*). A automatização do processo foi feita utilizando um *software* programado em *MatLab*, que se comunicava com o eletrômetro através de um cabo GPIB que enviava e coletava os dados.

Utilizando as medidas de Corrente x Tensão, foi possível obter os valores de resistência das amostras. A determinação da resistência foi feita utilizando o inverso do coeficiente angular da reta média dos pontos gerados.

2.4.2 Corrente x Tensão ($I \times V$) em diferentes temperaturas

As medidas de corrente versus tensão ($I \times V$) em função da temperatura são fundamentais na caracterização de materiais semicondutores, isolantes e dispositivos eletrônicos. Esses experimentos permitem identificar propriedades relacionadas à condução elétrica, tais como mecanismos de transporte, e são particularmente úteis na detecção de defeitos localizados dentro da banda proibida do material. Tais defeitos, frequentemente associados a estados eletrônicos introduzidos por impurezas ou desordens estruturais, desempenham um papel crítico na modulação das propriedades elétricas e ópticas dos materiais, uma vez que podem apresentar diferentes estados de carga.

Conforme descrito por SZE; LI e NG (2021), a resistência elétrica (R) de uma amostra depende de parâmetros fundamentais relacionados às propriedades do material e à geometria do dispositivo. A relação pode ser expressa como:

$$R = \frac{1}{q \cdot \mu_g \cdot n_0 \cdot e_f} \quad (16)$$

onde cada termo desempenha um papel específico. A carga do portador (q) representa a carga elementar ($q = 1.6 \times 10^{-19} \text{ C}$), influenciando diretamente a interação dos portadores com o campo elétrico. A mobilidade (μ) mede a facilidade com que os portadores de carga (elétrons ou buracos) se deslocam sob a aplicação de um campo elétrico, sendo dependente da pureza do material, defeitos cristalinos e da temperatura. Já a concentração de portadores (n_0) indica a densidade de portadores livres no material e pode ser calculado considerando a distribuição térmica de portadores. A constante geométrica, por sua vez, está associada à geometria dos contatos e à espessura do filme (e_f), determinando o percurso efetivo dos portadores na amostra. A concentração de portadores de carga (m^{-3}) em semicondutores intrínsecos é governado pela distribuição térmica e pode ser descrito pela expressão:

$$n_0 = N_c \cdot \exp\left(-\frac{E_g}{2k_B T}\right) \quad (17)$$

onde N_c é a densidade de estados efetivos na banda de condução, E_g é a largura do *bandgap*, k_B é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta.

Essa relação destaca como n_0 aumenta exponencialmente com a temperatura, refletindo o aumento na excitação térmica de elétrons para a banda de condução. Essa dependência torna a resistência (R) altamente sensível à temperatura e às propriedades intrínsecas do material, sendo uma ferramenta crucial para o estudo de semicondutores.

Nos filmes finos depositados neste trabalho, é esperado que a mobilidade seja dominada pelo fenômeno de espalhamento no contorno de grão, devido ao tamanho reduzido dos grãos, o que aumenta a densidade de barreiras de potencial interfaciais. A mobilidade devido ao espalhamento nos contornos de grão (μ_g) é descrita, conforme proposto por (PETRITZ, 1956) e (SHANTHI et al., 1980), pela seguinte relação:

$$\mu_g = D \cdot N_1 \cdot (m^* k_B T)^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{\Phi}{k_B T}\right) \quad (18)$$

Onde:

- D é uma constante relacionada às propriedades estruturais do material;
- N_1 é o número de cristalitos por unidade de volume (tipicamente em cm^{-3});
- m^* é a massa efetiva do portador de carga;

- k_B é a constante de Boltzmann;
- T é a temperatura absoluta;
- Φ é a barreira de potencial associada ao espalhamento nos contornos de grão.

Ao combinar as equações que descrevem a resistência (equação 16), a densidade de portadores (equação 17) e a mobilidade (equação 18) (R , n_0 , e μ_g), chegamos à expressão para a condutância ($1/R$):

$$\frac{1}{R} = B \cdot (k_B T)^{-1/2} \cdot \exp\left(-\frac{E_a + \Phi}{k_B T}\right) \quad (19)$$

Para análise prática, tomamos o logaritmo natural de ambos os lados da equação 19, resultando em:

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln B - \frac{1}{2} \ln(k_B T) - \frac{E_a + \Phi}{k_B T} \quad (20)$$

No intervalo de temperatura utilizado neste estudo, o termo $\ln(k_B T)$ apresenta uma variação muito menor em comparação com o termo $1/(k_B T)$. Assim, pode-se aproximar a equação 20 como:

$$\ln\left(\frac{1}{R}\right) = \ln B_1 - \frac{E_a + \Phi}{k_B T} \quad (21)$$

Onde B_1 é uma constante que absorve os termos menos variáveis da equação original.

A partir da representação gráfica de $\ln(1/R)$ em função de $1/T$, obtém-se uma relação linear cuja inclinação permite determinar a energia total ($E_a + \Phi$). Ou seja, essa análise mostra a indissociabilidade dos fenômenos de excitação térmica dos portadores de carga e da mobilidade no contorno de grão, quando os grãos são de dimensões reduzidas. A combinação desses parâmetros está associada à energia necessária para ionizar elétrons aprisionados em defeitos próximos à banda de condução, no caso de materiais com condução predominante por elétrons, ou próximos à banda de valência, para materiais cuja condução ocorre majoritariamente por buracos, associada a dificuldade desses portadores transporem a barreira de potencial no contorno de grão. A partir dessa análise, e com o valor de um desses parâmetros dado na literatura, o outro pode ser obtido. Tal análise fornece informações críticas sobre a qualidade estrutural e as propriedades eletrônicas do material, contribuindo para a compreensão de sua aplicabilidade em dispositivos semicondutores.

2.4.3 Efeito Hall

O efeito Hall é um fenômeno fundamental na física do estado sólido, descoberto por Edwin Herbert Hall em 1880 (HALL, 1880), que permite a medição de propriedades elétricas e

magnéticas dos materiais. A técnica é amplamente utilizada para determinar a natureza dos portadores majoritários, a densidade e a mobilidade desses portadores e a mobilidade desses portadores em materiais condutores e semicondutores.

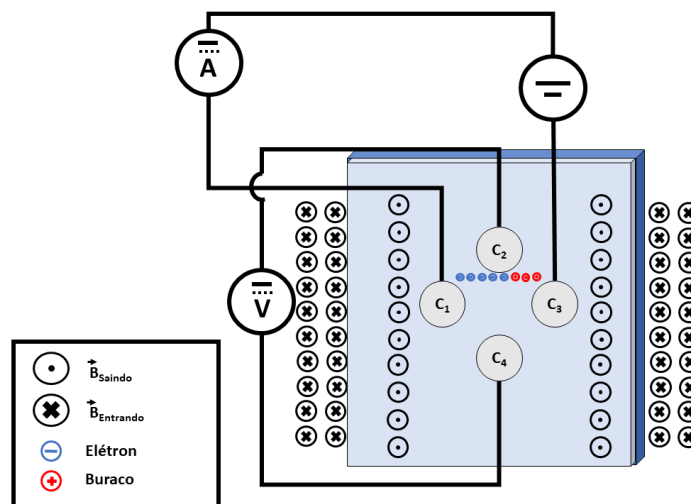
Sabe-se que quando há uma corrente elétrica conduzida através de um material condutor ou semicondutor, e um campo magnético perpendicular é aplicado à direção da corrente, um potencial elétrico transversal, conhecido como tensão Hall, é gerado (Figura 9). Esse fenômeno ocorre devido à força de Lorentz (equação 22) que age sobre os portadores de carga móveis (elétrons ou buracos) dentro do material. A força de Lorentz é dada por:

$$\mathbf{F} = q(\vec{v} \times \vec{B}) \quad (22)$$

onde:

- q é a carga do portador.
- $\vec{v}$ é o vetor velocidade do portador.
- $\vec{B}$ é o vetor campo magnético aplicado.

Figura 9 – Esquema da montagem para realizar medidas de efeito Hall. A figura exemplifica um material onde a quantidade de elétrons é superior à quantidade de buracos. Essa diferença resulta na geração de um campo elétrico líquido não nulo, gerando uma diferença de potencial que é medida com o auxílio de um multímetro.



Fonte: Autor.

Os portadores de carga são desviados para as bordas do material, criando uma zona onde a carga total líquida é não nula, resultando em uma diferença de potencial transversal, ou tensão Hall (V_H). A tensão Hall é proporcional ao campo magnético e à corrente elétrica aplicada, sendo inversamente proporcional à densidade de portadores de carga no material.

A formulação matemática para a determinação da tensão Hall é expressa pela equação:

$$V_H = \frac{IB}{q \cdot n \cdot e_f} \quad (23)$$

onde:

- I é a corrente elétrica que flui através do material.
- B é o módulo do vetor campo magnético aplicado.
- q é a carga elementar (a carga do elétron).
- n é a densidade de portadores de carga majoritários no material (elétrons ou buracos).
- e_f é a espessura do filme.

Essa equação permite calcular a densidade de portadores de carga (n) e, por conseguinte, obter informações sobre a estrutura eletrônica do material.

O experimento foi realizado de maneira adaptada, utilizando uma bobina construída artesanalmente no laboratório do Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva. Para garantir um campo magnético uniforme no centro do aparelho, foram empregadas duas bobinas configuradas de maneira adequada. A geometria dessas bobinas segue o formato de um toróide, o que assegura a uniformidade do campo magnético gerado em seu interior. Dessa forma, foi possível obter uma distribuição controlada e homogênea do campo na região central.

Por convenção, adotou-se um método padronizado para nomear as amostras de acordo com as condições específicas de cada medida realizada. Por exemplo, a amostra *amostra_piranha-vidro-2l_13c_24vh_10v_0-5s* refere-se a uma amostra que foi limpa utilizando-se solução piranha em vidro, pertencente à segunda série de amostras (2l). Nesta medida, foi aplicada uma diferença de potencial entre os contatos 1 e 3 (13c), com o primeiro contato sendo o terminal positivo e o segundo o terminal negativo. O potencial Hall foi medido entre os contatos 2 e 4 (24vh), novamente com o primeiro contato positivo e o segundo negativo. Durante o experimento, foi aplicada uma tensão de 10 V (10v), com tempo entre cada coleta de dado de 0,5 segundos (0-5s, ou seja, 2 medidas por segundo).

Para medir a influência do campo magnético nas amostras, padronizou-se um intervalo de 10 segundos para alternar entre o campo ligado e desligado (iniciando a medição com o campo desligado). Esse tempo foi definido para garantir que a tensão e a corrente nas amostras estivessem estabilizadas antes de cada medição.

Para medir a intensidade e o sentido do campo magnético, foi utilizado um teslâmetro digital da marca PHYWE para determinar o módulo do campo magnético e o seu sentido gerado pelo eletroímã. Por exemplo, as medições utilizando o equipamento mostraram para uma corrente de 4 A, o módulo do campo magnético foi de 0,745 T.

2.4.4 Hot point probe

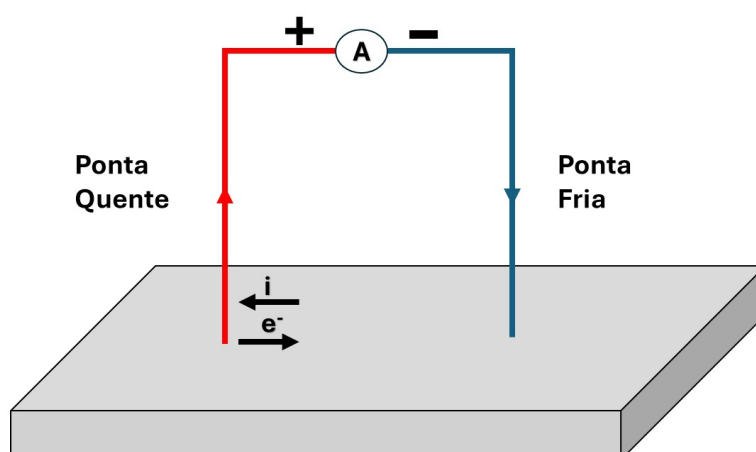
Para a preparação do circuito neste tipo de análise, dois contatos elétricos foram feitos em pontos separados da superfície da amostra semicondutora, geralmente localizados em extremidades opostas. Um dos contatos foi mantido em temperatura ambiente, enquanto o outro foi aquecido, configurando o "hot point", com o intuito de criar uma diferença de temperatura entre os dois pontos da amostra.

A aplicação de calor foi realizada utilizando uma fonte de aquecimento, como um pequeno aquecedor ou um soldador de ponta fina, direcionado a um dos contatos. Este processo gerou uma região de alta temperatura em um dos pontos da amostra, enquanto o outro ponto permaneceu a temperatura ambiente. Como resultado, um gradiente térmico foi estabelecido ao longo da amostra.

Devido a esse gradiente de temperatura, ocorre uma difusão dos portadores de carga no material semicondutor. No caso de um semicondutor do tipo n, os elétrons, que são os portadores majoritários, tendem a se mover da região mais quente para a mais fria. Esse movimento dos elétrons gera uma tensão, conhecida como tensão termoelétrica ou tensão Seebeck.

Durante a medição, com o calor sendo aplicado ao polo positivo do amperímetro, os elétrons se afastam do ponto quente (positivo) e migram em direção ao ponto frio (negativo). Esse deslocamento de elétrons gera um acúmulo de cargas negativas no polo negativo e, conseqüentemente, uma carga resultante positiva (buracos) no polo quente (Figura 10). No gráfico de corrente versus tempo, esse comportamento se manifesta como um pico positivo, uma vez que a corrente convencional é associada ao movimento de cargas positivas (buracos) no sentido oposto ao dos elétrons, refletindo a resposta do material à diferença de temperatura aplicada.

Figura 10 – Esquema das medições de *hot-point probe*. O gradiente de temperatura gerado entre a ponta quente e a ponta fria promove a movimentação de cargas no material, a qual é medida com o auxílio de um amperímetro (A).



3 Resultados e Discussões

3.1 Análise morfológica e estrutural do substrato

3.1.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Para analisar a rugosidade do substrato, foram realizadas medidas de AFM. Conforme apresentado na Figura 11 e na Tabela 4, é possível observar que a rugosidade do substrato de vidro é maior do que a da sílica, independentemente do método de limpeza utilizado. Nota-se também que o substrato de vidro limpo com o método piranha apresentou o maior valor de *rms* em relação aos demais. Isso indica que o ataque químico da solução piranha afeta a superfície, aumentando de forma mais notável a rugosidade do substrato. Essa questão será retomada na seção 3.3.1 para discutir o possível acúmulo de material causado por esse aumento da *rms*.

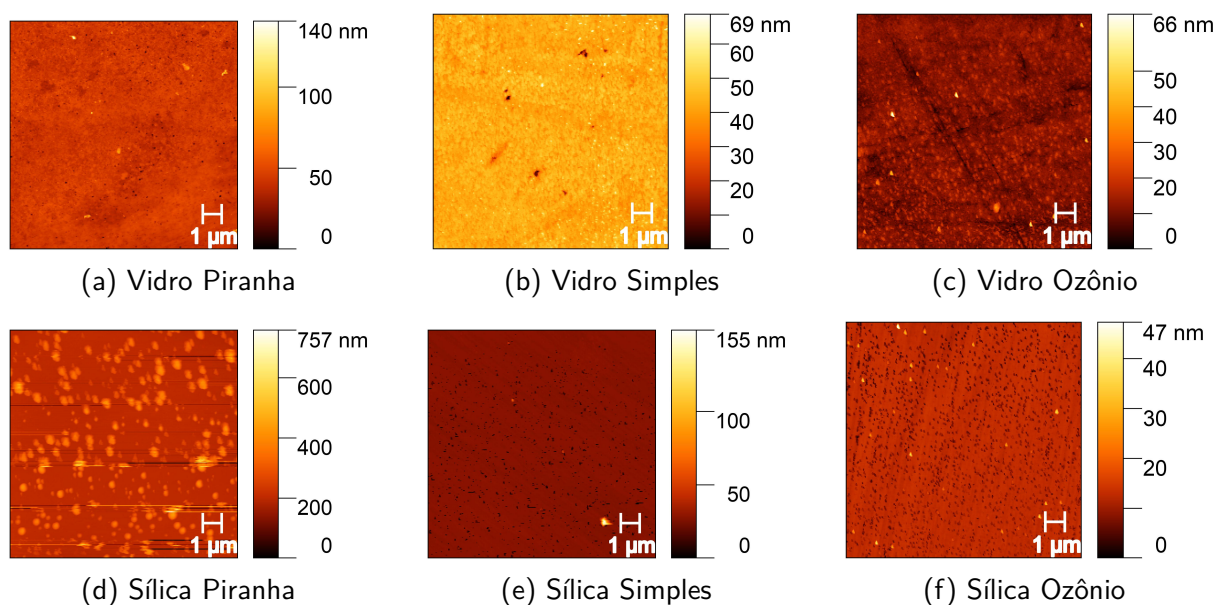
Para a análise da *rms* da sílica simples (Figura 11e), foi necessário aplicar uma correção na medição. Durante a análise, foi identificado um ponto altamente discrepante em uma das áreas, o que comprometeu a precisão da medida. Essa imprecisão ocorreu quando a ponteira do equipamento mediu regiões adjacentes a esse ponto, resultando em uma perda de definição e criando uma sombra. Essa sombra pode ser interpretada como um erro, pois impediu a obtenção de uma definição adequada para uma medição precisa nas proximidades desse ponto discrepante.

Conforme apresentado na Tabela 4, os dados do substrato de sílica simples incluem duas medições: uma sem a correção e outra após a correção ter sido aplicada. No caso da amostra de sílica tratada com solução piranha, a análise revelou um nível significativo de ruído, conforme explicado anteriormente. Devido a isso, os dados obtidos dessa amostra não podem ser considerados como valores reais ou representativos.

Tabela 4 – A rugosidade dos substratos foi analisada com base nos valores de *rms*. Para a amostra sílica simples, dois valores de *rms* foram apresentados: o primeiro refere-se à medida sem o processo de suavização, enquanto o segundo foi obtido após a suavização, devido à grande variação de altura durante a medição. Já para as amostras de sílica tratadas com solução piranha, os valores de *rms* não são representativos, também devido à grande variação de altura observada.

Substrato	Método de Limpeza	Rugosidade Média Quadrática (<i>rms</i>) (nm)
Vidro	Piranha	4,50
Vidro	Simples	3,20
Vidro	Ozônio	2,95
Sílica	Piranha	43,79
Sílica	Simples	3,58/1,72
Sílica	Ozônio	1,97

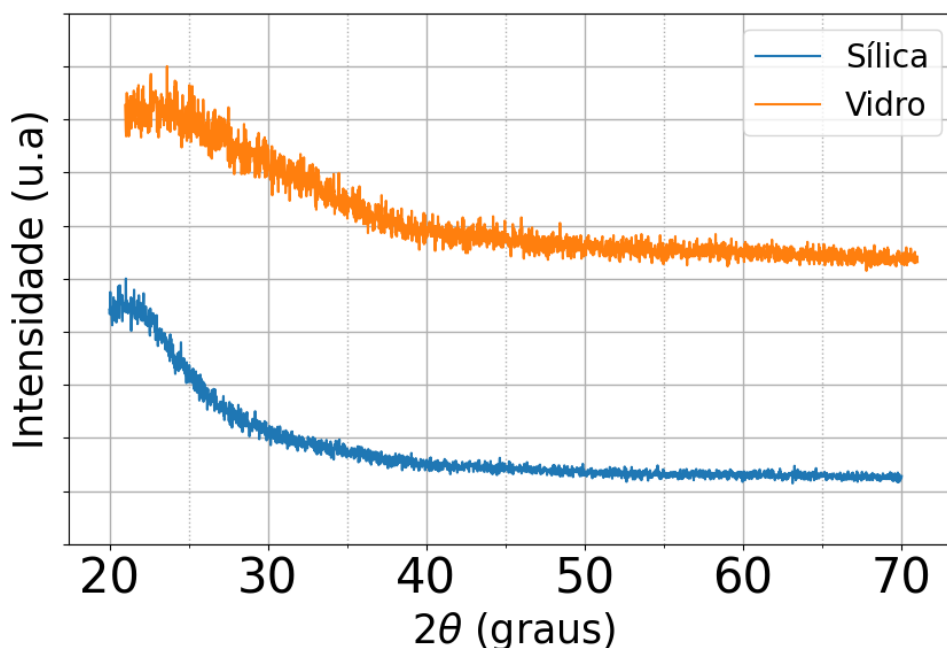
Figura 11 – Comparação das medidas AFM nos substratos



3.1.2 Difração de Raio - X

Para se extrair as propriedades estruturais dos filmes a partir das medidas de DRX, foi necessário remover os efeitos dos substratos, garantindo uma análise mais precisa dos difratogramas. Para isso, foram realizadas medidas de DRX nos substratos utilizados no trabalho, sílica e vidro soda-lime. Os difratogramas obtidos para esses substratos podem ser visualizados na Figura 12. A eliminação do efeito do substrato permitiu uma determinação mais precisa dos picos e, conseqüentemente, uma avaliação mais realista do tamanho médio dos cristalitos e da determinação do coeficiente de textura das amostras.

Figura 12 – Difratomogramas dos substratos utilizados para o trabalho.



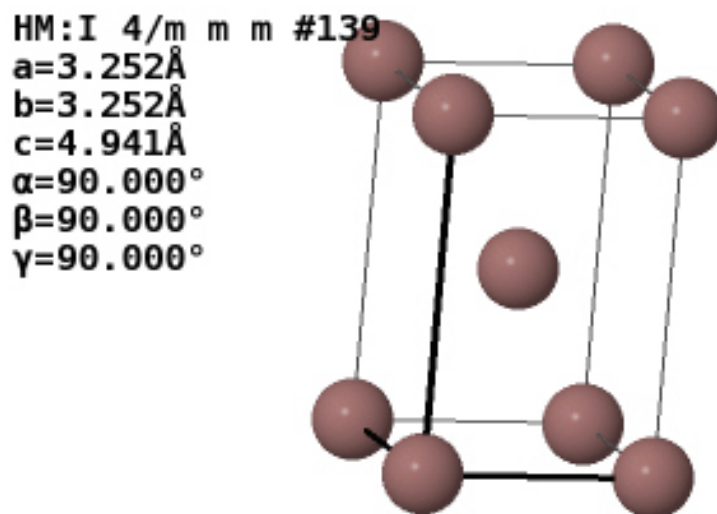
3.2 Amostras da série inicial

As amostras obtidas nesta etapa foram fundamentais para testar possíveis métodos e hipóteses. No entanto, nem todos os dados específicos estão registrados aqui, pois esses experimentos foram conduzidos com finalidade de conhecimento prévio e para estabelecer certos parâmetros iniciais. Exemplos de parâmetros determinados nessa fase do projeto incluem o tempo e a temperatura de tratamento térmico adequados para obtenção de filmes de óxido de índio.

Para identificar o tipo de estrutura cristalina e o material formado, foi utilizada uma ficha cristalográfica obtida no software *Match*, juntamente com o site do *Inorganic Crystal Structure Database* (ICSD) (FIZ Karlsruhe - ICSD, 2024), de onde foi possível extrair as fichas correspondentes. Para o estudo da formação do índio na forma cristalina, utilizou-se a ficha PDF 01-090-7269, que apresentou a melhor correspondência com os dados experimentais obtidos.

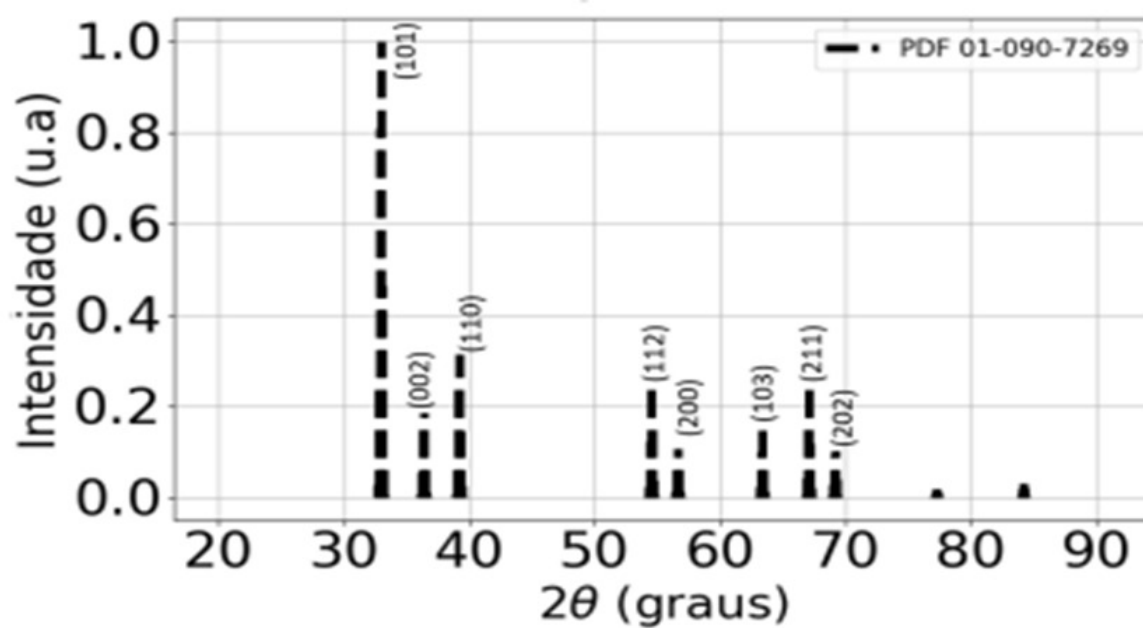
A estrutura cristalina formada corresponde a uma rede tetragonal de corpo centrado, com parâmetros de rede: $a = 3.2521 \text{ \AA}$, $b = 3.2521 \text{ \AA}$, e $c = 4.9414 \text{ \AA}$, conforme apresentado na Figura 13. A Figura 14 exibe o difratograma da ficha cristalográfica, juntamente com os planos cristalográficos obtidos.

Figura 13 – Cella unitária do índio. Referência utilizada PDF 01-090-7269.



Fonte: Jsmol.

Figura 14 – Difratograma de Raio-X do índio. Referência utilizada PDF 01-090-7269.

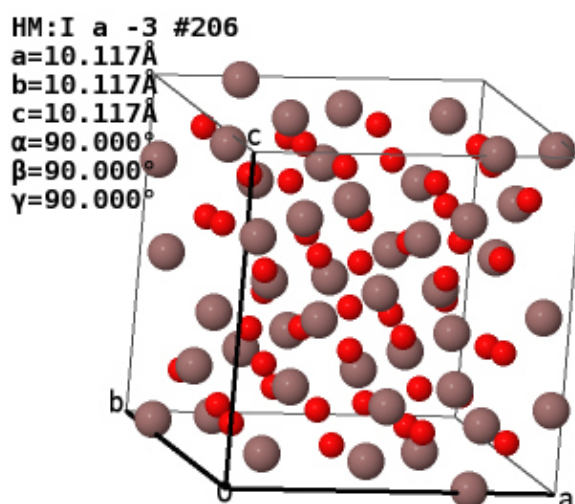


Fonte: ICSD.

Já para o estudo da formação do In_2O_3 , a ficha utilizada foi a PDF 01-071-2194, que apresentou a melhor correspondência com os dados experimentais obtidos. Os dados indicaram

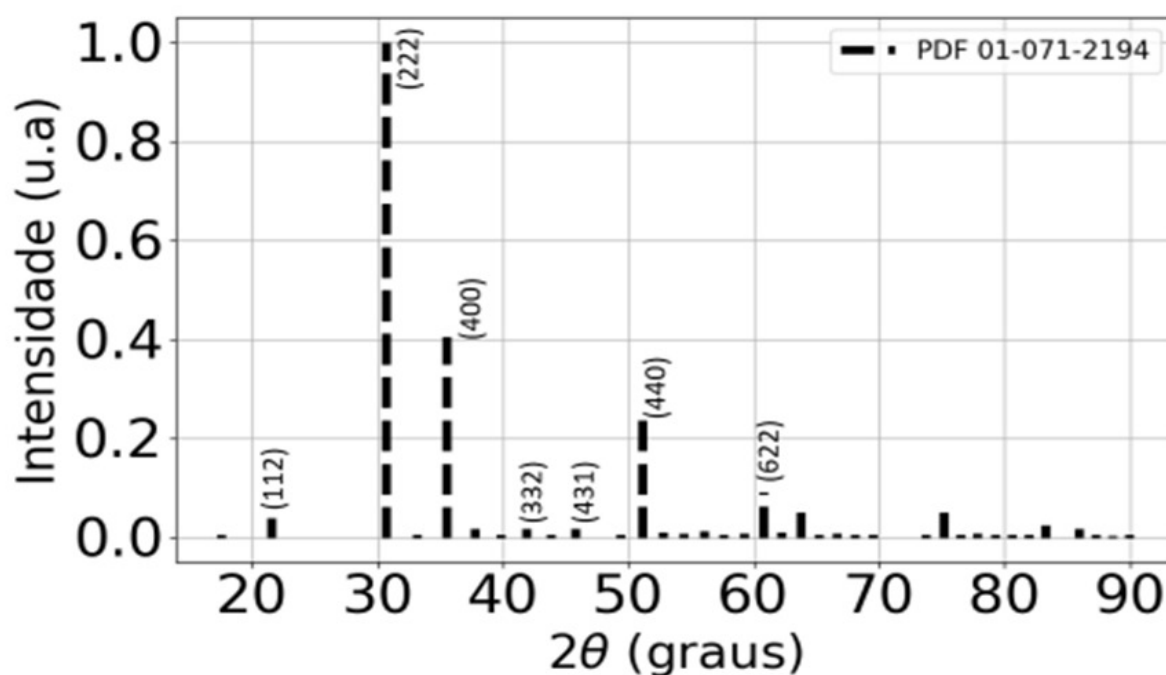
que a estrutura cristalina é cúbica de corpo centrado, com parâmetro de rede de 10,117 Å (Figura 15). A cela unitária é composta por 80 átomos (32 átomos de índio e 48 átomos de oxigênio). O difratograma da ficha, com os planos cristalográficos correspondentes, é mostrado na Figura 16.

Figura 15 – Cella unitária do índio. Referência utilizada PDF 01-071-2194.



Fonte: Jsmol.

Figura 16 – Difratograma de Raio-X do óxido de índio. Referência utilizada PDF 01-071-2194.



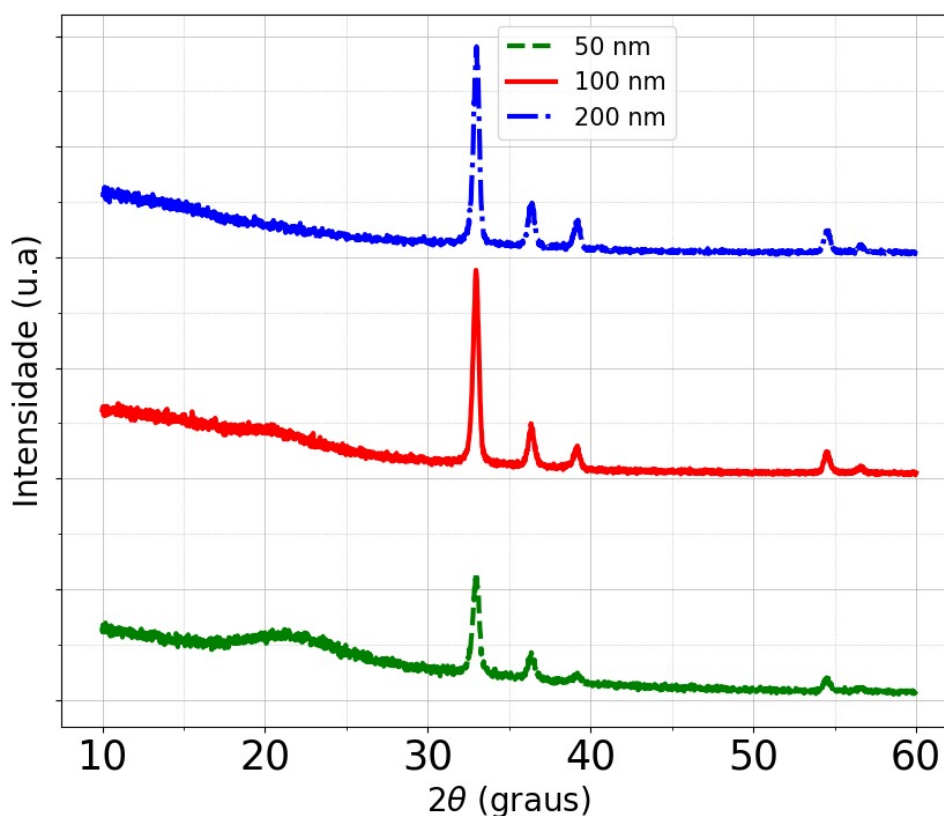
Fonte: ICSD.

Para o estudo, foram utilizadas 12 amostras (6 em sílica e 6 em vidro soda-lime), conforme apresentado na Tabela 5. Medidas de DRX foram realizadas nas amostras, onde foi constatada a formação de uma estrutura cristalina, conforme a ficha PDF 01-090-7269. De acordo com a Figura 17, nota-se que, nas amostras com espessuras de 50 a 100 nm, aparece um pico referente ao substrato que não está presente na amostra de 200 nm (Por volta de 21° , conforme observado na Figura 12, onde são apresentados os difratogramas de DRX dos substratos.). Outro fato a se observar é que as amostras com espessuras de 100 e 200 nm possuem intensidades muito próximas, o que pode ser interpretado como um certo limiar na intensidade. Esse fenômeno ocorre porque a espessura do material é suficiente para que o feixe de raios-X penetre de maneira menos intensa no substrato, difratando somente no filme de índio.

Tabela 5 – Amostras Série Inicial.

Número de amostras	Substrato	Espessura (nm)
2	Vidro	50
2	Vidro	100
2	Vidro	200
2	Sílica	50
2	Sílica	100
2	Sílica	200

Figura 17 – Comparação filmes de In depositados sobre sílica série inicial.

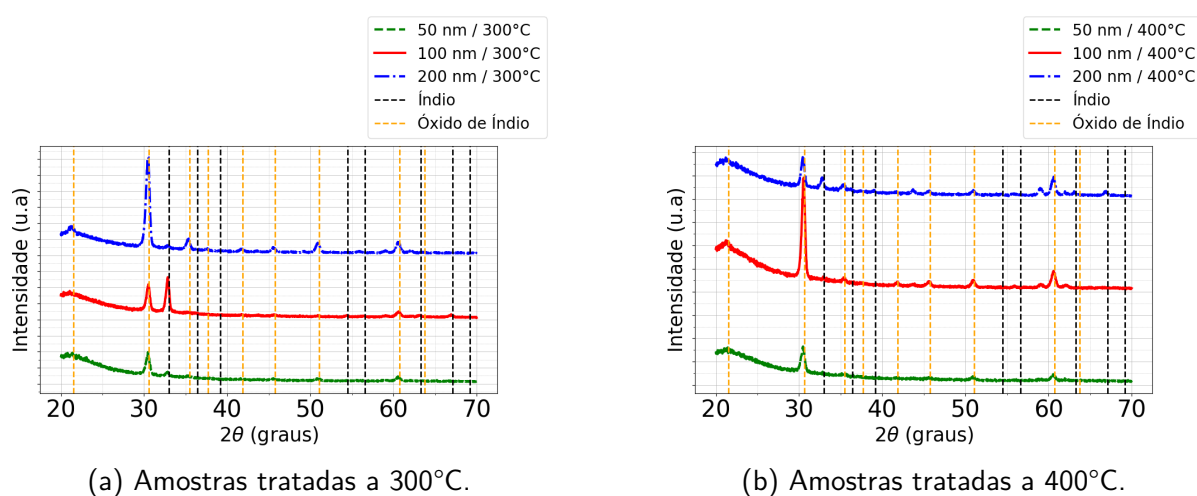


Para obtenção dos filmes de In_2O_3 na forma cristalina partindo de In, foi considerado alguns trabalhos da literatura para servir como base (SUDHA; SHARMA; MAITY, 2015; GIRTAN; RUSU; RUSU, 2000). Medidas de DRX foram realizadas para determinar quais amostras apresentaram oxidação e formação de uma estrutura cristalina correspondente ao óxido. Conforme apresentado na Figura 18, é possível observar que as amostras com espessura de 100 nm apresentaram melhores resultados para a formação de uma estrutura cristalina de óxido de índio, considerando os picos referentes a esse composto e suas respectivas intensidades.

As amostras com espessura de 200 nm mostraram uma estrutura híbrida, contendo tanto fases de índio cristalino quanto de óxido de índio cristalino. Isso pode ser explicado pela maior espessura, que dificulta a difusão de átomos de oxigênio no *bulk* do material, impossibilitando uma oxidação completa e a formação de óxido de índio nas camadas mais internas.

Por outro lado, as amostras com 50 nm de espessura apresentaram baixa intensidade nos picos de difração. Este resultado pode ser atribuído à pequena quantidade de material disponível para difratar o raio-X, o que resulta em picos de menor intensidade.

Figura 18 – DRX de filmes oxidados a partir de camadas de In com diferentes espessuras e temperaturas diferentes de tratamento térmico.



Para a determinação de propriedades ópticas, os filmes foram depositados sobre substratos de sílica e, após serem oxidados, foram realizadas medidas de espectroscopia UV-Vis, o que possibilitou a determinação do *bandgap* óptico das amostras por meio do gráfico de Tauc. As espessuras dos filmes analisados foram de 50 nm, 100 nm e 200 nm, e as temperaturas de tratamento térmico aplicadas foram de 300°C e 400°C. As medidas de transmitância das amostras, obtidas por espectroscopia UV-Vis, estão apresentadas na Figura 19.

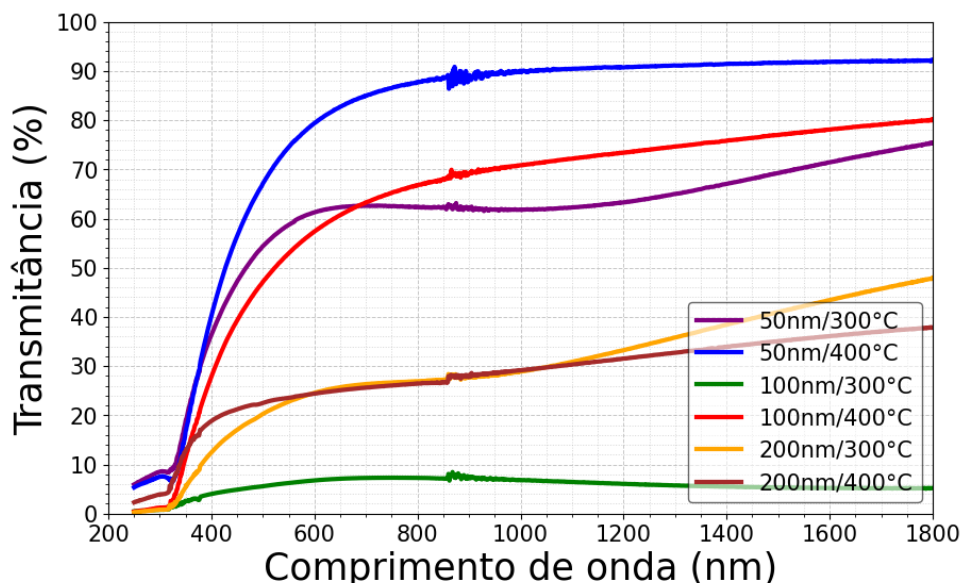
Nota-se, na Figura 19, que as curvas correspondentes aos filmes de 200 nm, tratados termicamente a 300°C e 400°C, apresentam baixa transmitância na região do visível (cerca de 30%). De modo geral, à medida que a espessura dos filmes diminui, observa-se um crescimento

da transmitância, sugerindo um possível processo de oxidação mais completa do filme. Por outro lado, as curvas dos filmes de 50 nm e 100 nm exibem um comportamento anômalo. Como o tratamento térmico desses filmes foi realizado simultaneamente, é possível que erros experimentais, como falhas na manutenção da temperatura do forno ou na permanência na temperatura desejada, tenham influenciado os resultados. Por exemplo, o filme de 100 nm tratado a 300°C apresenta transmitância menor do que os filmes de 200 nm tratados a 300°C e 400°C. De maneira semelhante, o filme de 50 nm tratado a 300°C também mostra uma inconsistência ao ser comparado com o filme de 100 nm tratado a 400°C. Esses desvios indicam que fatores de erros experimentais, como variações no tratamento térmico, podem ter impactado os resultados obtidos.

De acordo com a teoria de Drude, os elétrons livres nos metais podem entrar em ressonância com a luz incidente, absorvendo e reemitindo a radiação. Esse processo é responsável pela opacidade dos metais, pois a absorção e reflexão da luz impedem sua passagem através do material (KITTEL, 2000). A alta densidade de elétrons livres e sua mobilidade contribuem para essa característica, tornando os metais altamente reflexivos e opacos. Em materiais semicondutores, como o In_2O_3 , onde há uma alta concentração de átomos metálicos que não formam ligações, essa característica se torna dominante. Nesse caso, a presença de elétrons livres gerados pela estrutura metálica do In_2O_3 favorece a absorção e reflexão da luz, conferindo ao material propriedades ópticas semelhantes às dos metais, como a opacidade em determinadas faixas de energia. Esse comportamento é claramente observado na Figura 19, onde, para espessuras menores (50 e 100 nm), o material apresenta alta transmitância, enquanto para espessuras maiores (200 nm), a transmitância diminui consideravelmente. Esse fenômeno está diretamente relacionado ao processo de oxidação dos filmes, que altera a densidade de elétrons livres e, conseqüentemente, as propriedades ópticas do material.

Uma característica notável da Figura 19 é que, embora os valores relativos de transmitância apresentem variações, as posições da borda fundamental de absorção permanecem em valores muito próximos. Isso ocorre porque a borda de absorção é uma propriedade intrínseca de cada material, relacionada à sua estrutura eletrônica e à energia da banda proibida (*bandgap*). Por outro lado, os valores de transmitância dependem do coeficiente de extinção óptica (k) e da espessura do filme, já que ambos influenciam diretamente a intensidade da luz transmitida. A espessura do filme, por sua vez, atenua a transmitância, pois filmes mais espessos aumentam o caminho óptico, resultando em maior absorção ou espalhamento da luz.

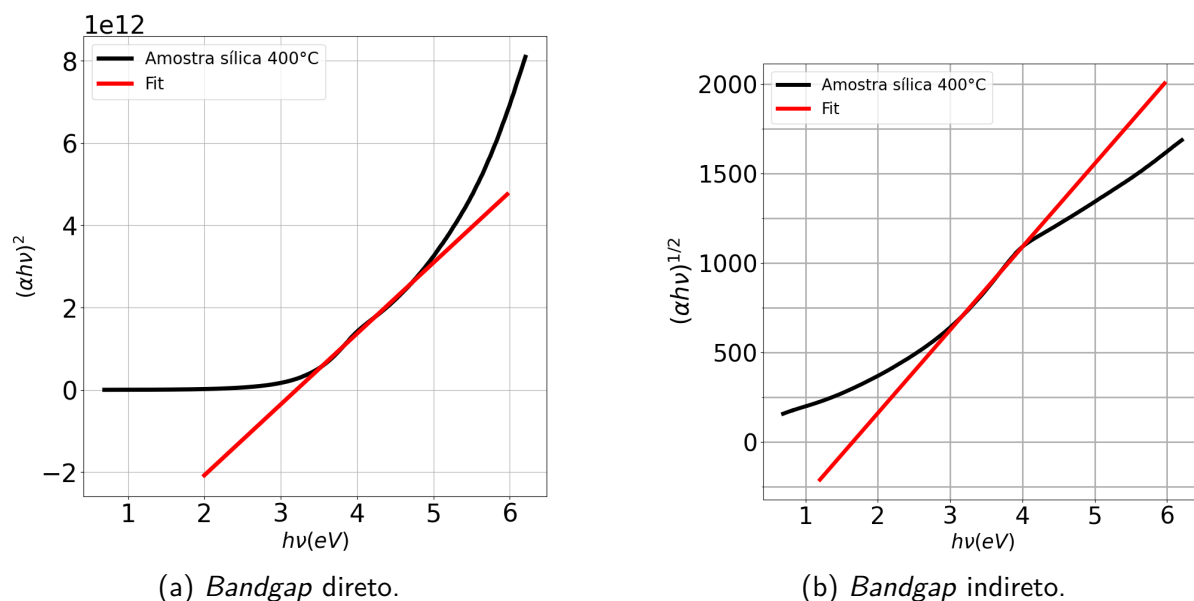
Figura 19 – Medida de espectroscopia UV-Vis-IR próximo, em diferentes espessuras e tratamentos térmicos nas amostras de óxido de índio depositados sobre sílica.



A otimização dos parâmetros de deposição, tais como a espessura e a temperatura de tratamento térmico, foi realizada com base na análise combinada dos resultados obtidos por DRX e transmitância. Ou seja, o critério utilizado para a seleção das amostras incluiu a eficiência da oxidação do metal para óxido de índio, bem como a transparência dos filmes na região do visível (400 a 700 nm). Considerando esses critérios, as amostras que apresentaram os melhores resultados foram as de 100 nm, tratadas a 400°C, exibindo uma transmitância em torno de 65%.

Para estimar o *bandgap* (B_g) do óxido de índio, foi realizado o *plot* de Tauc a partir da equação 12. A análise foi conduzida considerando tanto uma transição direta (Figura 20a) quanto uma transição indireta (Figura 20b). Isso se deve ao fato de que a literatura reporta a possibilidade de ambos os tipos de transições, e os valores obtidos neste trabalho estão próximos dos valores encontrados na literatura. Considerando uma transição indireta, a literatura reporta valores próximos de 1,2 eV (ERHART et al., 2007; KARAZHANOV et al., 2007), enquanto no presente trabalho foi obtido o valor de 1,65 eV. Já para uma transição direta, a literatura indica um valor de 3,6 eV (DASARI et al., 2021), enquanto o valor obtido no trabalho foi de 3,2 eV. Medidas complementares, como fotoluminescência, serão necessárias para estudar a natureza da transição eletrônica das amostras. Ao considerar os dados apresentados na Seção 3.4.2.2, observa-se que a análise das características elétricas sob excitação com laser de energia em torno de 3,82 eV sugere que a transição óptica é direta. Essa conclusão se baseia no fato de que, ao utilizar esse laser, há um aumento significativo na corrente, indicando uma forte interação entre a excitação óptica e a resposta eletrônica do material.

Figura 20 – Estimativa do *bandgap* óptico B_g da amostra de 100 nm /400°C, usando o método de Tauc.



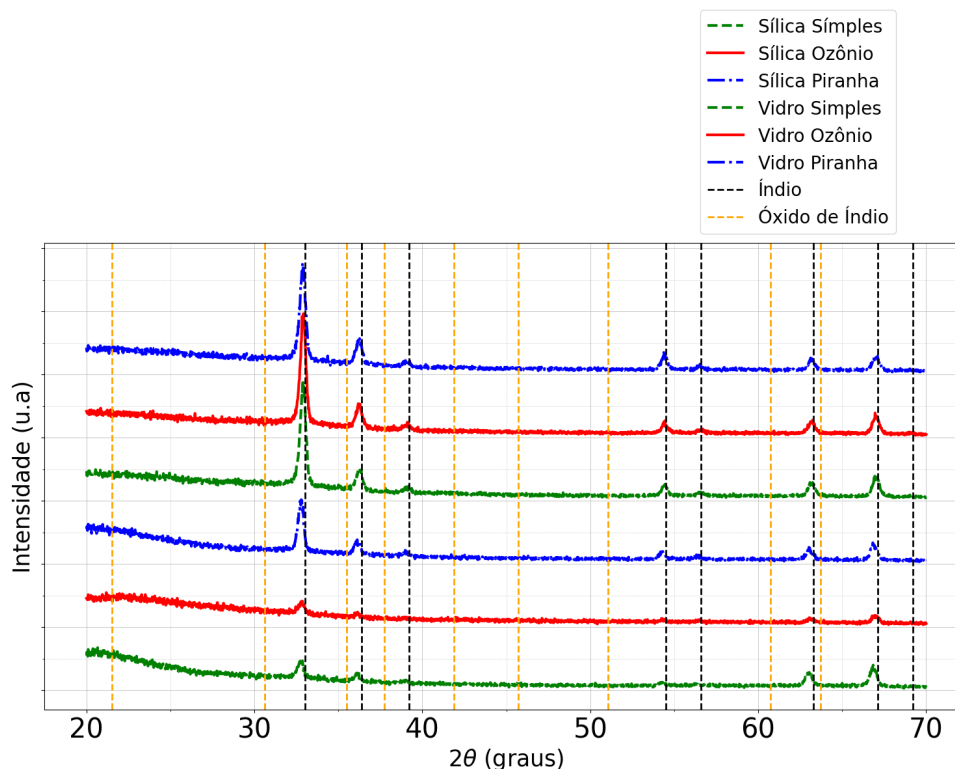
3.3 Série 1

3.3.1 Filmes de Índio

Para as amostras da série 1 foram utilizados os parâmetros que levaram a melhores resultados na série inicial. O principal resultado considerado foi a cristalinidade (tanto do In, tanto como do óxido In_2O_3).

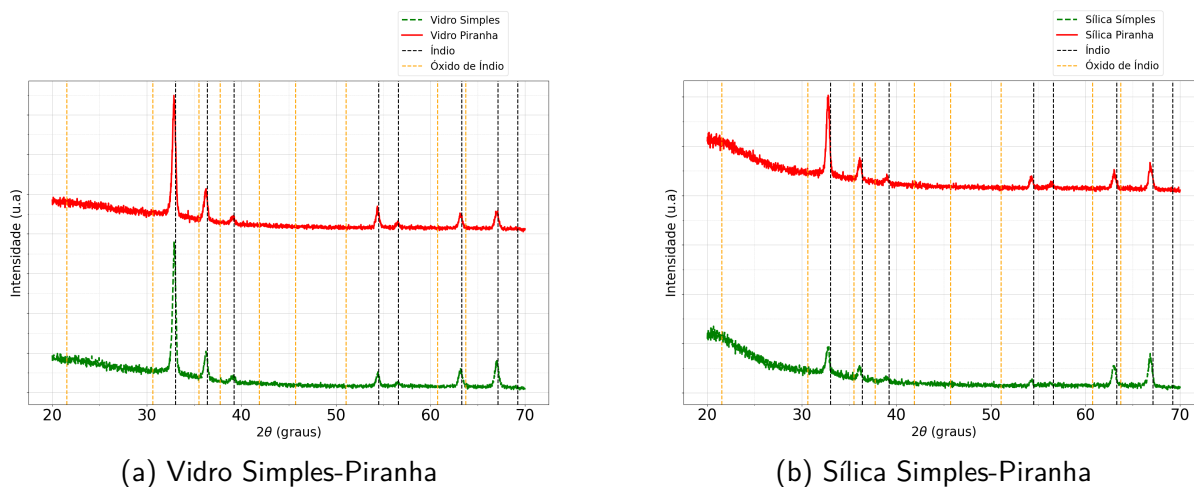
Conforme apresentado na Figura 21, é possível observar a formação de uma estrutura cristalina que está em concordância com o difratograma apresentado na Figura 14. É importante notar que, sem o tratamento térmico, não ocorre a oxidação do material de forma significativa, o que impede o aparecimento de uma fase de In_2O_3 no difratograma. Além disso, os filmes depositados sobre vidro apresentam as maiores intensidades dos picos. Isso pode ser interpretado de duas maneiras: uma hipótese é que o maior acúmulo de material sobre o vidro resulta em maior difração e, conseqüentemente, maior intensidade dos picos; outra hipótese é que a cristalização é mais eficiente nesse substrato. Essas características podem ser analisadas em detalhe na Figura 21, que mostra o difratograma das amostras.

Figura 21 – Resultados de Difração de raios-X, comparando os diferentes filmes de In.



Na Figura 22, é apresentada uma comparação entre os filmes depositados sobre vidro e sobre sílica. Observa-se, na Figura 22a, que as intensidades das amostras depositadas sobre vidro são relativamente semelhantes. No entanto, o efeito do método de limpeza torna-se mais evidente ao analisar a Figura 22b, onde o impacto é claramente destacado. Nessa figura, a intensidade para a amostra limpa utilizando solução piranha é significativamente maior do que a amostra limpa pelo método simples.

Figura 22 – Comparação vidro e sílica utilizando os métodos simples e piranha.

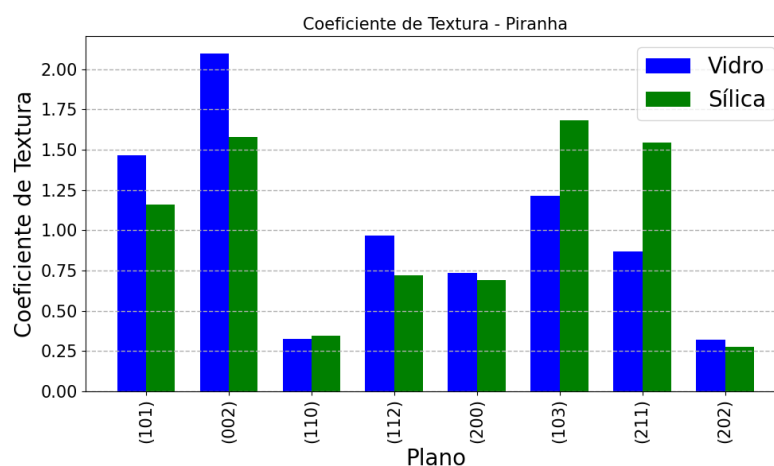


Para os filmes depositados em sílica, é interessante observar que, embora apresentem

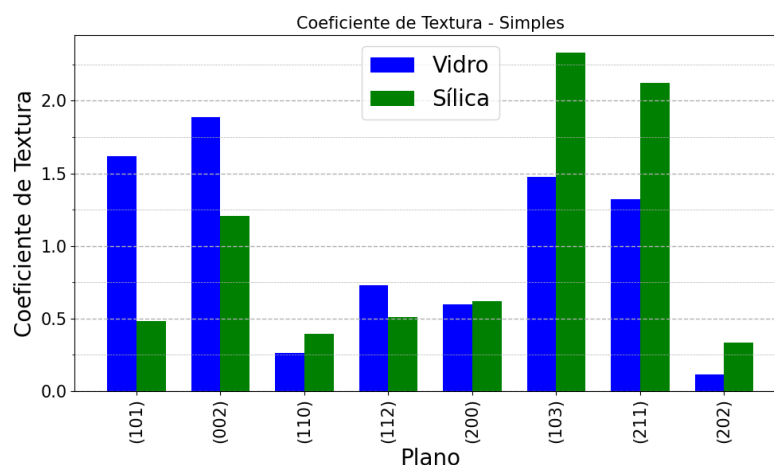
menor intensidade nos picos quando comparados aos demais filmes, ao analisar o pico de maior intensidade do material em relação aos outros, nota-se uma semelhança na intensidade geral dos picos. Isso pode ser um indicativo qualitativo de que há crescimento preferencial (textura) nos filmes depositados sobre sílica, quando comparados com a ficha padrão.

Para analisar o possível aparecimento de uma textura nos filmes, foi realizado uma análise individual em cada um dos difratogramas, evidenciando-se que, para os filmes de In depositados sobre sílica, há um crescimento preferencial majoritário na direção (103) para todos os filmes depositados nesse tipo de substrato. Essa textura é mais evidente nos filmes utilizando o método simples (Figura 23b). Embora menos pronunciado, esse comportamento também se repete no substrato de vidro limpo somente com o método simples, onde observa-se uma diminuição na intensidade da textura dos outros picos do coeficiente de textura, como, por exemplo, na direção (002). Para uma análise mais precisa, foi utilizado o coeficiente de textura (CT) (Tabela B3).

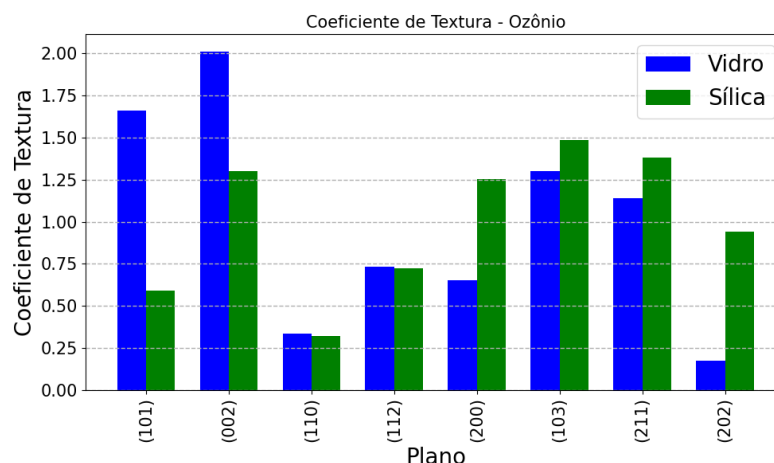
Figura 23 – Comparação do coeficiente de textura para diferentes métodos de limpeza (série 1 - Índio).



(a) Piranha.



(b) Simples.



(c) Ozônio.

No caso do substrato de vidro, observa-se que a direção preferencial de crescimento ocorre majoritariamente no plano (002). Para os métodos de limpeza com piranha e ozônio, o coeficiente de textura atinge valores superiores a 2 no plano (002). Em contrapartida, para o substrato de sílica, o maior coeficiente de textura ocorre no plano (103), exceto para o método de limpeza com ozônio, onde o plano (002) apresenta o maior coeficiente. Esses dados podem ser analisados na Tabela 6.

Tabela 6 – Tabelas de textura da série 1 dos filmes de índio. Planos onde os filmes possuem maior coeficiente de textura.

(a) Vidro

Substrato	Limpeza	Plano	CT
Vidro	Piranha	(002)	2,10
	Simples	(002)	1,89
	Ozônio	(002)	2,01

(b) Sílica

Substrato	Limpeza	Plano	CT
Sílica	Piranha	(103)	1,68
	Simples	(103)	2,33
	Ozônio	(002)	1,48

Outro aspecto relevante é o aparecimento de coeficientes de textura menores que 1 em algumas direções de planos, indicando menor predominância dessas orientações cristalinas.

Um coeficiente de textura igual a 1 indica que a orientação dos grãos segue uma distribuição aleatória em relação à direção cristalográfica analisada. Nesse caso, não há uma orientação preferencial dos grãos nessa direção, e o material se comporta como se os grãos estivessem distribuídos de forma uniforme e isotrópica. Por outro lado, um coeficiente de textura maior que 1 indica que há um favorecimento da orientação cristalográfica naquela direção específica. Isso significa que os grãos do material estão orientados de forma preferencial ao longo dessa direção, refletindo uma textura desenvolvida no material. Para os planos em que o coeficiente de textura é menor que 1, isso sugere que essa direção está menos presente do que o esperado para uma distribuição aleatória. Ou seja, os grãos são menos favorecidos em seguir essa orientação específica, indicando uma menor densidade de grãos alinhados nessa direção em comparação com uma distribuição aleatória (PADILHA; JUNIOR, 2005).

Medidas de AFM foram realizadas nas amostras de In, conforme apresentado na Figura 24. Assim, como discutido na seção 3.1.1, foram realizadas medidas topográficas e extraídos dados da rugosidade média quadrática (rms) das amostras de índio. Conforme apresentado na Tabela 7, observa-se que os valores de rms são próximos entre si. Isso pode ser explicado pelo fato de que, após o recobrimento das camadas mais internas, as próximas camadas passam a depender menos do substrato e mais da camada anterior de filme. Um esquema do crescimento do filme é elucidado na Figura 25.

Figura 24 – Comparação de medidas de AFM dos filmes de In da série 1.

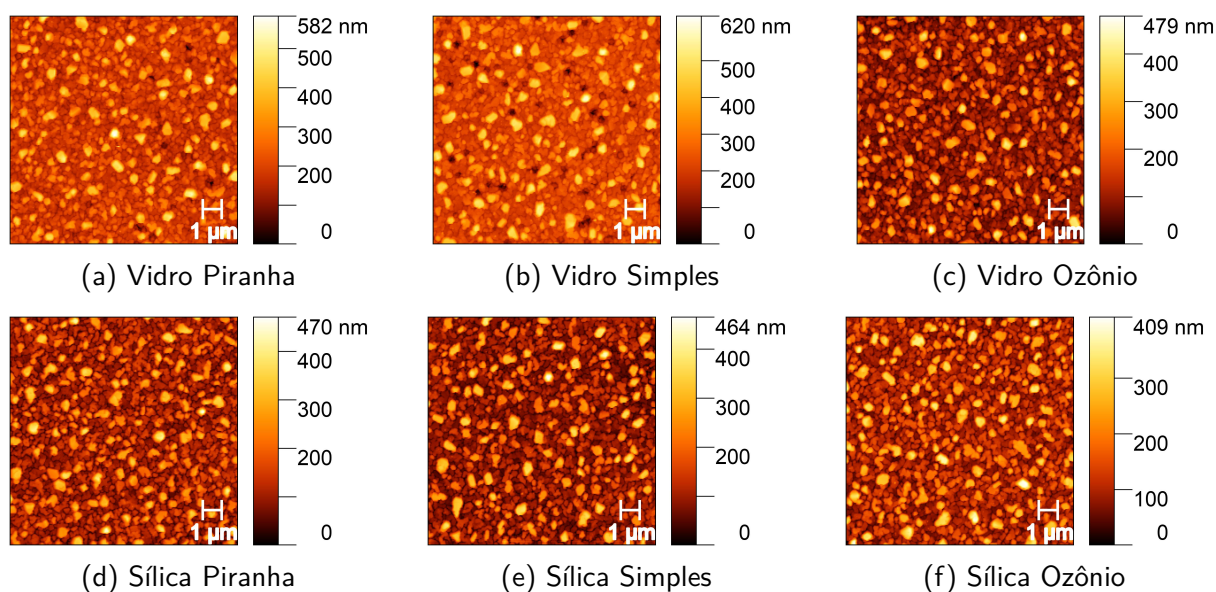
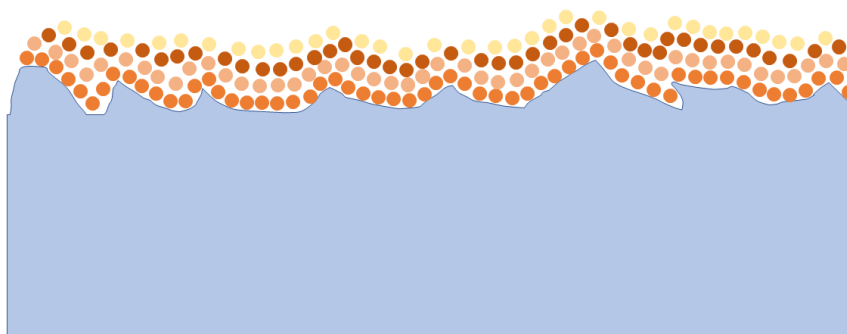


Figura 25 – Diagrama que exemplifica o processo de crescimento do filme na evaporação resistiva. As diferentes camadas foram depositadas com cores distintas para criar um contraste visual que permitisse observar claramente o crescimento de cada nova camada. Apesar da variação de cores, todas as camadas são compostas do mesmo material, In.



Embora seja apenas uma representação e o crescimento não seja epitaxial, a Figura 25 exemplifica a suavização da rugosidade do substrato à medida que a espessura do filme aumenta. Essa hipótese está em concordância com os dados apresentados de DRX dos filmes de índio, pois filmes depositados em substratos com maior rugosidade teriam uma área superficial com mais sítios para o material ser depositado.

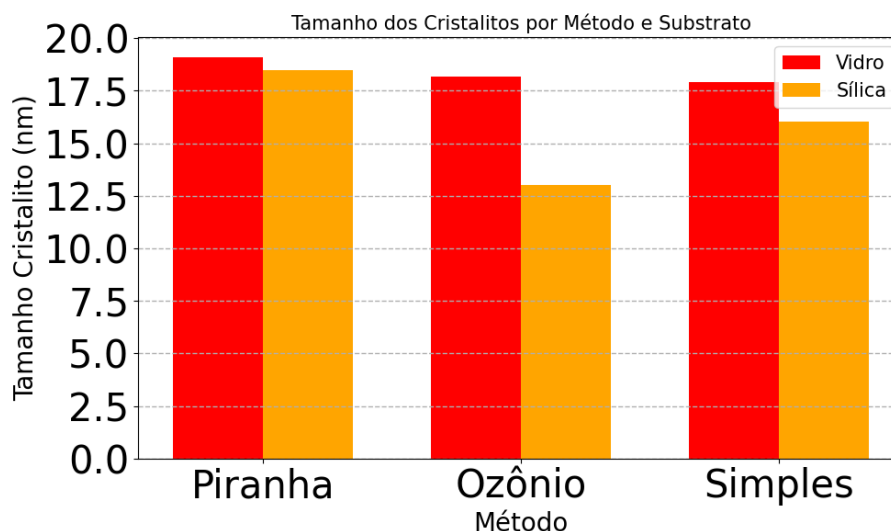
Esse fato está em concordância com os resultados obtidos em relação ao coeficiente de textura. As imperfeições presentes nos substratos atuam como zonas que favorecem o crescimento (nucleação) dos grãos em determinadas direções cristalográficas, explicando as diferenças observadas entre os diferentes substratos. Essas imperfeições, por sua vez, não são parâmetros simples de se reproduzir, pois dependem de fatores locais e específicos de cada superfície. Essa discussão é retomada na seção 3.4.1.

Tabela 7 – Rugosidade dos filmes de índio série 1.

Substrato	Método de Limpeza	Rugosidade Média Quadrática (rms) (nm)
Vidro	Piranha	69,83
Vidro	Simples	75,41
Vidro	Ozônio	67,57
Sílica	Piranha	67,68
Sílica	Simples	71,53
Sílica	Ozônio	65,21

Também foi calculado o tamanho médio dos cristalitos para as amostras. Conforme apresentado na Figura 26, observa-se que as amostras depositadas sobre vidro apresentam um tamanho médio dos cristalitos maior quando comparado às amostras depositadas sobre sílica. Esse fato pode estar relacionado à maior rugosidade do vidro, que influencia o processo de nucleação do filme, resultando em grãos maiores.

Figura 26 – Tamanho cristalito - Índio - Série 1.



Outra hipótese para o comportamento observado pode estar relacionada ao modelo de crescimento dos filmes conhecido como modelo de Stranski-Krastanov (SMITH, 1995). Nesse modelo, o crescimento inicial ocorre em camadas bidimensionais e, após atingir uma espessura crítica, a formação de ilhas tridimensionais se inicia. Esse comportamento pode ser visualizado na imagem de AFM apresentada na Figura 24, que corrobora com os dados apresentados e discutidos até aqui.

3.4 Série 2

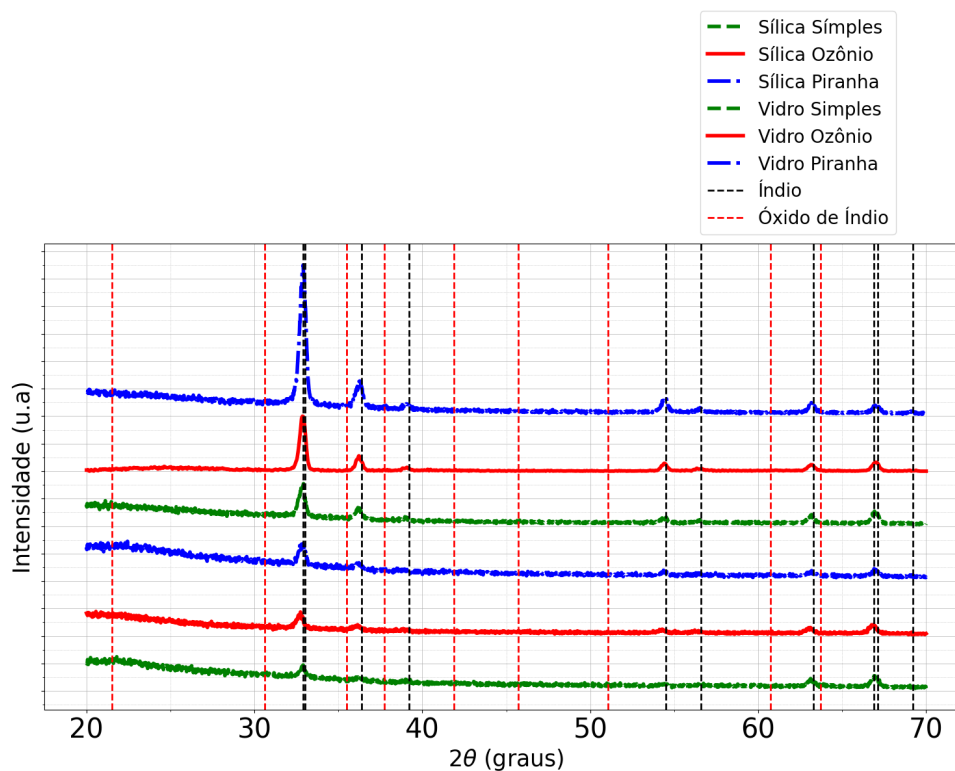
3.4.1 Filmes de Índio

3.4.1.1 Caracterização Estrutural

Foram realizadas medidas de difração de raios X (DRX) com o objetivo de investigar a formação de uma estrutura cristalina no filme de índio. Esses resultados estão apresentados na Figura 27. O principal objetivo da série 2 foi garantir a reprodutibilidade dos dados obtidos na série 1, além de estudar o processo de oxidação do filme, utilizando os parâmetros que melhor se ajustaram aos objetivos propostos, conforme discutido anteriormente para a série inicial (seção 3.2).

Assim, como analisado na seção 3.3.1, observa-se na Figura 27 a formação de uma estrutura cristalina consistente com os resultados apresentados na Figura 14. Nota-se, ainda, a semelhança entre os dados obtidos na série 1 e os resultados da presente seção, reforçando a reprodutibilidade do processo.

Figura 27 – Comparação entre filmes de In depositados em diferentes substratos e diferentes processos de limpeza.



Medidas de AFM foram realizadas na série 2 para estudar a morfologia das amostras. Conforme pode ser observado nas figuras 28 e 29, existe uma semelhança com os dados obtidos na série 1 (seção 3.3.1).

Figura 28 – Comparação entre medidas de AFM dos filmes da série 2. Filmes depositados sobre vidro.

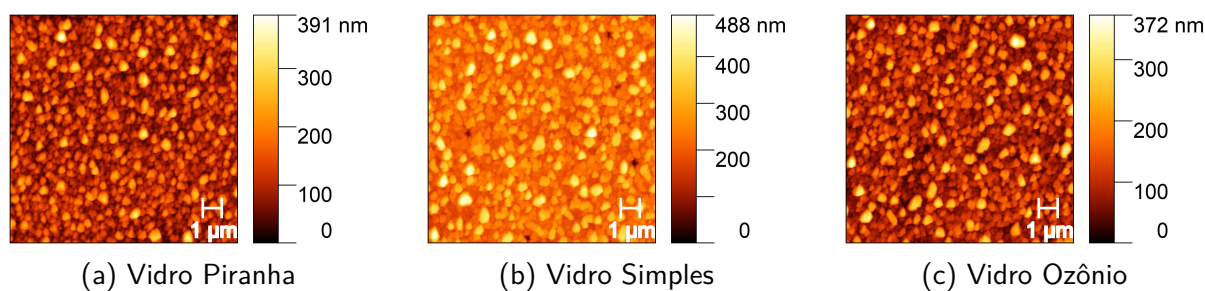
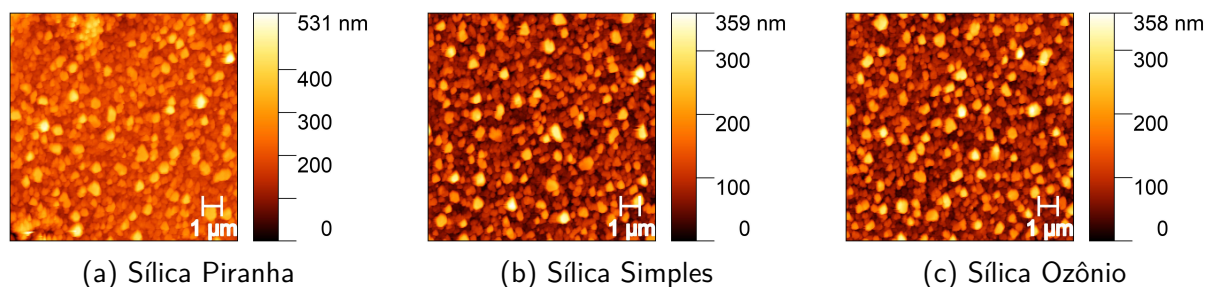


Figura 29 – Comparação entre medidas de AFM dos filmes da série 2. Filmes depositados sobre sílica.



A partir das imagens de AFM, foi possível obter os valores de *rms* das amostras, apresentados na Tabela 8. Embora os resultados obtidos sejam menores do que os da série de amostras anterior, observa-se que o comportamento é bastante semelhante, uma vez que os valores estão na mesma ordem de grandeza.

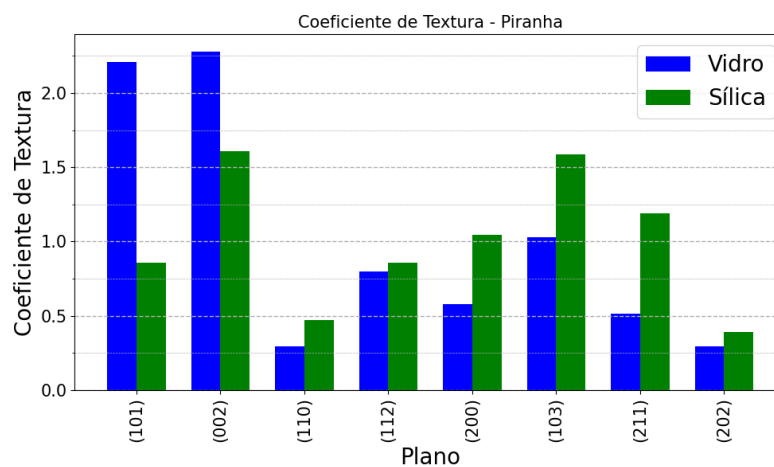
Tabela 8 – Rugosidade dos filmes de índio série 2.

Substrato	Método de Limpeza	Rugosidade Média Quadrática (<i>rms</i>) (nm)
Vidro	Piranha	50,41
Vidro	Simples	57,62
Vidro	Ozônio	53,34
Sílica	Piranha	61,49
Sílica	Simples	54,67
Sílica	Ozônio	58,37

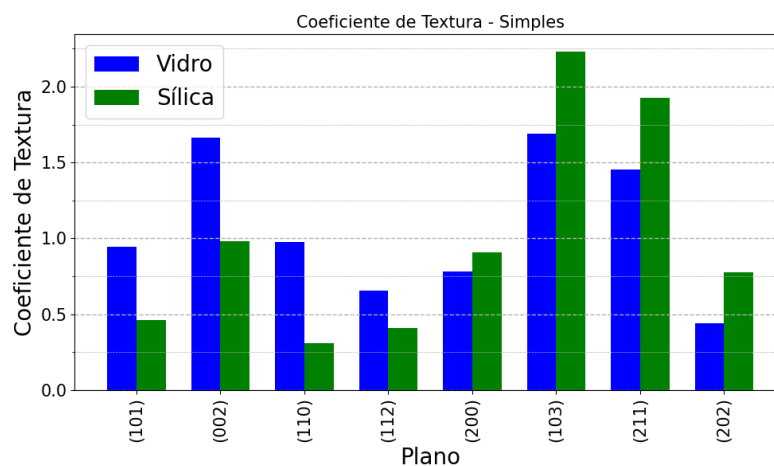
Para determinar a orientação preferencial de crescimento dos filmes, foi avaliado o coeficiente de textura, permitindo comparar as amostras da série 2 com dados das séries anteriores. Os resultados, apresentados na Figura 30, indicam que, para os filmes depositados em vidro, o crescimento segue o plano (002), uma tendência que se mantém. Já para o método de limpeza simples, a textura preferencial é o plano (103).

Para filmes depositados em substrato de sílica, observou-se que a orientação preferencial do plano (103) se mantém, exceto quando a limpeza foi feita com solução piranha, onde o plano (002) predominou. Similarmente, no tratamento com ozônio, o plano (103) foi observado na série 2, enquanto na série 1, o (002) era predominante.

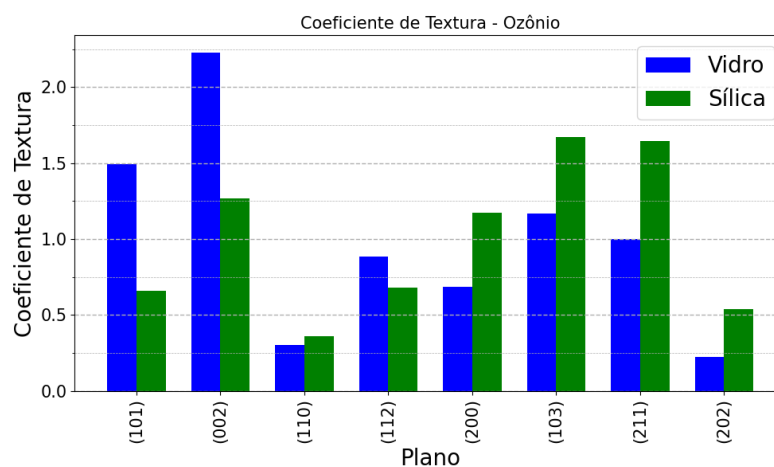
Figura 30 – Comparação do coeficiente de textura para diferentes métodos de limpeza do In - Série 2.



(a) Piranha.



(b) Simples.



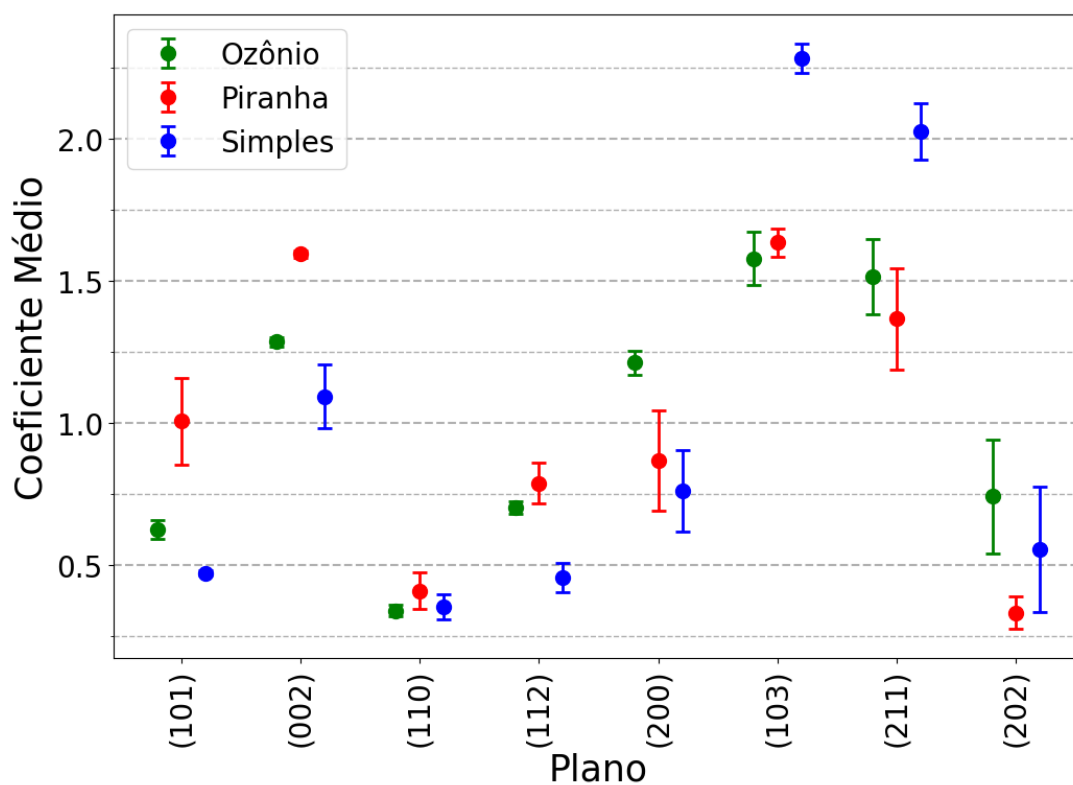
(c) Ozônio.

Tabela 9 – Textura da série 2 dos filmes de índio, avaliada nos planos onde os filmes possuem maior coeficiente de textura.

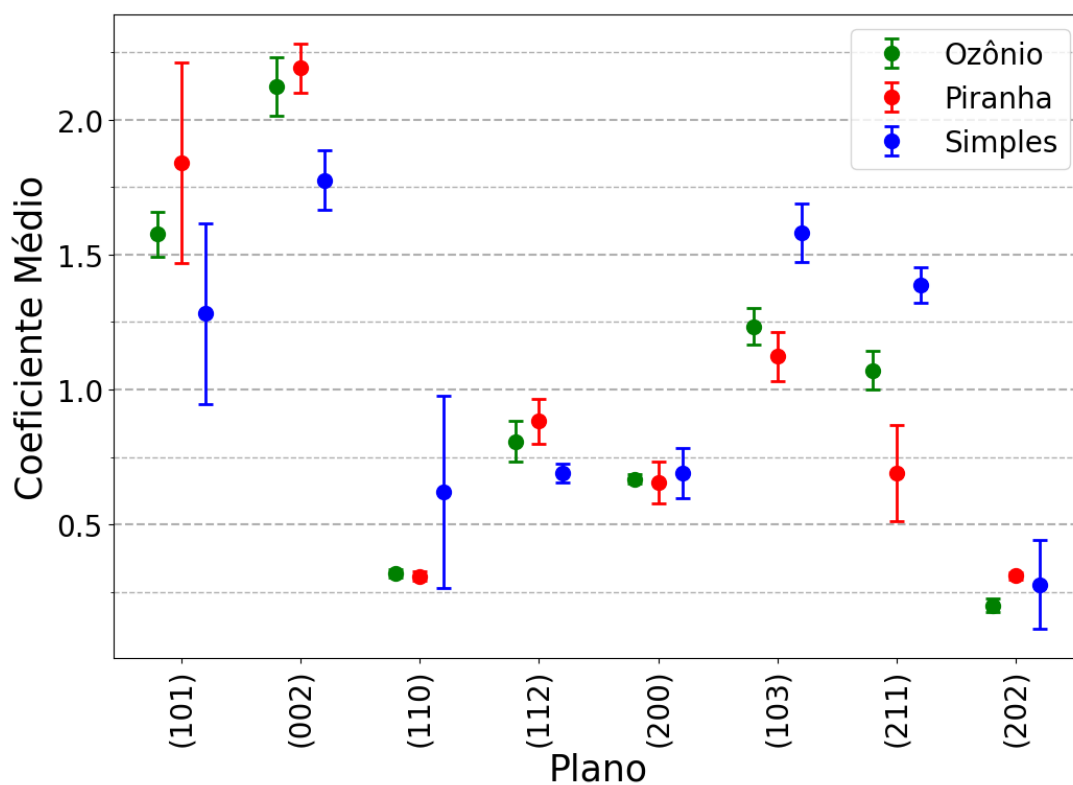
(a) Vidro				(b) Sílica			
Substrato	Limpeza	Plano	CT	Substrato	Limpeza	Plano	CT
Vidro	Piranha	(002)	2,28	Sílica	Piranha	(002)	1,61
	Simples	(103)	1,69		Simples	(103)	2,23
	Ozônio	(002)	2,23		Ozônio	(103)	1,67

Foi realizada uma comparação entre os coeficientes de textura das diferentes séries. Os dados completos estão apresentados na Tabela B1 do apêndice B.1. Para essa comparação, o desvio padrão populacional foi calculado entre as séries, e as médias foram plotadas, conforme a Figura 31. Nota-se que, para o substrato de sílica (Figura 31a), o desvio padrão entre as séries é menor. Em contraste, ao analisarmos os valores para o substrato de vidro, observa-se um desvio padrão maior da média em relação a alguns planos (Figura 31b). Um dos fatores que pode estar contribuindo para a divergência observada é a variação na rugosidade das amostras entre as séries, mesmo quando comparadas sob os mesmos parâmetros, como tipo de substrato e método de limpeza. Essa análise pode ser feita utilizando as tabelas 7 e 8, nas quais é possível notar uma diferença numérica entre os valores de *rms* das séries, embora a ordem de grandeza dos valores observados permaneça a mesma. Outro fator que pode contribuir com essa divergência pode estar relacionado à falta de controle sobre a taxa de deposição durante o processo. A taxa de evaporação é um parâmetro fundamental em deposições por PVD (*Physical Vapour Deposition*), sendo um dos principais fatores que influenciam a dinâmica de crescimento do filme (SMITH, 1995).

Figura 31 – Relação entre os planos cristalográficos e os coeficientes de textura utilizando diferentes métodos de limpeza em sílica e em vidro. Barra de erro referente às diferentes séries.



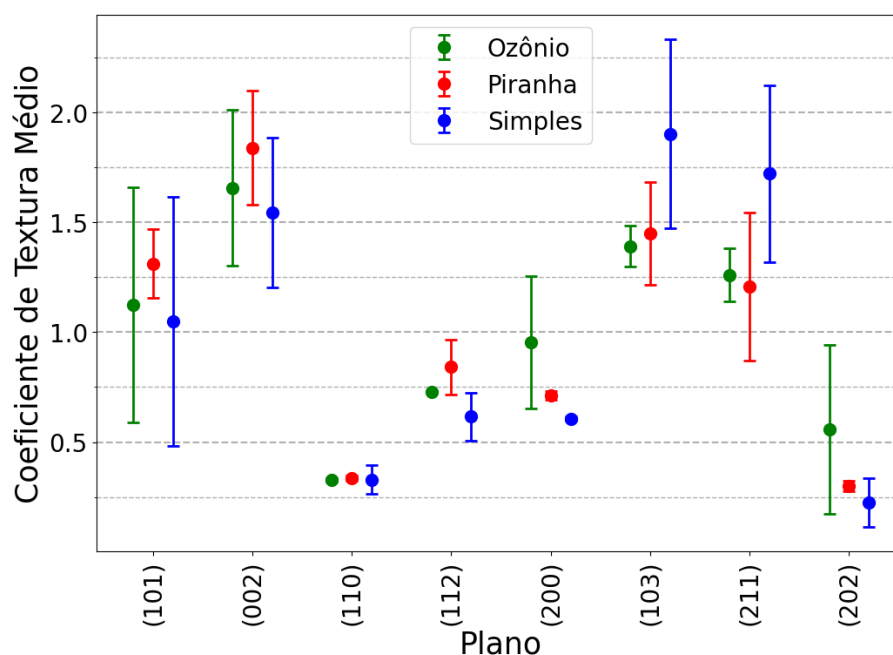
(a) Em sílica.



(b) Em vidro.

As imperfeições criadas na superfície do substrato geram condições locais que promovem uma orientação preferencial dos grãos, resultando em variações no coeficiente de textura conforme o substrato e o método de limpeza utilizado. Essa diferença pode ser visualizada na Figura 32, que ilustra o coeficiente de textura obtido para filmes de In crescidos sobre diferentes substratos e os diferentes métodos de limpeza entre as séries. Na figura, são apresentados os valores médios entre as séries e seus respectivos desvios padrões.

Figura 32 – Comparação do coeficiente de textura entre os substratos.



Conforme abordado por CHEN et al. (2017), o modelo de van der Drift é aplicável em certas condições de crescimento de filmes finos, quando os átomos na superfície possuem alta mobilidade. Nesse caso, os átomos podem se mover com facilidade ao longo da superfície, alcançando locais de energia mínima antes de se fixarem permanentemente. Esse comportamento leva a um crescimento orientado dos grãos com base nas superfícies cristalinas mais estáveis, favorecendo orientações específicas.

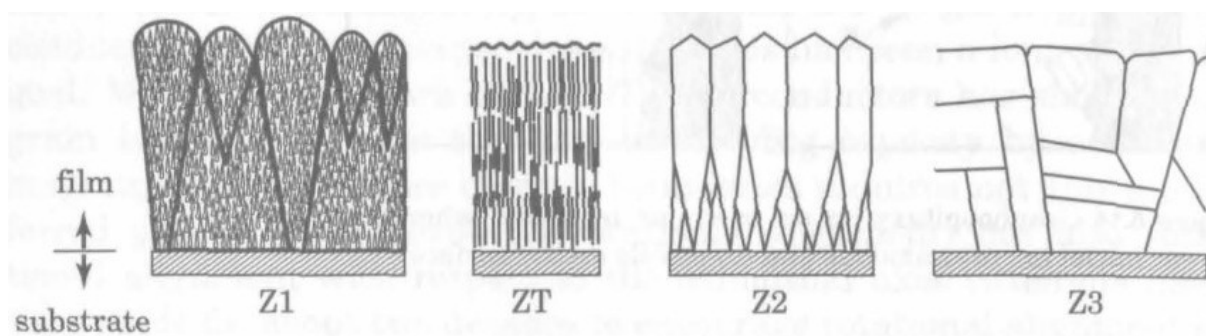
Entretanto, caso a taxa de deposição seja muito elevada, o fenômeno de orientação dos filmes sobre substratos rugosos, como mencionado anteriormente, pode induzir um crescimento mais desordenado. Isso ocorre porque a interação entre os átomos torna-se mais turbulenta. Como o substrato não oferece uma orientação cristalina definida para guiar o crescimento, e o intervalo de tempo entre a chegada de um átomo e outro é muito curto, ocorrem choques entre os átomos, dificultando que eles encontrem uma região de mínima energia. Esse comportamento pode resultar na formação de diferentes orientações cristalográficas no filme, levando às orientações preferenciais discutidas neste trabalho, as quais dependem das condições de deposição e das propriedades da superfície do substrato. Assim, embora o modelo de Van der Drift sugira um crescimento ordenado, fatores como a rugosidade do substrato, a elevada

taxa de deposição e a ausência de cristalinidade no substrato podem introduzir irregularidades no filme depositado, gerando essas orientações preferenciais.

Durante o processo de evaporação resistiva, a temperatura homologada (T_h), que é a razão entre a temperatura do substrato (T) e o ponto de fusão do material (T_m), desempenha um papel crítico na definição do regime de crescimento do filme. A variação na temperatura homologada influencia diretamente a mobilidade dos átomos na superfície do substrato, afetando a microestrutura do filme depositado.

Conforme apresentado na Figura 33, as zonas de crescimento são definidas pela temperatura homologada. Para valores de temperatura homologada inferiores a 0,3, a região de crescimento corresponde à Z1; para valores entre 0,3 e 0,5, à Z2; e para valores superiores a 0,5, à Z3. Quando a temperatura homologada é baixa ($T/T_m < 0,3$), a mobilidade dos átomos sobre o substrato é limitada, o que pode resultar em um crescimento com alta densidade de defeitos e regiões vazias. Nessa situação, os átomos não têm energia suficiente para se organizarem em uma estrutura cristalina bem definida. Em contrapartida, uma temperatura homologada alta ($T/T_m > 0,5$) aumenta a mobilidade atômica, permitindo que os átomos se reorganizem e encontrem posições de energia mais baixa. Esse aumento na mobilidade favorece a formação de filmes cristalinos de alta qualidade (grãos maiores), com menor densidade de defeitos e uma orientação preferencial, o que pode melhorar significativamente as propriedades mecânicas, ópticas e eletrônicas do filme.

Figura 33 – Zonas estruturais básicas.



Adaptada de: (SMITH, 1995).

Além da temperatura homologada, o nível de vácuo na câmara de deposição durante a evaporação resistiva é fundamental. Um vácuo elevado (baixa pressão) reduz a quantidade de partículas presentes, permitindo que os átomos evaporados atinjam o substrato com maior energia, o que pode compensar parcialmente uma temperatura homologada baixa, aumentando a mobilidade superficial dos átomos. A combinação de uma temperatura homologada adequada e um nível de vácuo elevado resulta em filmes com melhor adesão, menor densidade de defeitos e uma estrutura mais uniforme.

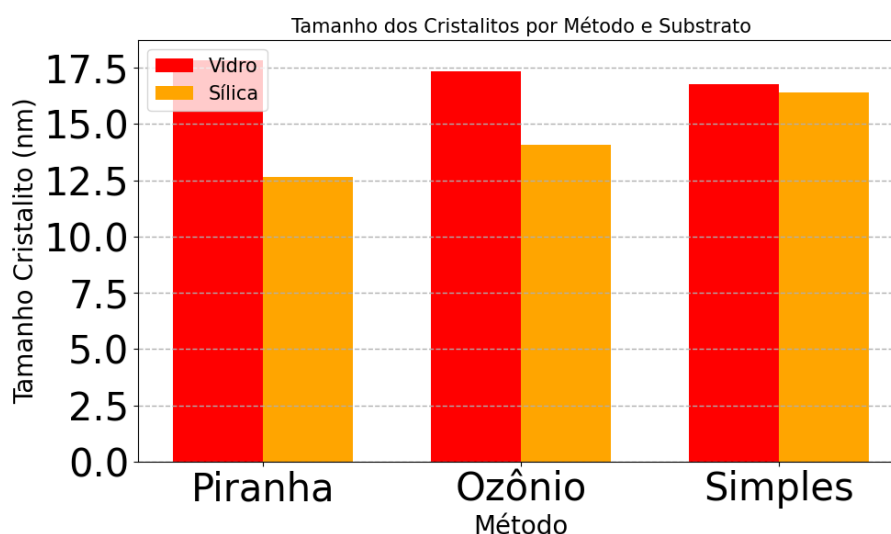
Assim, neste trabalho os diferentes substratos possuem rugosidades diferentes (como apresentado nas tabelas 7 e 8), têm diferentes energias de superfície. A rugosidade e a energia de superfície do substrato têm um impacto significativo na textura final do filme depositado. Substratos com maior rugosidade ou energia de superfície podem favorecer a nucleação em certos pontos, resultando em uma textura mais aleatória ou com orientações preferenciais distintas. Por outro lado, superfícies mais lisas e homogêneas tendem a promover o crescimento de filmes com textura mais uniforme e menor densidade de defeitos.

Portanto, a variação nas rugosidades e energias de superfície dos substratos utilizados pode ter contribuído para as diferenças observadas na textura das amostras depositadas, influenciando a microestrutura e as propriedades finais dos filmes. Esse efeito é bem ilustrado na Figura 32, que compara diferentes séries de filmes obtidos, utilizando parâmetros semelhantes. Observa-se que, para superfícies menos rugosas, a reprodutibilidade entre as séries é maior, conforme evidenciado pelo desvio padrão correspondente. Isso fica claro ao comparar as figuras 31a (a) e 31b (b).

Para substratos de sílica, cuja superfície é polida, os dados são muito mais reprodutíveis entre as séries. Já no caso do vidro, que não passa por polimento durante a fabricação, as condições iniciais e o processo de lavagem geram imperfeições que são difíceis de reproduzir.

Com isso define-se que o regime de crescimento obtido no trabalho está na zona 3, onde a temperatura homologada é maior que $> 0,5$. Assim os átomos possuem energia suficiente para encontrar o estado de menor energia, porém a dinâmica que determinará o aparecimento ou não da textura é a rugosidade da superfície do substrato utilizado.

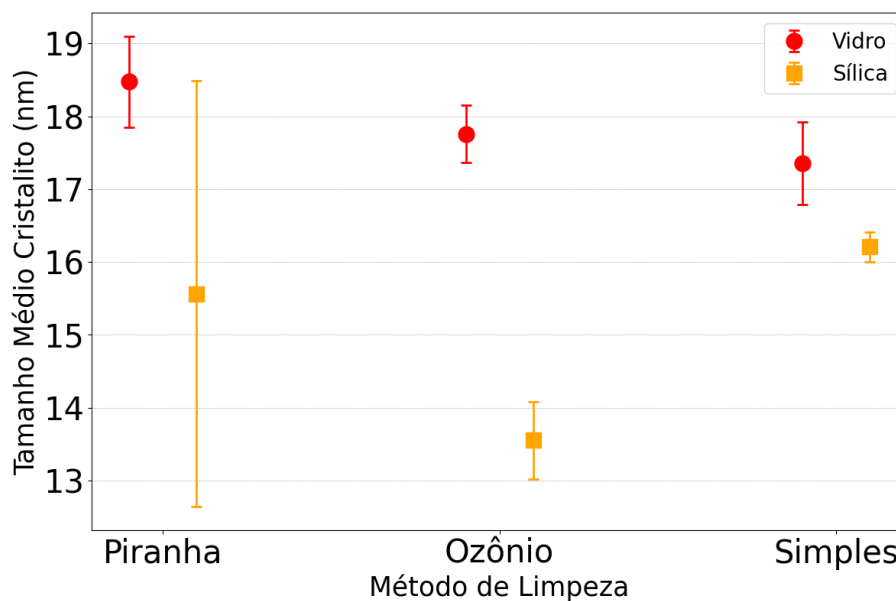
Figura 34 – Tamanho do cristalito - filmes de Índio - Série 2.



A Figura 35 mostra a média do tamanho dos cristalitos das amostras da série 1 e série 2, junto com seus desvio-padrão populacional. Conforme observado nessa figura, o desvio foi relativamente baixo para todos os substratos e métodos de limpeza, com exceção de um ponto

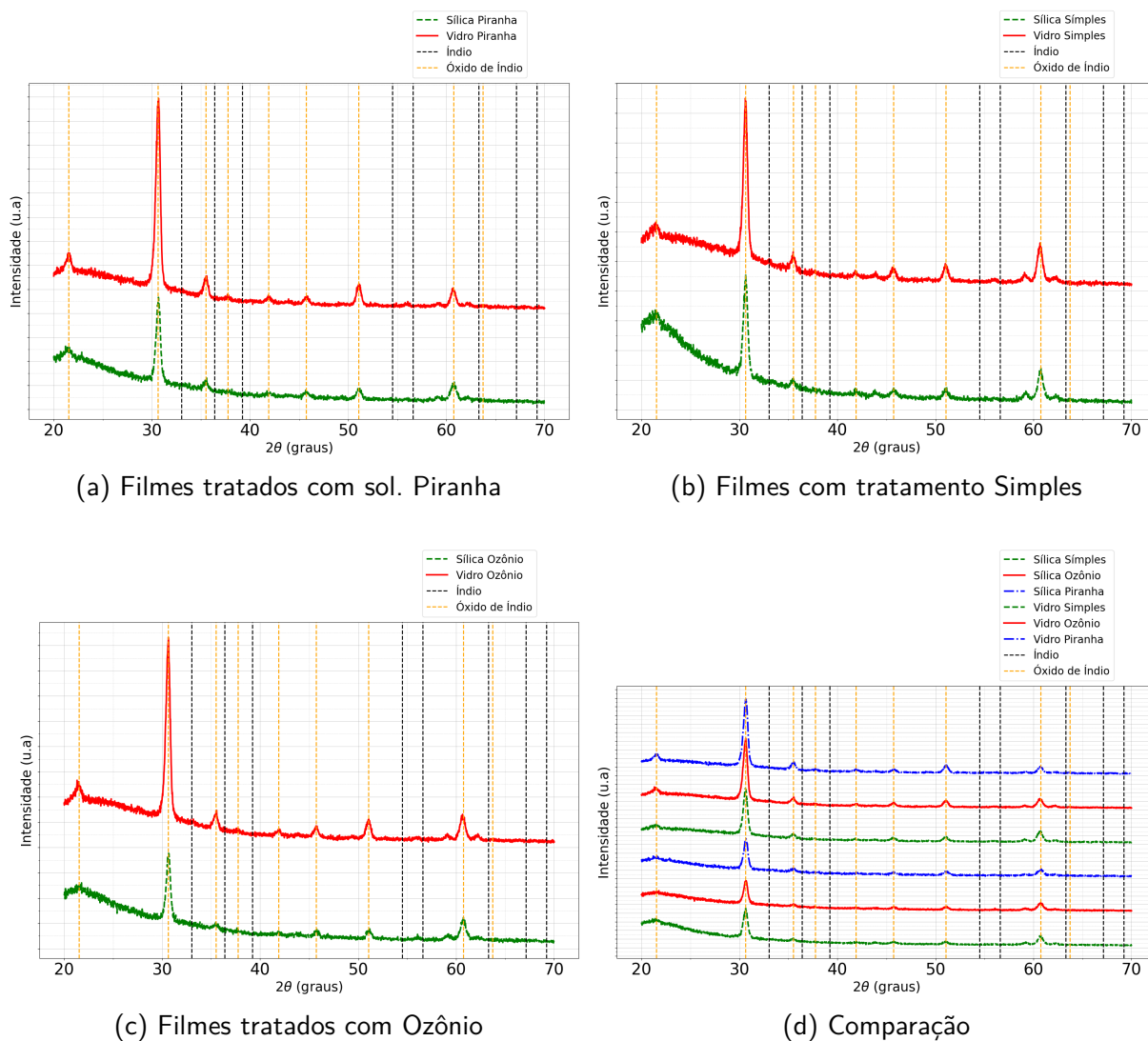
atípico (*outlier*) nas amostras depositadas sobre sílica utilizando o método de limpeza com solução piranha. Para essas amostras o tamanho médio dos cristalitos variou de 18,5 nm na série 1 para 12,6 nm na série 2. Esse comportamento pode ser explicado pelo fato de que ao realizar um ataque químico na superfície com a solução piranha, pode ter havido uma corrosão diferenciada nos substratos em cada uma das séries.

Figura 35 – Tamanho do cristalito - Filmes de Índio - Comparação entre as séries 1 e 2.



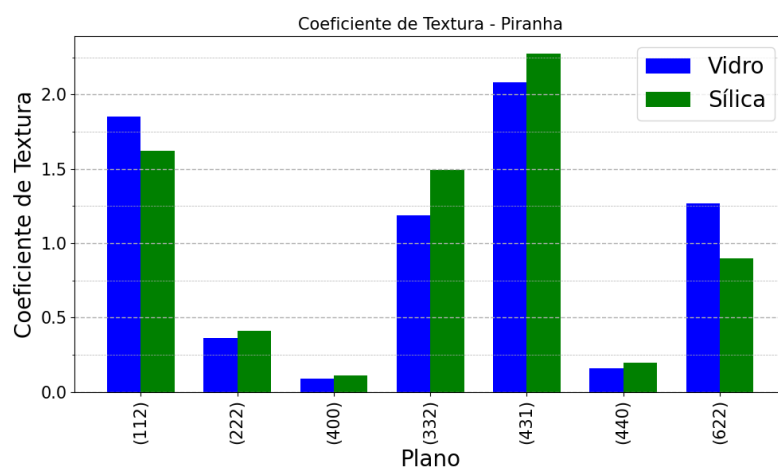
3.4.2 Filmes de Óxido de Índio

A Figura 36 traz os difratogramas de raio X dos filmes da série 2, que foram obtidos a partir da oxidação dos filmes de In, apresentados na seção 3.4.1. Observa-se que os difratogramas mostram apenas picos referentes à estrutura cristalina do In_2O_3 . Verifica-se que os dados obtidos utilizando o substrato de vidro e o método de limpeza com a solução piranha resultaram nos picos mais intensos no difratograma de raios X.

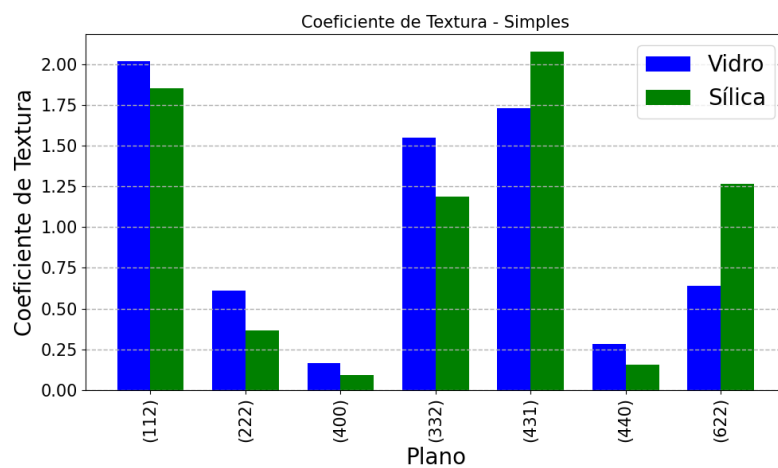
Figura 36 – Medidas de DRX dos filmes de In_2O_3 (Série 2).

Uma análise do coeficiente de textura das amostras de In_2O_3 foi realizada para identificar possíveis direções de crescimento preferencial. Isso é mostrado na Figura 37, onde se observa que, para todas as amostras, com exceção da amostra depositada sobre vidro utilizando o método de limpeza simples, o crescimento preferencial ocorreu no plano (431). Para a amostra depositada sobre vidro com limpeza simples, o crescimento preferencial foi no plano (112).

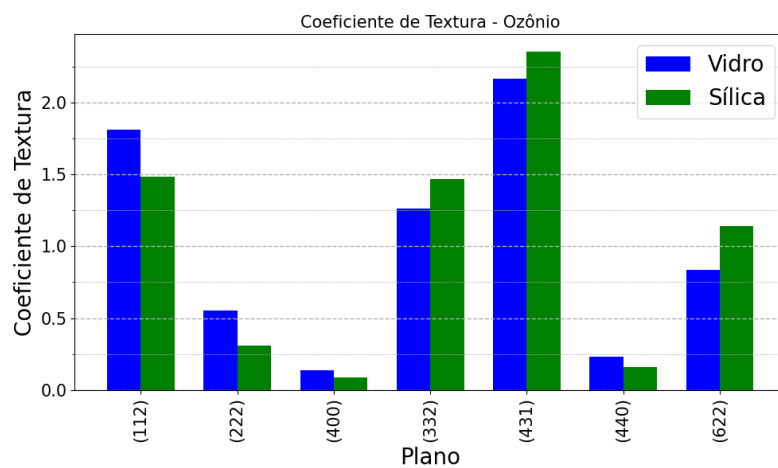
Figura 37 – Comparação do coeficiente de textura para diferentes métodos de limpeza (Série 2 - Óxido) .



(a) Piranha.



(b) Simples.



(c) Ozônio.

Extraindo os planos que apresentaram os maiores valores de coeficiente de textura, pode-se observar que o plano (431) apresentou uma tendência a ser o plano preferencial em quase todos os métodos de limpeza e substratos, com exceção ao filme depositado em vidro e limpo utilizando o método de limpeza simples, na qual o plano preferencial foi o (112). Os respectivos valores de CT , podem ser conferidos na Tabela 10.

É importante mencionar que a orientação (222) tem sido reportada na literatura como afetando a densidade de estados eletrônicos na superfície do material, o que é importante para sensores de gás e outros dispositivos eletrônicos. O In_2O_3 , um óxido semicondutor tipo n , apresenta alta condutividade elétrica, que é atribuída a defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, e à dopagem com elementos como estanho (Sn). A orientação (222) é especialmente relevante, pois oferece uma estrutura atômica estável e uma maior densidade atômica, resultando em uma boa condutividade elétrica e maior uniformidade (THILAKAN; KUMAR, 1997; PHAM et al., 2014). A capacidade de adsorver espécies químicas no plano (222), como NO_2 , CO e H_2 , torna essa orientação valiosa em sensores de gás (ZHANG et al., 2024; WANG et al., 2024a; HE et al., 2024). A largura de banda proibida (E_g) do In_2O_3 varia entre 3,5 e 4,0 eV, e a orientação (222) pode influenciar essa largura de banda, contribuindo para a eficiência óptica e eletrônica dos dispositivos optoeletrônicos, como células solares e LEDs (PHAM et al., 2014; BOUHDJER et al., 2016).

Tabela 10 – Tabelas de textura da série 2 dos filmes de óxido de índio. Planos onde os filmes possuem maior coeficiente de textura.

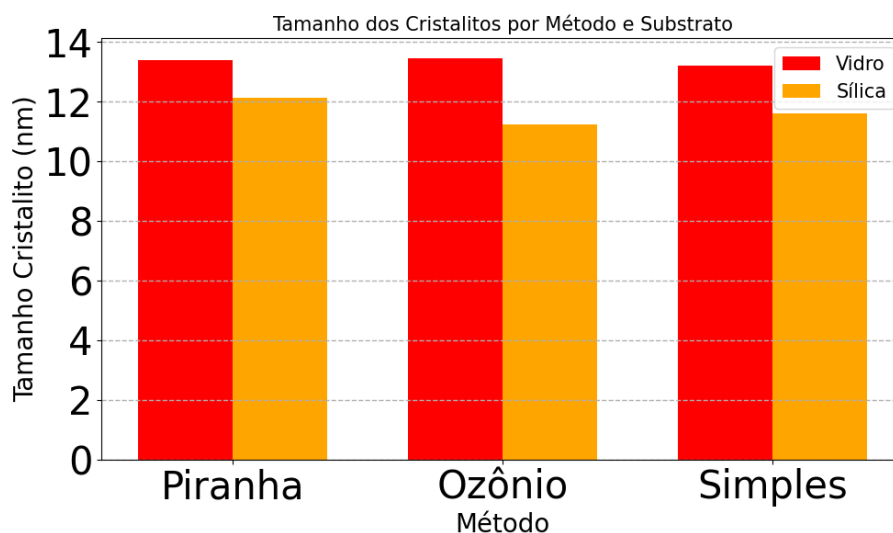
(a) Vidro				(b) Sílica			
Substrato	Limpeza	Plano	CT	Substrato	Limpeza	Plano	CT
Vidro	Piranha	(431)	2,08	Sílica	Piranha	(431)	2,28
	Simples	(112)	2,02		Simples	(431)	2,08
	Ozônio	(431)	2,17		Ozônio	(431)	2,36

A Figura 38 traz uma avaliação do tamanho dos cristalitos para filmes de óxido de índio da segunda série. Conforme é possível se observar, é calculado o tamanho dos cristalitos correspondentes aos diferentes planos cristalográficos e, em seguida, calculado um tamanho médio para cada amostra. Para mais detalhes, consultar a Tabela B6 disponível no apêndice B.2. As amostras depositadas sobre vidro apresentaram cristalitos maiores em comparação com as depositadas sobre sílica. O plano que apresentou o maior tamanho de cristalitos em todas as amostras foi o plano (222), o que pode sugerir que a condução elétrica ocorra predominantemente nesse plano. Isso se deve ao fato de que o livre caminho médio nessa direção é maior, aumentando assim a mobilidade eletrônica e tornando esse plano um caminho preferencial para o transporte elétrico.

O aumento do tamanho dos cristalitos nos filmes depositados sobre vidro pode estar relacionado ao que foi discutido anteriormente na seção 3.4.1, sobre o comportamento dos filmes de índio. Esse comportamento está ligado ao maior acúmulo de material nos substratos

de vidro em comparação com o substrato de sílica. No entanto, é importante ressaltar que essa diferença no tamanho dos cristalitos não é tão pronunciada, ou seja, embora exista uma diferença, ela não é abrupta.

Figura 38 – Tamanho cristalito - Óxido - Série 2.



Medidas de AFM foram realizadas na série 2 para estudar a morfologia das amostras. Conforme apresentado nas figuras 28 e 29 (seção 3.3.1), nota-se uma maior homogeneidade nas amostras da série 2 quando comparados aos da série 1. Todavia, pode-se garantir que há uma reprodutibilidade nos dados entre as séries pois o tamanho dos grãos está na mesma ordem de grandeza.

As figuras 39 e 40 mostram imagens da topografia via AFM dos filmes de In_2O_3 da série 2.

Figura 39 – Comparação das imagens de AFM dos filmes de In_2O_3 da série 2. Filmes depositados sobre vidro.

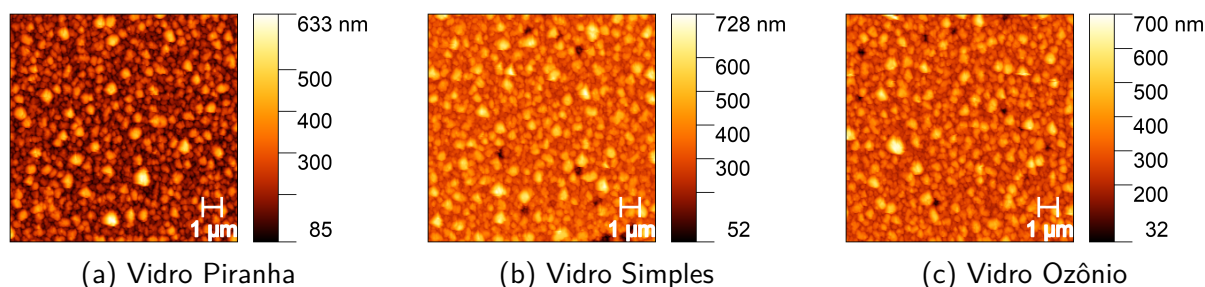
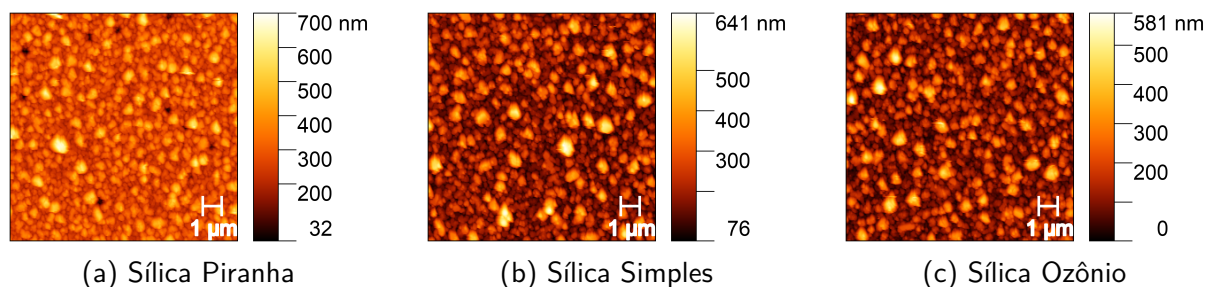


Figura 40 – Comparação das imagens de AFM dos filmes de In_2O_3 da série 2. Filmes depositados sobre sílica.



A partir dos dados de AFM apresentados nas figuras 40 e 39, foi possível extrair os valores de *rms* das amostras da segunda série, que estão mostrados na Tabela 11. Nota-se que a tendência de rugosidade dos filmes de In_2O_3 segue um comportamento semelhante ao observado para os filmes de In , que estão apresentados na Tabela 8, onde os filmes depositados sobre vidro apresentam valores de rugosidade menores do que os filmes depositados sobre sílica. O aumento da rugosidade está relacionado a dois fatores: a adsorção de oxigênio na superfície das amostras e a deformação causada pelos átomos de oxigênio que difundiram no *bulk* do filme para a formação do In_2O_3 . Como os parâmetros de tratamento, como tempo, taxa de aumento de temperatura e tempo de permanência, são os mesmos para ambos os substratos, há uma tendência de que a rugosidade siga um comportamento semelhante ao das amostras de índio.

Tabela 11 – Rugosidade dos Filmes da série 2.

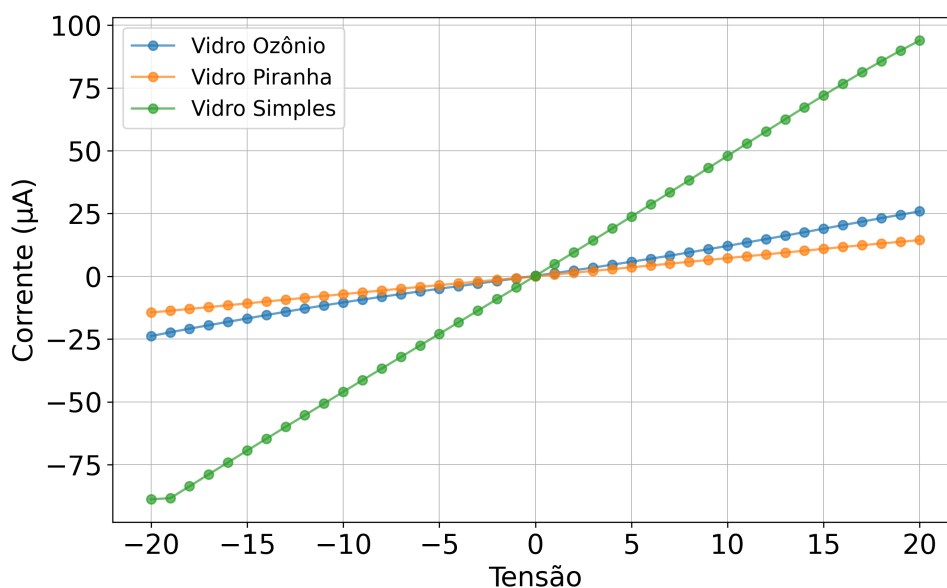
Substrato	Método de Limpeza	Rugosidade Média Quadrática (<i>rms</i>) (nm)
Vidro	Piranha	71,29
Vidro	Simples	76,71
Vidro	Ozônio	73,40
Sílica	Piranha	84,90
Sílica	Simples	81,92
Sílica	Ozônio	81,41

3.4.2.1 Caracterização Elétrica (Corrente x Tensão)

Medidas elétricas de corrente em função da tensão aplicada, à temperatura ambiente, foram realizadas nas amostras de óxido de índio depositadas sobre vidro, como mostrado na Figura 41. Essas medidas foram feitas nas amostras depositadas sobre vidro, já que as amostras depositadas sobre sílica foram utilizadas para realizar medições ópticas. A justificativa para essa escolha é que, para realizar medições ópticas, é necessário que a borda de absorção do material seja maior do que a do substrato utilizado, garantindo que o efeito observado seja exclusivamente do material. O contato das amostras também foi feito de índio, obtido através da evaporação resistiva do metal, conforme discutido na seção 2.4, e sua geometria é descrita na Figura 8. De acordo com a Figura 41, observa-se um comportamento ôhmico dos contatos

em todas as amostras estudadas. Esse resultado é relevante, pois indica que a junção entre o metal e o material não apresenta uma barreira de potencial significativa, permitindo um contato elétrico eficiente. Assim, as características mostradas na Figura 41 são essencialmente do filme, não havendo interferência dos contatos. Com isso, foi possível utilizar a Equação 15 para determinar a resistividade das amostras de maneira confiável.

Figura 41 – Medidas elétricas nas amostras de In_2O_3 depositadas sobre vidro com diferentes procedimentos de limpeza.



Os valores de condutividade e resistividade das amostras estão listados na Tabela 12. Analisando esses valores, observa-se que o filme depositado sobre vidro e limpo pelo método simples apresentou menor resistividade (e, conseqüentemente, maior condutividade) em comparação com as demais amostras. No entanto, a resistividade obtida neste trabalho é maior do que a reportada na literatura, como observado por Pan et al. (PAN; MA, 1980), que reporta uma resistividade de $1,8 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$ para filmes com espessura de 270 nm. Isso pode ser explicado por uma possível oxidação incompleta nos filmes, o que aumenta a resistividade devido à menor concentração de portadores de carga, formação de fases subóxidas (fase onde não houve a oxidação completa do In_2O_3) menos condutivas e desordem estrutural que causa dispersão eletrônica e diminui a mobilidade dos elétrons (ELLMER; MIENTUS, 2008; FRANK; KÖSTLIN, 1982).

Tabela 12 – Resistividade em temperatura ambiente das amostras de In_2O_3 depositadas sobre vidro com diferentes procedimentos de limpeza da segunda série.

Amostras	Resistividade ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade ($(\Omega \cdot \text{cm})^{-1}$)
Vidro Piranha	5,39	0,19
Vidro Ozônio	2,36	0,42
Vidro Simples	0,63	1,60

3.4.2.2 Caracterização Elétrica - Efeito da temperatura e luz monocromática sobre óxido de índio

Para avaliar o efeito da temperatura na condutividade elétrica das amostras, foram realizadas medidas de corrente em função da tensão ($I \times V$) em diferentes temperaturas na amostra depositada sobre vidro e tratada utilizando atmosfera de ozônio, de espessura de 100 nm. Isso é mostrado na Figura 42. Com essas medidas, foi possível extrair os valores da resistividade em função da temperatura, apresentados na Tabela 13. As temperaturas utilizadas para a extração dos valores de resistividade foram: 100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K.

Os resultados demonstram uma clara dependência da temperatura no aumento da corrente, caracterizando o comportamento típico de um semiconductor convencional. Esse efeito ocorre porque o aumento da temperatura promove transições eletrônicas, resultando em um maior número de elétrons excitados para a banda de condução do material, já que conforme será mostrado na seção 3.4.3 essa amostra é do tipo n.

Figura 42 – Medidas de corrente x tensão em diferentes temperaturas na amostra de filmes de In_2O_3 depositados sobre vidro e limpas utilizando ozônio (100 K, 150 K, 200 K, 250 K e 300 K).

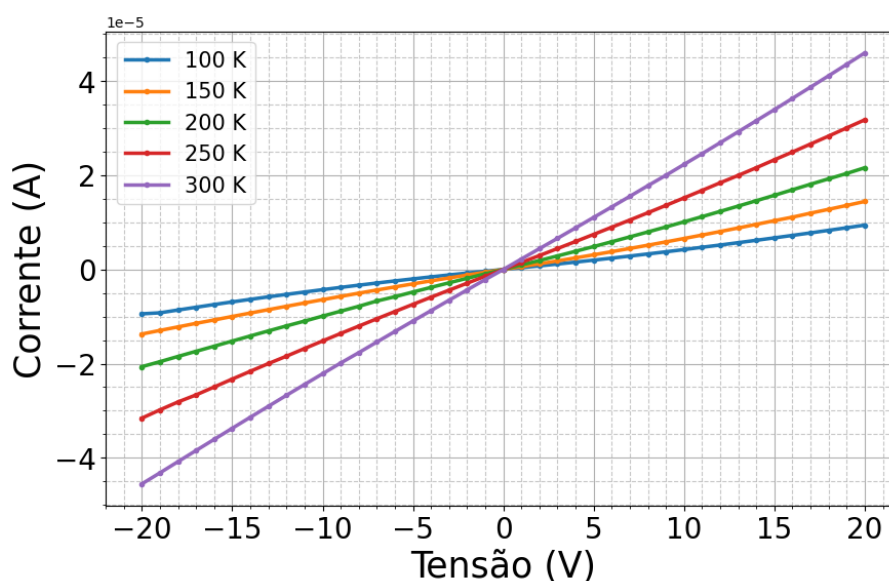


Tabela 13 – Resistividade em função da temperatura da amostra depositada em vidro limpas com ozônio.

Temperatura (K)	Resistividade ($\times 10^{-2}$) ($\Omega \cdot \text{cm}$)	Condutividade ($\Omega \cdot \text{cm}$) ⁻¹
100	8,81	11,3
150	5,89	17,0
200	3,88	25,8
250	2,58	38,8
300	1,77	56,5

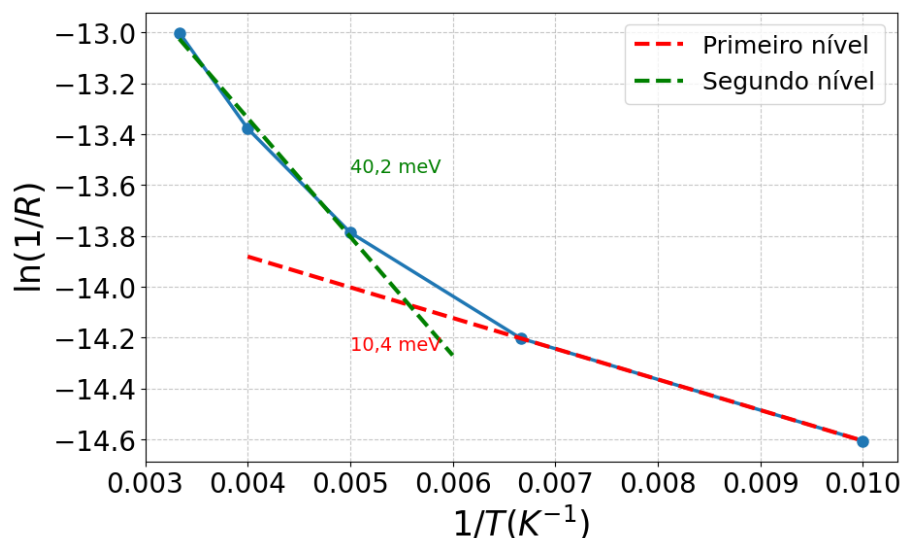
Utilizando os dados da Tabela 13, foi elaborada a Figura 43, que apresenta um gráfico de Arrhenius, conforme previsto pela Equação 21 (Seção 2.4.2). Observa-se que a curva resultante exibe duas regiões lineares distintas, indicando a presença de dois níveis de energia. Conforme se verifica na equação 20 o valor da tangente no gráfico de Arrhenius fornece os valores combinados de $(E_a + \Phi)$. Tanto a ionização de um defeito (E_a) como a passagem dos elétrons através da barreira de potencial no contorno de grão (Φ), são mecanismos responsáveis por um aumento na condutividade do material. A análise detalhada da Figura 43 revela um nível localizado a 10,4 meV e outro a 40,2 meV, ambos contribuindo para o transporte eletrônico.

A literatura reporta níveis de energia de ativação variando entre aproximadamente 14 meV (DAS et al., 1996) e 160 meV (FORSH et al., 2014), os quais estão associados ao tamanho médio dos grãos do material. Essas variações favorecem a condução por *hopping*, que pode ocorrer por dois mecanismos principais: o primeiro, denominado *hopping* térmico, ocorre quando as cargas (elétrons, no caso em estudo) são conduzidas de grão em grão, desde que a energia térmica fornecida ao sistema seja suficiente para superar a barreira energética entre os grãos. O segundo mecanismo, conhecido como *hopping* por tunelamento quântico, é predominante em temperaturas relativamente baixas e permite que os elétrons atravessem barreiras por efeito túnel para estados adjacentes.

De acordo com a Equação 21, os valores obtidos experimentalmente podem ser interpretados como combinação da contribuição do *hopping* através da barreira de potencial no contorno de grão, como a defeitos estruturais, como a formação de vacâncias de oxigênio, explicando a ampla faixa de valores reportados na literatura. Dependendo do tamanho dos grãos e da quantidade de portadores disponíveis, a energia de ativação pode variar significativamente.

Dessa forma, os níveis de energia obtidos experimentalmente, de 10,4 meV e 40,2 meV, podem estar associados tanto a defeitos estruturais, do tipo vacâncias de oxigênio, que devem existir em larga escala neste tipo de processo de obtenção de filmes, como a contribuições devido ao espalhamento no contorno de grão.

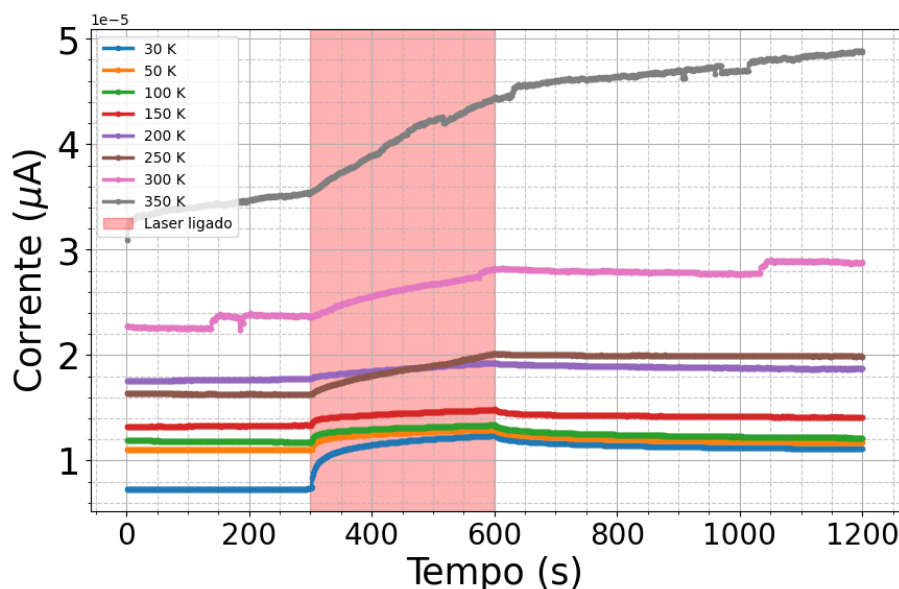
Figura 43 – Gráfico de Arrhenius com ajuste linear realizado para identificar duas regiões de linearidade (reta vermelha e reta verde). A partir do coeficiente angular das retas ajustadas, foram calculadas as energias de ativação associadas à amostra.



Para verificar o efeito da excitação óptica nas amostras de óxido de índio novamente utilizou-se a amostra depositada sobre vidro e limpos utilizando ozônio, de espessura 100 nm. Foram realizadas medições de corrente em função do tempo, a partir de uma tensão fixa de 10 V, utilizando um laser de He-Cd com comprimento de onda de 325 nm, correspondente a uma energia de aproximadamente 3,82 eV, para excitar opticamente essa amostra. Essa energia é suficiente para promover a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução do material, e provavelmente os estados intra-*bandgap*. As medições foram realizadas em diferentes temperaturas: 30 K, 150 K, 250 K. O objetivo era de observar a variação da corrente induzida pela excitação do laser e o tempo de recombinação dos portadores de carga.

O procedimento consistiu em deixar a amostra inicialmente no escuro por 5 minutos, seguida por 5 minutos de excitação com o laser, e, após esse período, a amostra foi novamente deixada no escuro por 10 minutos para verificar o decaimento da fotocondutividade e a possibilidade de fotocondutividade persistente, ou seja, a capacidade do material de manter a condutividade em nível alto após a remoção da excitação óptica. As medidas estão mostradas na Figura 44.

Figura 44 – Corrente em função da temperatura para potencial fixo de 10 V de amostras de In_2O_3 depositados em vidro limpas com ozônio. Medida inicial no escuro (5 min), seguida por excitação com laser He-Cd (5 min) e monitoramento do decaimento da fotocondutividade no escuro após remoção do laser.



Observou-se que, para temperaturas mais baixas, o tempo de recombinação é mais longo, quando comparado de forma percentual. Esse fenômeno está relacionado ao fato de que, à medida que a temperatura aumenta, a energia térmica fornecida permite que os elétrons se recombinem com os buracos na banda de valência, além de poderem ser capturados por defeitos com níveis de energia *intra-bandgap*. Ambos os efeitos reduzem o valor da corrente. Para temperaturas mais baixas, o efeito térmico é suavizado, pois existem menos elétrons com energia suficiente para vencer a barreira de potencial para captura, já a distribuição de energia dos elétrons na banda de condução é uma função da temperatura. Com isso, o tempo de recombinação é prolongado.

A partir das curvas apresentadas na Figura 44, foram selecionadas três temperaturas representativas (30 K, 150 K e 250 K) para a análise. As curvas foram então normalizadas, conforme mostrado na Figura 45. Foi avaliado o aumento relativo na corrente causado pela excitação óptica para essas diferentes temperaturas, bem como o decaimento da corrente em comparação à medida no estado escuro. Observou-se que a excitação óptica promovida pelo laser resultou em um aumento na corrente de aproximadamente 68,47%, 11,16% e 23,69% para as temperaturas de 30 K, 150 K e 250 K, respectivamente. O decaimento da corrente, por sua vez, foi de 10,3%, 4,92% e 1,12% do valor excitado para as mesmas temperaturas.

Além disso, foi calculado o valor da fotocondutividade persistente (PPC), definido pela Equação 24, abaixo, onde é considerado como padrão os valores de correntes no escuro antes da excitação. Obteve-se os seguintes valores: 74,65%, 51% e 93,58% para 30 K, 150 K e 250 K, respectivamente.

$$PPC = \frac{i_{final} - i_{base}}{i_{exc} - i_{base}} \quad (24)$$

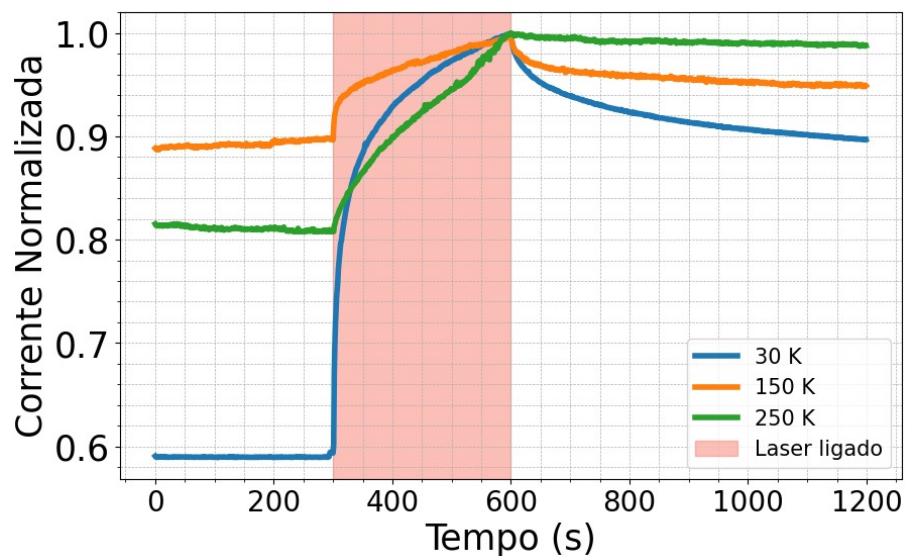
Onde:

- i_{final} é a corrente ao final do experimento (depois de 10 min de decaimento)
- i_{base} é a corrente no escuro antes de excitar a amostra com o laser
- i_{exc} é a corrente após 5 min de excitação

Esses resultados comprovam que, em temperaturas mais baixas, o tempo de recombinação dos portadores de carga é mais longo quando analisado de forma percentual. Esse comportamento está relacionado ao fato de que, com o aumento da temperatura, a energia térmica disponível facilita a recombinação dos elétrons com os buracos na banda de valência, além de aumentar a probabilidade de captura dos portadores por defeitos com níveis de energia intra-bandgap. Esses efeitos contribuem para a redução da corrente observada.

Por outro lado, em temperaturas mais baixas, o efeito térmico é suavizado, pois há menos elétrons com energia suficiente para superar a barreira de potencial para captura. Além disso, a distribuição de energia dos elétrons na banda de condução é fortemente dependente da temperatura. Assim, em baixas temperaturas, o tempo de recombinação se prolonga devido à menor probabilidade de interação entre os portadores e os estados de defeito, favorecendo um comportamento mais persistente da fotocondutividade.

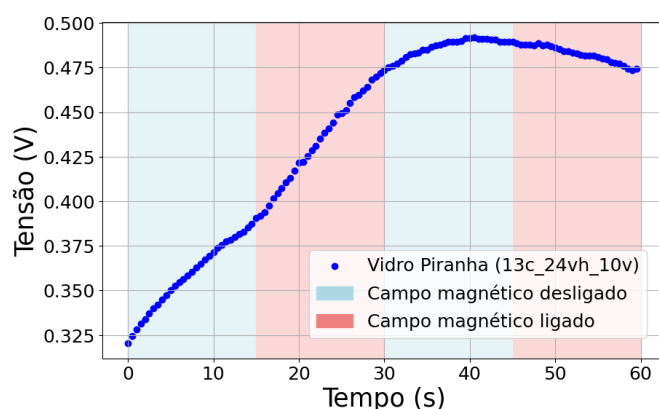
Figura 45 – Valores normalizados de corrente em função da temperatura para potencial fixo de 10 V de amostra de In_2O_3 depositados em vidro limpas com ozônio. Valores normalizados a partir da Figura 44.



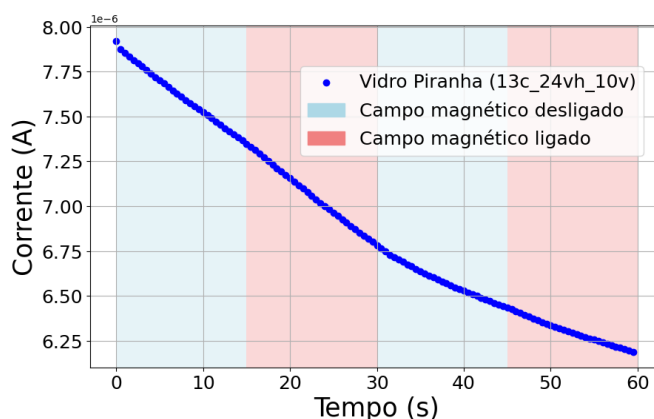
3.4.2.3 Medidas de Efeito Hall

Para tentar estimar a densidade de portadores e o tipo de portadores majoritários presentes nas amostras de In_2O_3 da série 2, foram realizadas medidas de efeito Hall. Conforme apresentado nas figuras 46a e 46b, observou-se certa dificuldade em determinar a influência do campo magnético externo nas amostras, tanto para determinação da tensão Hall, quanto para variações na corrente. Com isso em vista, apenas os resultados de uma das amostras (vidro limpos com solução piranha) foram incluídos aqui para ilustração. Os demais resultados encontram-se no apêndice C deste trabalho. Uma possível explicação para esse comportamento está relacionada à elevada concentração de átomos de índio nas amostras, possivelmente na forma de aglomerados de índio não cristalino, ou a uma concentração abaixo do limite de detecção pelo difratograma de raios X (Figura 36). Esse cenário é corroborado pela análise da condutividade das amostras (Tabela 12), discutida na seção anterior.

Figura 46 – Corrente em função do tempo em medidas de Efeito Hall em In_2O_3 . Para medir a influência do campo magnético externo, foi ligado e desligado em um intervalo de tempo de 15s. (a) Medida para amostra depositada em vidro tratado com solução piranha; (b) Medida de tensão Hall no tempo para amostra em vidro com tratamento simples.



(a) Tensão no tempo em amostra de óxido sobre substrato de vidro utilizando o método de limpeza com solução piranha.



(b) Corrente no tempo nas amostra de vidro utilizando o método de limpeza com solução piranha.

Esse comportamento metálico torna-se um problema, pois medidas do efeito Hall em metais são conhecidamente mais desafiadoras, pois a tensão Hall gerada é significativamente menor devido à alta concentração de portadores de carga. Como a densidade de portadores n é inversamente proporcional à tensão Hall V_H (equação 23), a magnitude do sinal Hall é consideravelmente menor em metais do que em semicondutores.

Outro fator que dificulta a detecção do efeito Hall em metais é a elevada taxa de colisões entre os elétrons e a rede cristalina, o que reduz a mobilidade eletrônica. A menor mobilidade diminui a deflexão lateral dos elétrons pelo campo magnético, resultando em uma tensão Hall fraca. Portanto, a detecção do efeito Hall em metais exige campos magnéticos mais intensos e equipamentos de maior sensibilidade.

Com esse comportamento, uma das hipóteses é que o módulo do campo magnético utilizado pode não ter sido suficiente para gerar uma deflexão lateral significativa nos portadores. Além disso, a baixa mobilidade dos portadores no material pode ter contribuído para a ausência de uma tensão Hall detectável.

3.4.3 *Hot point probe*

Como uma alternativa às medidas de efeito Hall, foram realizadas medidas de ponta de prova aquecida (*hot point probe*) com o objetivo de caracterizar qualitativamente a natureza elétrica das amostras. O principal propósito dessa técnica foi identificar o tipo de portador predominante no material. Conforme discutido na Seção 2.4.4, sabe-se que, quando a corrente aumenta, a condução elétrica é dominada majoritariamente por elétrons. (vide seção 2.4.4, para discussão e referências citadas).

É importante lembrar que, conforme apresentado nas medidas elétricas em função da temperatura (Seção 3.4.2.1), verifica-se que o comportamento do óxido de índio é característico de um semicondutor. A combinação dos resultados apresentados nas Figuras 47, 48 e 49 juntamente com os resultados previamente discutidos, permite concluir que o material analisado é um semicondutor do tipo n.

Figura 47 – Medidas de *hot point probe* na amostra de In_2O_3 depositadas sobre vidros e limpas utilizando o método de limpeza simples.

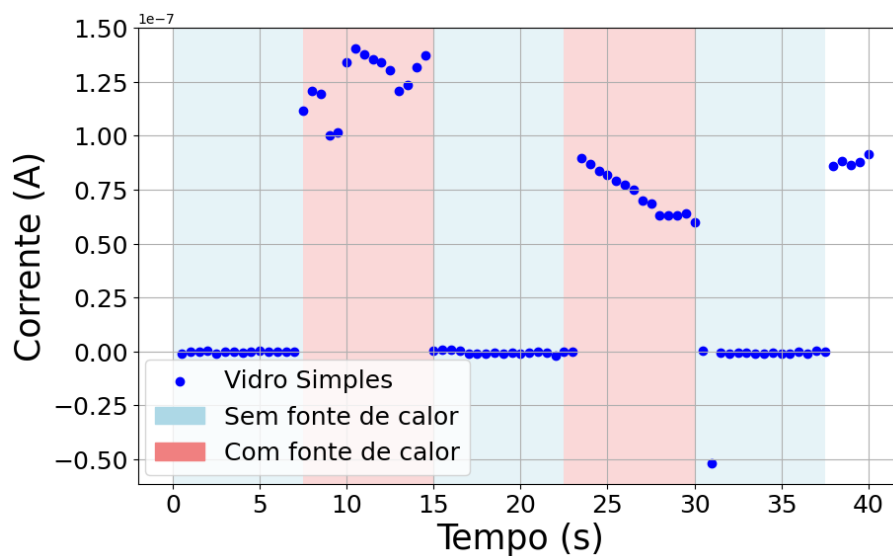


Figura 48 – Medidas de *hot point probe* na amostra de In_2O_3 depositadas sobre vidros e limpas utilizando o método de limpeza utilizando solução piranha.

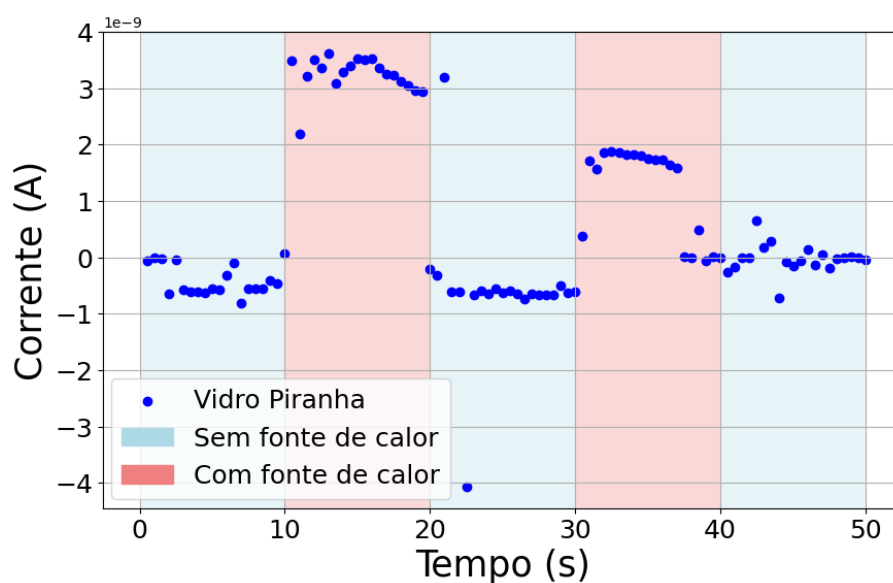
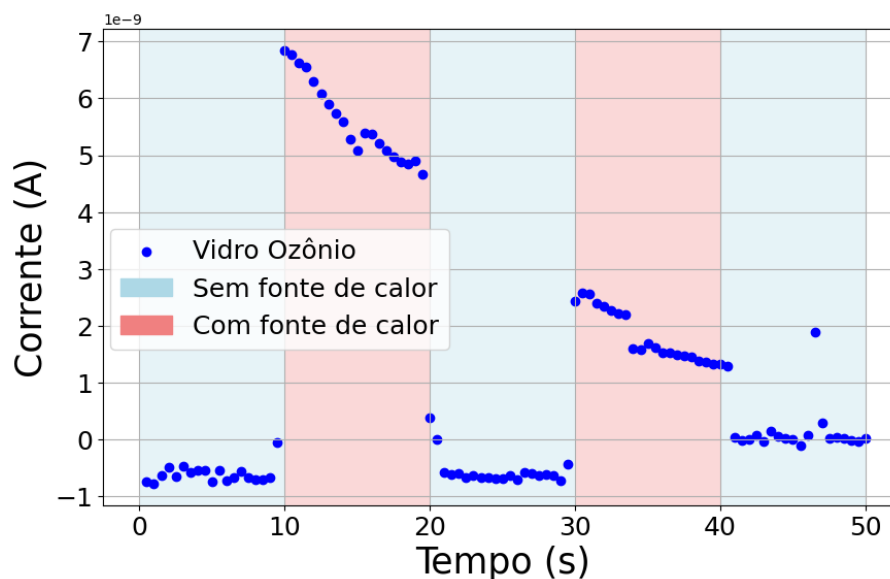


Figura 49 – Medidas de *hot point probe* na amostra de In_2O_3 depositadas sobre vidros e limpas utilizando o método de limpeza ozônio.



Embora as medições realizadas utilizando a técnica de *hot point probe* não permitam a obtenção de resultados quantitativos, essa metodologia possibilita a determinação do caráter dominante dos portadores de carga na amostra, uma informação essencial para a fabricação e otimização de dispositivos eletrônicos.

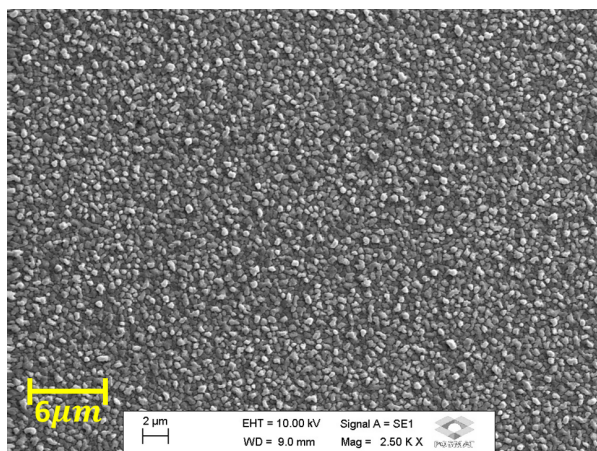
3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para analisar a superfície das amostras depositadas a partir da evaporação resistiva do In, foram realizadas medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). O módulo de detecção utilizado foi o de elétrons secundários, uma vez que o objetivo principal era examinar a topografia das amostras. As análises foram realizadas em duas ampliações: 2500 vezes e 5000 vezes. As imagens estão mostradas nas Figuras 50 e 51.

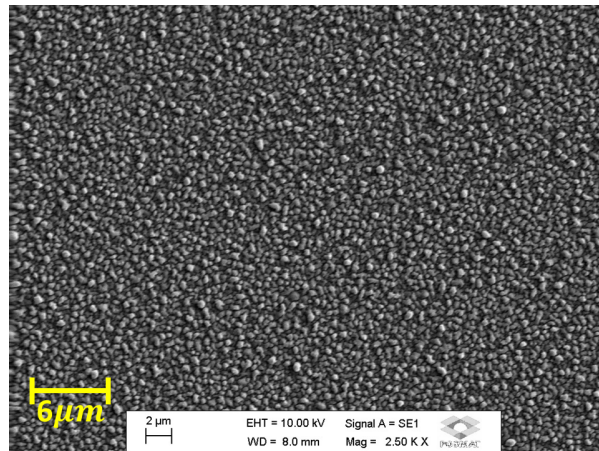
Os resultados mostram uma boa homogeneidade no tamanho dos grãos em todas as amostras. Em escala micrométrica (μm), as amostras apresentam características de grãos muito semelhantes após o tratamento térmico. Esse fato está em concordância com os resultados obtidos na análise por Microscopia de Força Atômica (AFM), apresentados na Seção 3.4.2.

Até a magnitude de ampliação aplicada, 5000 vezes, observa-se também que a geometria dos grãos não é esférica, o que pode favorecer os resultados obtidos relacionados ao aparecimento de textura nas amostras. Esse comportamento sugere um possível alinhamento preferencial em determinadas direções, conforme discutido na Seção 3.4.2.

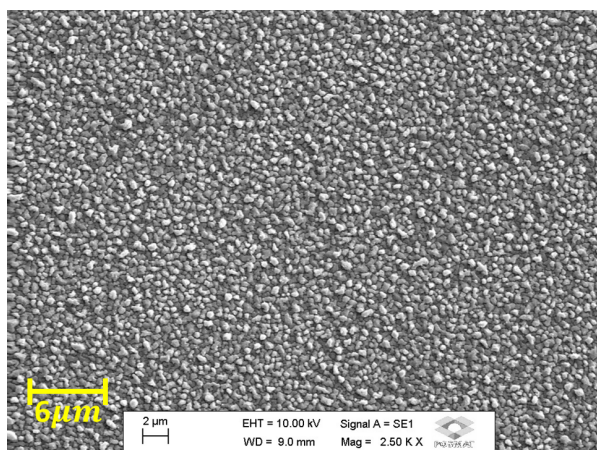
Figura 50 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com diferentes métodos de limpeza e ampliações (2,5k).



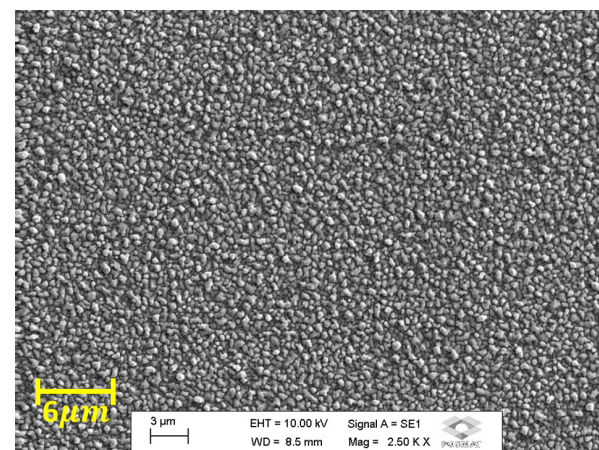
(a) Vidro Piranha (2,5k ampliação)



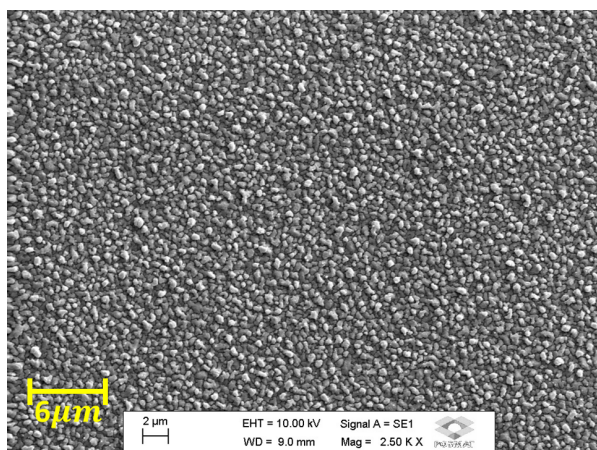
(b) Sílica Piranha (2,5k ampliação)



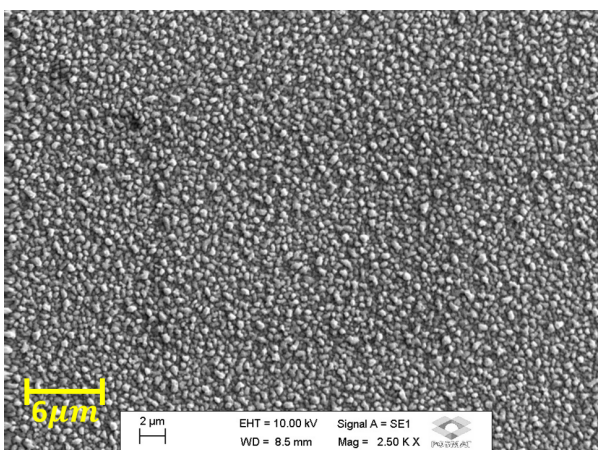
(c) Vidro Simples (2,5k ampliação)



(d) Sílica Simples (2,5k ampliação)

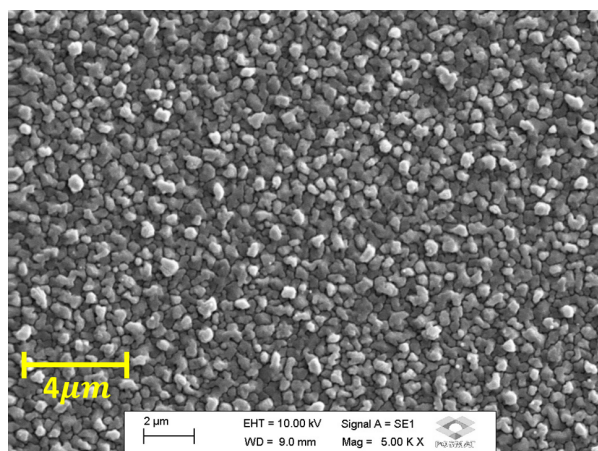


(e) Vidro Ozônio (2,5k ampliação)

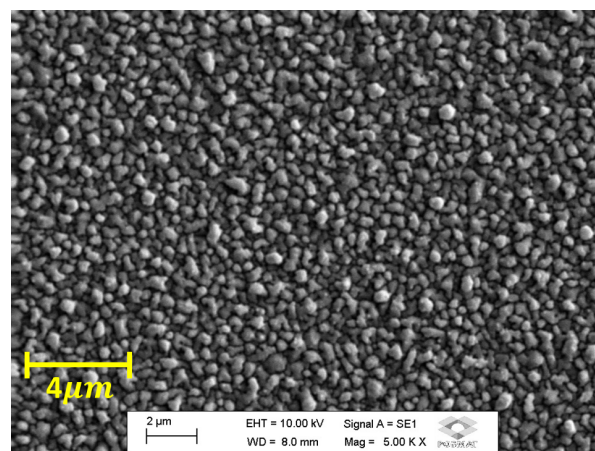


(f) Sílica Ozônio (2,5k ampliação)

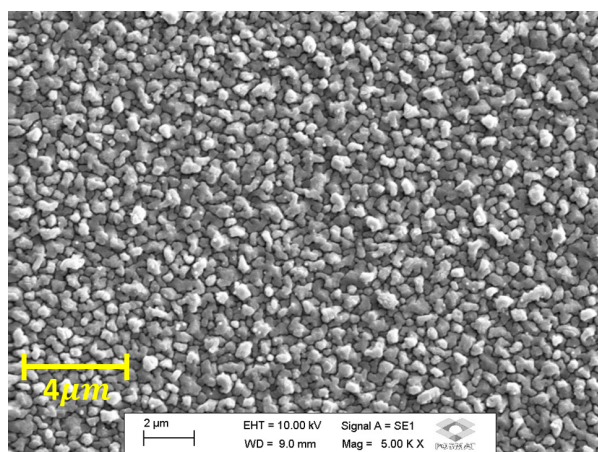
Figura 51 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) com diferentes métodos de limpeza e ampliações (5,0k).



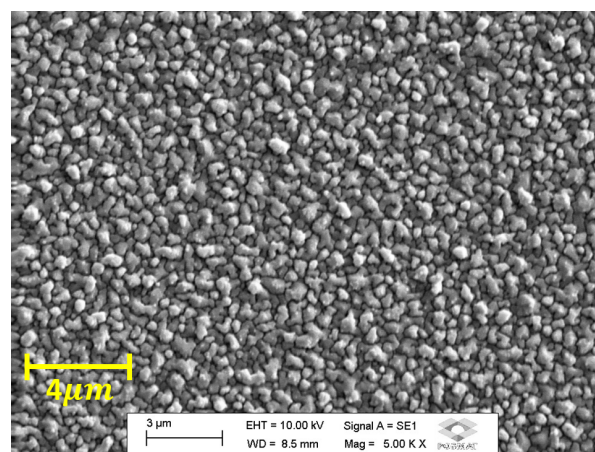
(a) Vidro Piranha (5,0k ampliação)



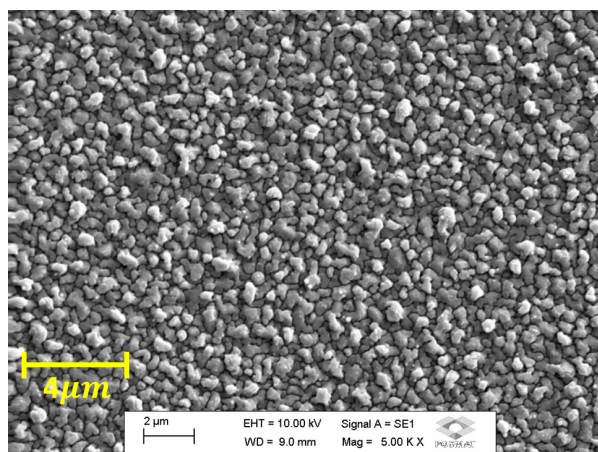
(b) Sílica Piranha (5,0k ampliação)



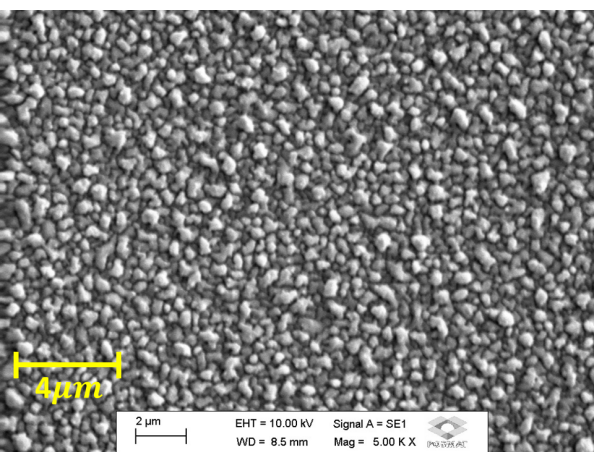
(c) Vidro Simples (5,0k ampliação)



(d) Sílica Simples (5,0k ampliação)



(e) Vidro Ozônio (5,0k ampliação)



(f) Sílica Ozônio (5,0k ampliação)

3.5 Filmes depositados por *Spin-coating*

Para fins comparativos, foram preparadas amostras utilizando a técnica de deposição por *spin-coating*. Inicialmente, o objetivo era fabricar as amostras por meio da evaporação

resistiva, utilizando o pó de In_2O_3 . No entanto, a síntese por essa rota não foi bem-sucedida, pois o pó do material saltava excessivamente do cadinho devido ao gradiente de temperatura formado. A parte inferior do material atingia a temperatura de ebulição, enquanto a parte superior ainda não havia alcançado a temperatura necessária para evaporar. Como alternativa, optou-se pelo uso da técnica sol-gel para realizar a deposição por *spin-coating*.

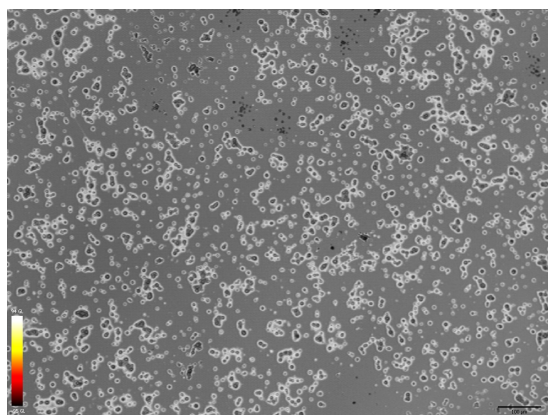
3.5.1 Caracterização Estrutural

Medidas de microscopia confocal foram realizadas para determinar a topografia e analisar as características da superfície das amostras, e estão mostradas nas figuras 52 e 53. Pode-se verificar que a amostra com 4 camadas apresenta um baixo recobrimento, com várias regiões onde ocorrem buracos (indicadas por áreas com contraste de coloração). No entanto, para as amostras mais espessas, essas áreas sem recobrimento pelo material foram significativamente reduzidas (figuras 54 e 56).

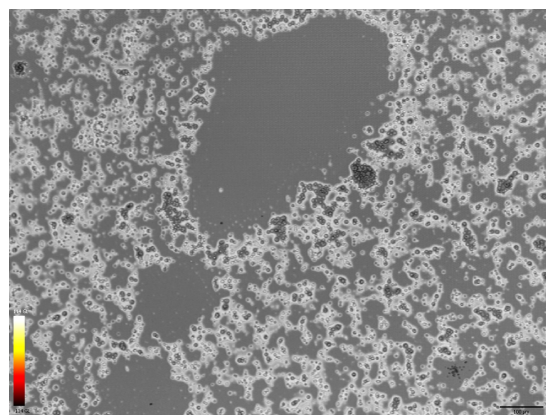
Outro ponto a ser observado é que, ao comparar a primeira e a segunda regiões de todas as amostras depositadas via *spin-coating*, nota-se uma falta de homogeneidade significativa. Essa falta de uniformidade compromete a reprodutibilidade das características da amostra, dificultando previsões confiáveis sobre suas propriedades físicas e químicas.

Vale destacar que o crescimento em formato de bastonetes, conforme apresentado nas imagens topográficas das figuras 53a, 53b, 55a, 55b, 57a e 57b, sugere que o crescimento do filme apresenta direções preferenciais. Essa orientação preferencial resulta na formação de grãos característicos em formato de "arroz". No entanto, como o objetivo principal deste trabalho não é o estudo aprofundado do método de deposição por *spin-coating*, essa questão não será explorada detalhadamente. Em vez disso, vem sendo realizado um estudo comparativo entre as topografias obtidas com cada um dos métodos de deposição utilizados.

Figura 52 – Medidas de *bright field* extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via *Spin-coating* com 4 camadas.

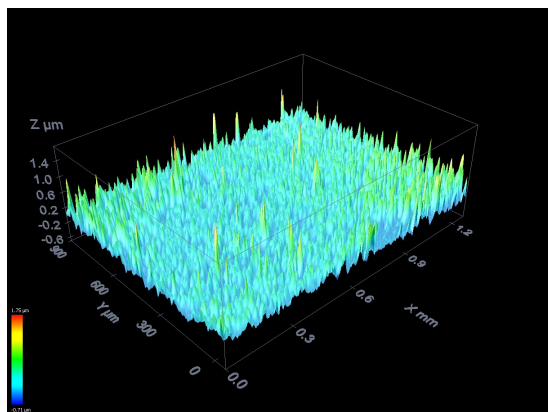


(a) Primeira região.

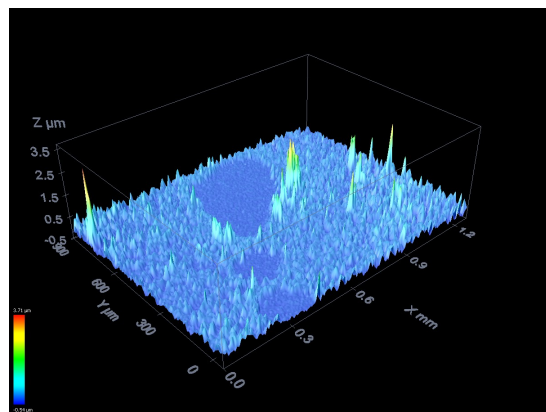


(b) Segunda região.

Figura 53 – Imagens de topografia extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via *Spin-coating* com 4 camadas.

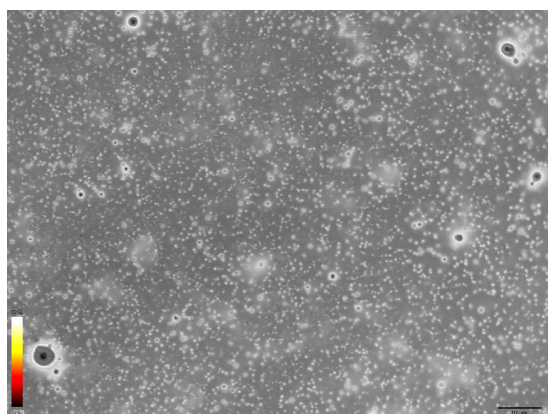


(a) Primeira região.

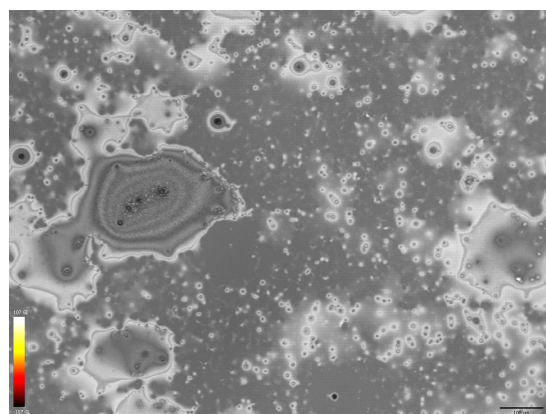


(b) Segunda região.

Figura 54 – Medidas de *bright field* extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via *Spin-coating* com 6 camadas.

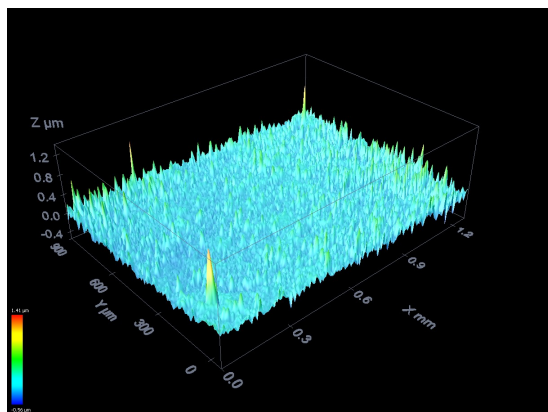


(a) Primeira região.

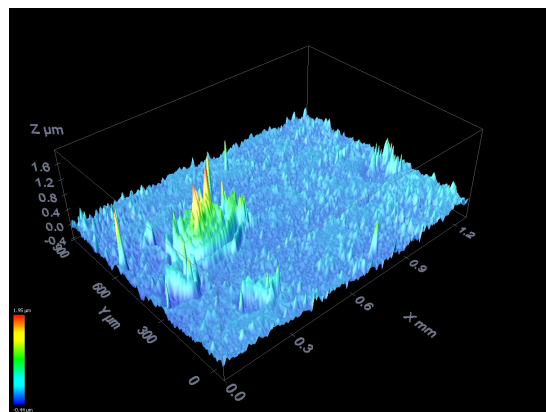


(b) Segunda região.

Figura 55 – Imagens de topografia extraídas via microscopia de confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via *Spin-coating* com 6 camadas.

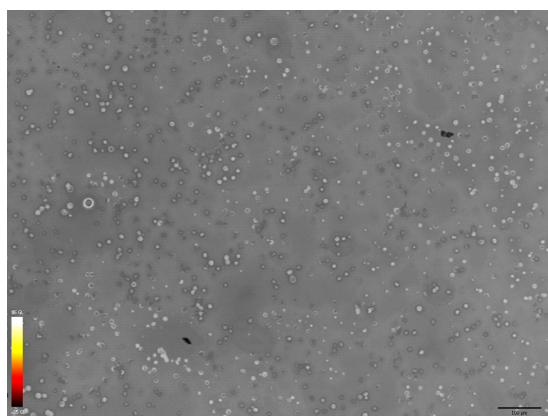


(a) Primeira região.

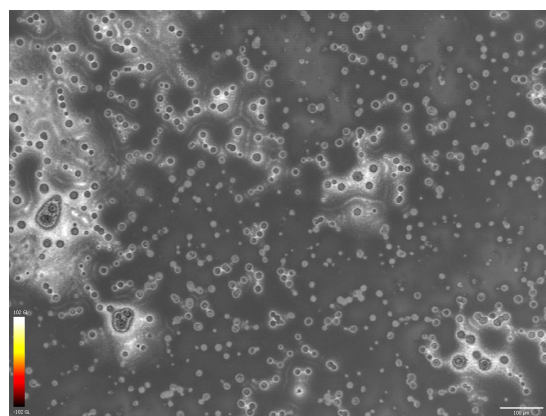


(b) Segunda região.

Figura 56 – Medidas de *bright field* extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via *Spin-coating* com 8 camadas.

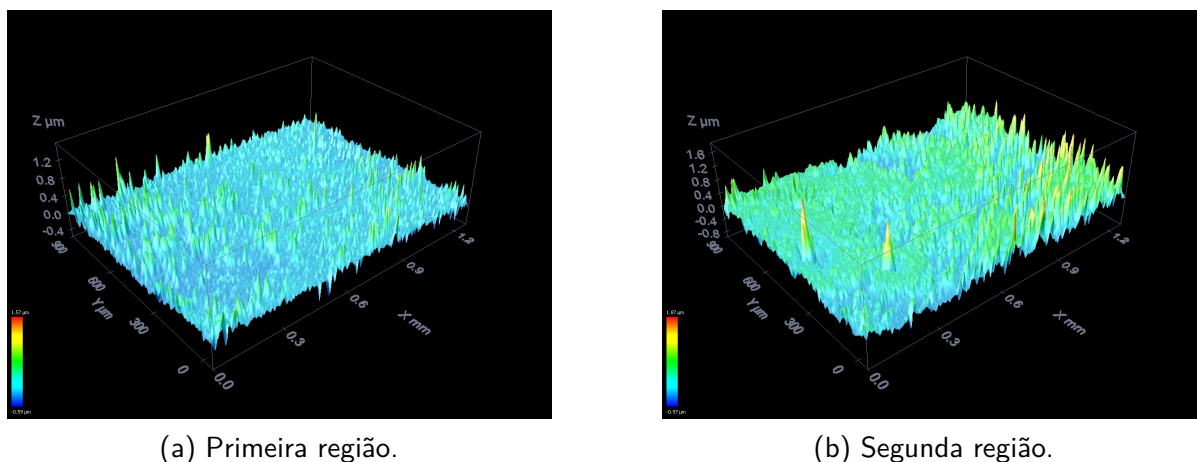


(a) Primeira região.



(b) Segunda região.

Figura 57 – Imagens de topografia extraídas via microscopia confocal dos filmes de In_2O_3 depositados via *spin-coating* com 8 camadas.



Nota-se, conforme as imagens de topografia apresentadas anteriormente (figuras 53, 55 e 57), uma falta de homogeneidade na superfície das amostras. Esse fato é digno de destaque, pois essa falta de homogeneidade dificulta a aplicação dos filmes em dispositivos. A ausência de uniformidade na superfície torna o processo de replicar resultados consistentes um desafio, prejudicando a viabilidade dos materiais em aplicações tecnológicas que exigem maior controle de parâmetros estruturais.

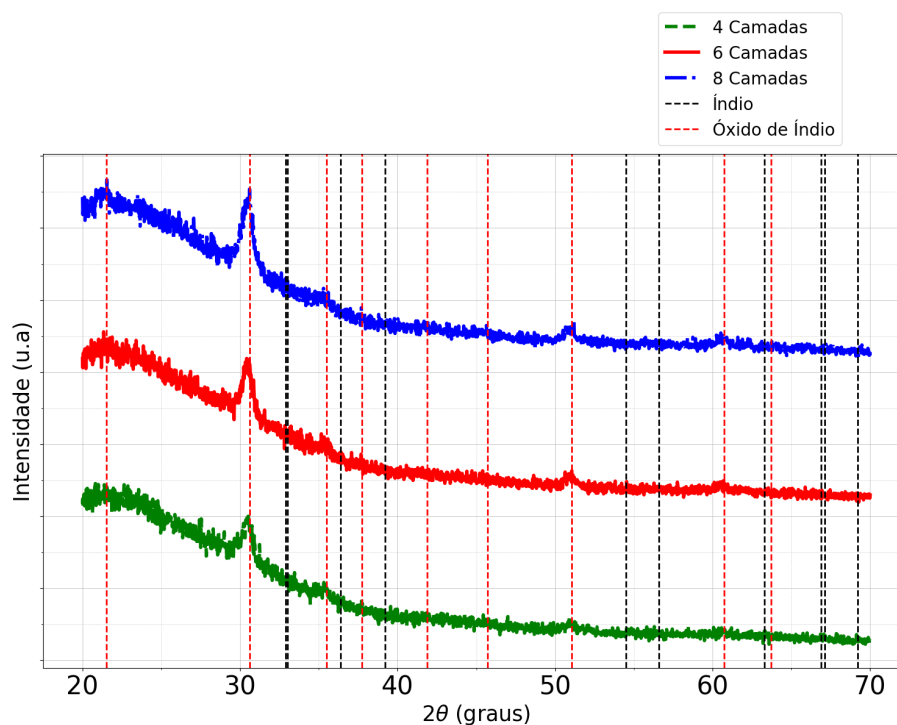
Devido aos grandes valores de *rms* das amostras, obtidos a partir de medidas de confocal, conforme apresentado na Tabela 14, medidas de AFM não foram realizadas o intuito de preservar as ponteiros do equipamento.

Tabela 14 – Rugosidades das amostras obtidas via *spin-coating*.

Número de camadas	rms (nm) (Região 1)	rms (nm) (Região 2)
4	179,86	190,03
6	91,446	155,44
8	108,99	211,15

A Figura 58 mostra difratogramas para as amostras de In_2O_3 depositadas por *spin-coating*. É possível observar que há a formação de uma estrutura cristalina mais amorfa, com picos mais largos, em comparação com os filmes obtidos a partir da oxidação do índio.

Figura 58 – Amostras depositadas utilizando um sol-gel com diferentes quantidades de camadas.



Com isso, pode-se observar que, ao comparar os métodos de *spin-coating* e evaporação resistiva, o método de evaporação resistiva apresenta uma maior homogeneidade nas topografias das amostras. Essa diferença impacta diversas outras propriedades físicas e químicas, uma vez que a topografia está diretamente relacionada ao mecanismo de crescimento do material, influenciando desde a transmitância até as propriedades elétricas. Como continuidade deste trabalho, pretende-se investigar mais profundamente as diferenças observadas entre as duas técnicas.

4 Conclusão

Com os resultados obtidos no trabalho, foi possível observar que a obtenção de filmes de In_2O_3 , através da oxidação de filmes de In depositados resistivamente, mostrou-se uma técnica promissora para obtenção de filmes do óxido.

Pode-se observar que um dos fatores que deve estar influenciando o crescimento dos filmes de índio, apresentados tanto na série 1 (Seção 3.3.1) quanto na série 2 (Seção 3.4.1), é a correlação entre a rugosidade e o grau de cristalinidade dos filmes. Isso pode ser notado ao analisar as intensidades dos picos nos difratogramas.

Outro ponto a destacar é o aparecimento de diferentes texturas nas amostras, tanto para os filmes de índio quanto de óxido de índio. Observa-se uma tendência na maioria dos filmes em apresentar textura. Entretanto, fatores como a qualidade da superfície do substrato podem induzir diferenças na interface substrato-filme, afetando o crescimento e favorecendo a formação de diferentes texturas. Regiões com alta rugosidade podem atuar como centros de nucleação, influenciando a orientação dos grãos formados.

Para o caso dos filmes de Índio, nota-se um crescimento preferencial no plano (103), para filmes depositados em sílica. No entanto, no caso de substrato de vidro, essa preferência diverge, com crescimento majoritário nos planos (002) e (101). Para o óxido de índio, ao analisar o coeficiente de textura, observa-se um crescimento preferencial no plano (431), divergindo apenas para o substrato de vidro limpo de maneira simples, onde a orientação preferencial ocorreu no plano (112).

Imagens topográficas obtidas via AFM e MEV revelam o aparecimento de grãos na superfície dos filmes e mostram uma boa homogeneidade na distribuição dos tamanhos médio desses. Enfatizando ainda mais que a técnica de evaporar o metal e oxidá-lo é uma boa opção para obtenção de In_2O_3 , uma vez que a técnica possui um custo de investimento relativamente baixo e pequeno consumo energético quando comparada com outras técnicas de PVD.

Medidas elétricas em função da temperatura revelaram que a natureza dos filmes obtidos tinha características de um material semicondutor uma vez que a condutividade elétrica crescia com o aumento da temperatura. Além disso, a técnica de *Hot Point Probe* mostrou que se trata de um semicondutor tipo n. Medidas de corrente em função do tempo sob fotoexcitação por um laser de He-Cd e mostraram-se em concordância com os valores calculados do *bandgap* óptico do material, 3,2 eV para o *bandgap* direto, mesma faixa de excitação do laser. O aumento da corrente produzido pela excitação do laser foi de 25% em temperatura ambiente e em vácuo.

Os resultados do *Hot Point Probe*, de material tipo n, e o comportamento semicondutor, define a possibilidade de utilização em dispositivos como em transistores de filme fino, onde o

In_2O_3 atuaria como a camada tipo n do dispositivo, ou mesmo nas duas funções de semicondutor e isolante, controlando-se a estequiometria de cada camada.

Outra característica observada nas amostras de In_2O_3 foi o fenômeno de PPC (fotocondutividade persistente). Ainda que as observações deste fenômeno sejam preliminares e necessitem de investigação mais aprofundada, os resultados indicam uma relação bem interessante com a temperatura, que mostra inclusive o PPC próximo da temperatura ambiente, o que pode ser usado em dispositivos.

Referências

- ALFANTAZI, A. M.; MOSKALYK, R. Processing of indium: a review. *Minerals Engineering*, Elsevier, v. 16, n. 8, p. 687–694, 2003.
- ASHCROFT, N.; MERMIN, N. *Física do estado sólido*. Cengage Learning, 2010. ISBN 9788522109029. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=gBITYgEACAAJ>>.
- ASKELAND, D.; FULAY, P. *The Science & Engineering of Materials*. Cengage Learning, 2005. ISBN 9780534553968. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=fRbZslUtpBYC>>.
- AZANI, M.-R.; HASSANPOUR, A.; TORRES, T. Benefits, problems, and solutions of silver nanowire transparent conductive electrodes in indium tin oxide (ito)-free flexible solar cells. *Advanced Energy Materials*, Wiley Online Library, v. 10, n. 48, p. 2002536, 2020.
- BADEKER, K. Concerning the electricity conductivity and the thermoelectric energy of several heavy metal bonds. *Annalen der Physik*, v. 22, p. 749, 1907.
- BEER. Bestimmung der absorption des rothen lichts in farbigen flüssigkeiten. *Annalen der Physik*, Wiley Online Library, v. 162, n. 5, p. 78–88, 1852.
- BLASKIEWICZ, S. F.; SOARES, L. L.; MASCARO, L. H. Um spin coater artesanal baseado em lixo eletrônico: uma alternativa versátil e de baixo custo. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 44, p. 1180–1183, 2021.
- BOUGUER, P. *Traité d'optique sur la gradation de la lumière*. [S.l.]: de l'imprimerie de HL Guerin & LF Delatour, rue Saint Jacques, à Saint . . . , 1760.
- BOUHDJER, A.; SAIDI, H.; ATTAF, A.; AIDA, M.; JLASSI, M.; BOUHAF, I.; BENKHETTA, Y.; BENDJEDIDI, H. Structural, morphological, optical, and electrical properties of In_2O_3 nanostructured thin films. *Optik*, Elsevier, v. 127, n. 18, p. 7319–7325, 2016.
- CAO, H.; QIU, X.; LIANG, Y.; ZHU, Q.; ZHAO, M. Room-temperature ultraviolet-emitting in 2 o 3 nanowires. *Applied physics letters*, American Institute of Physics, v. 83, n. 4, p. 761–763, 2003.
- CHARNAS, A.; ZHANG, Z.; LIN, Z.; ZHENG, D.; ZHANG, J.; SI, M.; YE, P. D. extremely thin amorphous indium oxide transistors. *Advanced Materials*, Wiley Online Library, v. 36, n. 9, p. 2304044, 2024.
- DAS, V. D.; KIRUPAVATHY, S.; DAMODARE, L.; LAKSHMINARAYAN, N. Optical and electrical investigations of indium oxide thin films prepared by thermal oxidation of indium thin films. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 79, n. 11, p. 8521–8530, 1996.
- DASARI, S. G.; NAGARAJU, P.; YELSANI, V.; TIRUMALA, S.; MV, R. R. Nanostructured indium oxide thin films as a room temperature toluene sensor. *ACS omega*, ACS Publications, v. 6, n. 27, p. 17442–17454, 2021.

DU, H. Y.; WANG, J.; YAO, P. J.; ZHAO, L.; TANG, Z. N. Investigation of gas sensing materials $\text{SnO}_2/\text{In}_2\text{O}_3$ composite nanofibers treated by oxygen plasma. *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, v. 543, p. 180–183, 2013.

EGERTON, R. F. et al. *Physical principles of electron microscopy*. [S.l.]: Springer, 2005. v. 56.

ELLMER, K.; MIENTUS, R. Carrier transport in polycrystalline transparent conductive oxides: A comparative study of zinc oxide and indium oxide. *Thin Solid Films*, v. 516, n. 14, p. 4620–4627, 2008. ISSN 0040-6090. 6th International Conference on Coatings on Glass and Plastics (ICCG6)- Advanced Coatings for Large-Area or High-Volume Products-. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609007009133>>.

ERHART, P.; KLEIN, A.; EGDELL, R. G.; ALBE, K. Band structure of indium oxide: Indirect versus direct band gap. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 75, n. 15, p. 153205, 2007.

FERREIRA, A. A. P.; YAMANAKA, H. Microscopia de força atômica aplicada em imunoenaios. *Química Nova*, SciELO Brasil, v. 29, p. 137–142, 2006.

FIZ Karlsruhe - ICSD. *Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*. 2024. Acessado em: 06 de setembro de 2024. Disponível em: <<https://icsd.fiz-karlsruhe.de/>>.

FLORIANO, E. A. *Estrutura eletrônica e propriedades elétricas fotoinduzidas em filmes finos de SnO_2 com dopagem de Sb, e formação de heteroestruturas com TiO_2* . Tese (Doutorado) — Universidade Estadual Paulista (Unesp), São Paulo, Brasil, 2012.

FORSH, E.; MARIKUTSA, A.; MARTYSHOV, M.; FORSH, P.; RUMYANTSEVA, M.; GASKOV, A.; KASHKAROV, P. Charge carrier transport mechanisms in nanocrystalline indium oxide. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 558, p. 320–325, 2014.

FRANK, G.; KÖSTLIN, H. Electrical properties and defect model of tin-doped indium oxide layers. *Applied Physics A*, Springer, v. 27, p. 197–206, 1982.

GIRTAN, M.; RUSU, G.; RUSU, G. The influence of preparation conditions on the electrical and optical properties of oxidized indium thin films. *Materials Science and Engineering: B*, v. 76, n. 2, p. 156–160, 2000. ISSN 0921-5107. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921510700004396>>.

GOLDSTEIN, J. I.; NEWBURY, D. E.; MICHAEL, J. R.; RITCHIE, N. W.; SCOTT, J. H. J.; JOY, D. C. *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis*. [S.l.]: springer, 2017.

GU, F.; LI, C.; HAN, D.; WANG, Z. Manipulating the defect structure (vo) of In_2O_3 nanoparticles for enhancement of formaldehyde detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 10, n. 1, p. 933–942, 2018. PMID: 29260847. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acsami.7b16832>>.

HALL, E. H. On the new action of magnetism on a permanent electric current. *American Journal of Science*, American Journal of Science, v. 3, n. 117, p. 161–186, 1880.

HE, J.; MENG, H.; XU, Y.; FENG, L. Hollow mesoporous In_2O_3 derived from mil-68 (in) for dual gas sensing of NO_2 and H_2 . *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 418, p. 136336, 2024.

HERZOG, T.; HABIBPOURMOGHADAM, A.; LOCMELIS, S.; LESINA, A. C.; POLARZ, S. Oxygen vacancy controlled hyperbolic metamaterial based on indium tin oxide (ito) nanotubes with switchable optical properties. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, p. 2407552, 2024.

HIMMERLICH, M.; EISENHARDT, A.; BERTHOLD, T.; WANG, C. Y.; CIMALLA, V.; AMBACHER, O.; KRISCHOK, S. Interaction of indium oxide nanoparticle film surfaces with ozone, oxygen and water. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 213, n. 3, p. 831–838, 2016.

HO, C.-H.; CHAN, C.-H.; TIEN, L.-C.; HUANG, Y.-S. Direct optical observation of band-edge excitons, band gap, and fermi level in degenerate semiconducting oxide nanowires in In_2O_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 115, n. 50, p. 25088–25096, 2011.

IDE, K.; NOMURA, K.; HOSONO, H.; KAMIYA, T. Electronic defects in amorphous oxide semiconductors: A review. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 216, n. 5, p. 1800372, 2019.

KARAZHANOV, S. Z.; RAVINDRAN, P.; VAJEESTON, P.; ULYASHIN, A.; FINSTAD, T.; FJELLVÅG, H. Phase stability, electronic structure, and optical properties of indium oxide polytypes. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, APS, v. 76, n. 7, p. 075129, 2007.

KIRIAKIDIS, G.; KATSARAKIS, N.; BENDER, M.; GAGAOUDAKIS, E.; CIMALLA, V. Inox thin films, candidates for novel chemical and optoelectronic applications. *Mater. Phys. Mech*, v. 1, n. 2, p. 83–98, 2000.

KITTEL, C. *Introdução À Física Do Estado Sólido (8a. Ed.)*. Grupo Gen - LTC, 2000. ISBN 9788521625476. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=XORtAQAACAAJ>>.

KOIDA, T.; NOMOTO, J. Effective mass of high-mobility in 2 o 3-based transparent conductive oxides fabricated by solid-phase crystallization. *Physical Review Materials*, APS, v. 6, n. 5, p. 055401, 2022.

KÜRSCHNER, D.; HALLUM, G.; VOGEL, S.; HUBER, H. P.; SCHULZ, W. Static and transient optical properties of thin film indium tin oxide during laser excitation. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, Elsevier, v. 209, p. 124119, 2023.

LAMBERT, J.-H. *Photometria sive de mensura et gradibus luminis, colorum et umbrae*. [S.l.]: Sumptibus viduae Eberhardi Klett, typis Christophori Petri Detleffsen, 1760.

LEE, M.-S.; CHOI, W. C.; KIM, E. K.; KIM, C. K.; MIN, S.-K. Characterization of the oxidized indium thin films with thermal oxidation. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 279, n. 1-2, p. 1–3, 1996.

LI, Z.; YAN, S.; ZHANG, S.; WANG, J.; SHEN, W.; WANG, Z.; FU, Y. Q. Ultra-sensitive uv and h2s dual functional sensors based on porous In_2O_3 nanoparticles operated at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 770, p. 721–731, 2019.

LIDE, D. *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Edition*. Taylor & Francis, 2004. (CRC Handbook of Chemistry and Physics, 85th Ed, v. 85). ISBN 9780849304859. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=WDI8hA006AC>>.

LIN, T.; HUANG, H.; MI, S.; XIE, C.; LIANG, D.; DANG, J.; XIE, J.; CHEN, S.; LIU, Y.; DUAN, Y. et al. Study on the fabrication and properties of eu-doped indium oxide films by sol-gel method. *Journal of Electronic Materials*, Springer, p. 1–14, 2024.

MAGARI, Y.; YEH, W.; INA, T.; FURUTA, M. Influence of grain boundary scattering on the field-effect mobility of solid-phase crystallized hydrogenated polycrystalline in₂o₃ (in₂o₃: H). *Nanomaterials*, MDPI, v. 12, n. 17, p. 2958, 2022.

MASSALSKI, T. B. *Structure of metals: crystallographic methods, principles, and data*. [S.l.]: McGraw-Hill, 1966.

OHRING, M. *Materials science of thin films: depositon and structure*. [S.l.]: Elsevier, 2001.

PADILHA, A. F.; JUNIOR, F. S. *Encruamento, recristalizacao, crescimento de grão e textura*. [S.l.]: Associação Brasileira de Metalurgia e Materiais, 2005.

PAN, C.; MA, T. High-quality transparent conductive indium oxide films prepared by thermal evaporation. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing, v. 37, n. 2, p. 163–165, 1980.

Luiz Felipe Kaezmarek Pedrini e Luis Vicente de Andrade Scalvi. *PeakSearch*. 2020. BR 51 2020 002936-1.

PETRITZ, R. L. Theory of photoconductivity in semiconductor films. *Physical Review*, APS, v. 104, n. 6, p. 1508, 1956.

PHAM, D. P.; PHAN, B. T.; NGUYEN, H. T.; TA, T. K. H.; MAENOSONO, S.; TRAN, C. V. et al. Control of preferred (222) crystalline orientation of sputtered indium tin oxide thin films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 570, p. 16–19, 2014.

PORCH, A.; MORGAN, D. V.; PERKS, R. M.; JONES, M.; EDWARDS, P. Transparent current spreading layers for optoelectronic devices. *Journal of applied physics*, AIP Publishing, v. 96, n. 8, p. 4211–4218, 2004.

PRADHAN, B. K.; MAURAYA, A. K.; CHATTERJEE, K.; PAL, P.; MUTHUSAMY, S. K. et al. High-sensitive and fast-responsive in₂o₃ thin film sensors for dual detection of no₂ and h₂s gases at room temperature. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 678, p. 161111, 2024.

REIMER, L. Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis. *Measurement Science and Technology*, v. 11, n. 12, p. 1826–1826, 2000.

ROWE, J. P.; LAMBE, A. T.; BRUNE, W. H. Technical note: Effect of varying the $\lambda = 185$ and 254 nm photon flux ratio on radical generation in oxidation flow reactors. *Atmospheric Chemistry and Physics*, v. 20, n. 21, p. 13417–13424, 2020. Disponível em: <<https://acp.copernicus.org/articles/20/13417/2020/>>.

SAVARIMUTHU, E.; LALITHAMBIKA, K.; RAJ, A. M. E.; NEHRU, L.; RAMAMURTHY, S.; THAYUMANAVAN, A.; SANJEEVIRAJA, C.; JAYACHANDRAN, M. Synthesis and materials properties of transparent conducting in₂o₃ films prepared by sol-gel-spin coating technique. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 68, n. 7, p. 1380–1389, 2007.

SHABBIR, M. N.; ALABADA, R.; AADIL, M.; AHMAD, Z.; ALOTHMAN, A. A.; ALMUHOUS, N. A.; KHAN, W. A.; MOHAMED, R. M. Synthesis, structural characterizations, and photocatalytic application of silver-doped indium oxide ceramic nanoparticles. *Ceramics International*, Elsevier, v. 50, n. 3, p. 4404–4414, 2024.

SHANTHI, E.; DUTTA, V.; BANERJEE, A.; CHOPRA, K. Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 51, n. 12, p. 6243–6251, 1980.

SHEN, G.; LIANG, B.; WANG, X.; HUANG, H.; CHEN, D.; WANG, Z. L. Ultrathin In_2O_3 nanowires with diameters below 4 nm: synthesis, reversible wettability switching behavior, and transparent thin-film transistor applications. *Acs Nano*, ACS Publications, v. 5, n. 8, p. 6148–6155, 2011.

SI, M.; LIN, Z.; CHEN, Z.; SUN, X.; WANG, H.; YE, P. D. Scaled indium oxide transistors fabricated using atomic layer deposition. *Nature Electronics*, Nature Publishing Group UK London, v. 5, n. 3, p. 164–170, 2022.

SMILGIES, D.-M. Scherrer grain-size analysis adapted to grazing-incidence scattering with area detectors. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 42, n. 6, p. 1030–1034, 2009.

SMITH, D. *Thin-Film Deposition: Principles and Practice*. McGraw-Hill Education, 1995. ISBN 9780070585027. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=kTVkwRWwxFYC>>.

SONG, Y.; YANG, B.; MA, Z.; SONG, Y.; SUN, J. Fabrication of $\text{Sn}/\text{In}_2\text{O}_3$ -x based microsphere for photoexcitation enhancing the NO_2 gas detection properties. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 379, p. 133162, 2023.

SOUADA, M.; LOUAGE, C.; DOISY, J.-Y.; MEUNIER, L.; BENDERRAG, A.; OUDDANE, B.; BELLAYER, S.; NUNS, N.; TRAISNEL, M.; MASCHKE, U. Extraction of indium-tin oxide from end-of-life lcd panels using ultrasound assisted acid leaching. *Ultrasonics sonochemistry*, Elsevier, v. 40, p. 929–936, 2018.

SUDHA, A.; SHARMA, S.; MAITY, T. Effects of annealing temperature on structural and electrical properties of indium oxide thin films prepared by thermal evaporation. *Materials Letters*, Elsevier, v. 157, p. 19–22, 2015.

SUN, H.; SHEN, L.; LIU, Z.; CHEN, J.; ZHANG, R.; CHENG, J.; ZHANG, X. Preparation and photoelectric properties of nitrogen doped indium oxide films with preferred orientation. *Journal of the Chinese Ceramic Society*, v. 51, n. 1, p. 145, 2023.

SZE, S.; LI, Y.; NG, K. *Physics of Semiconductor Devices*. Wiley, 2021. ISBN 9781119429111. Disponível em: <<https://books.google.com.br/books?id=pf4VEAAAQBAJ>>.

TARSOLY, G.; ZHAO, H.-L.; WANG, X.-L.; LEE, J.-Y.; KIM, S.-J. Optimized responsivity of a phototransistor using graphene oxide-doped solution-processed indium oxide active layer toward neuromorphic applications. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 12, n. 31, p. 12090–12098, 2024.

TAUC, J.; MENTH, A. States in the gap. *Journal of non-crystalline solids*, Elsevier, v. 8, p. 569–585, 1972.

THILAKAN, P.; KUMAR, J. Studies on the preferred orientation changes and its influenced properties on ito thin films. *Vacuum*, Elsevier, v. 48, n. 5, p. 463–466, 1997.

WANG, X.; LI, Y.; JIN, X.; SUN, G.; CAO, J.; WANG, Y. The effects of co doping on the gas sensing performance of In_2O_3 porous nanospheres. *Sensors and Actuators B: Chemical*, Elsevier, v. 403, p. 135155, 2024.

WANG, X.-L.; ZHAO, H.-L.; TARSOLY, G.; ZHU, H.; LEE, J.-Y.; KIM, S.-J. Effect of the gas flow rate in the focused-oxygen plasma treatment of solution-processed indium oxide thin film transistors. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 643, p. 158651, 2024.

WICKERSHAM, C.; GREENE, J. The effect of substrate bias on the electrical and optical properties of In_2O_3 films grown by rf sputtering. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 47, n. 1, p. 329–337, 1978.

XIROUCHAKI, C.; MOSCHOVIS, K.; CHATZITHEODORIDIS, E.; KIRIAKIDIS, G.; BOYE, H.; MORGEN, P. Structural and chemical characterization of as-deposited microcrystalline indium oxide films prepared by dc reactive magnetron sputtering. *Journal of electronic materials*, Springer, v. 28, p. 26–34, 1999.

ZHANG, H.; ZHANG, D.; YANG, Y.; ZHOU, L.; LIU, Y.; LIU, W.; SUN, Y.; GUO, Y.; JI, Y. Eco-friendly triboelectric nanogenerator for self-powering stacked In_2O_3 nanosheets/ppy nanoparticles-based NO_2 gas sensor. *Nano Energy*, Elsevier, v. 128, p. 109978, 2024.

Apêndices

APÊNDICE A – *Programas*

A.1 Programa para o Cálculo do Coeficiente de Textura - *Python*

Listing A.1 – Programa para cálculo do coeficiente de textura.

```
1      import numpy as np
2      import matplotlib.pyplot as plt
3      import pandas as pd
4
5      lista_unica = # Indio ou Oxido
6      # para o indio [33.0, 36.4, 39.2, 54.5, 56.6, 63.3, 67.1,
7      #               69.2]
8      # para o oxido de indio [21.51, 30.66, 35.55, 41.96, 45.81,
9      #                       51.16, 60.84]
10
11     # Funcao para determinar uma regioao ao redor de um ponto de
12     # interesse
13
14     def definir_regioes(lista, largura=0.5):
15         regioes = [(x - largura, x + largura) for x in lista]
16         return regioes
17
18     # Definir as regioes de varredura
19     regioes_lista_unica = definir_regioes(lista_unica, 0.15)
20
21     # Funcao para encontrar maximos nas regioes definidas
22     def encontrar_maximos(dado, regioes):
23         resultados = {}
24
25         for i, (inicio, fim) in enumerate(regioes):
26             # Filtrar os dados dentro da regioao
27             subset = dado[(dado['2theta'] > inicio) & (dado['2
28             theta'] <= fim)]
29
30             # Encontrar o maximo da coluna 'Intensidade'
31             if not subset.empty:
32                 max_valor = subset['Intensidade'].max()
33                 max_index = subset['Intensidade'].idxmax()
34                 max_2theta = dado.loc[max_index, '2theta']
35
36             # Armazenar o resultado
37             resultados[f'Regiao {i+1} ({inicio}-{fim})'] = {
38                 '2theta': max_2theta,
39                 'Intensidade': max_valor,
```

```

35         }
36     else:
37         resultados[f'Regiao {i+1} ({inicio}-{fim})'] = {
38             '2theta': None,
39             'Intensidade': None,
40         }
41
42     return pd.DataFrame(resultados).T
43
44
45     # Nome do arquivo referencia (Ficha cristalografica)
46     nome_referencia = #Nome Arquivo Referencia
47
48     dados_referencia = pd.read_csv(nome_referencia, sep=',',
49                                     header=None)
50     dados_referencia.columns = ['2theta', 'Intensidade']
51
52     # Normalizar dados de referencia
53     dados_referencia['Intensidade'] = dados_referencia['
54         Intensidade'] / dados_referencia['Intensidade'].max()
55
56     # Encontrar maximos para cada lista
57     dados_referencia = encontrar_maximos(dados_referencia,
58     regioes_lista_unica)
59
60     # Remover duplicatas
61     dados_referencia.drop_duplicates(inplace=True, subset='2
62         theta')
63
64     # Carregar os dados
65     nome_experimento = #Nome arquivo para a analise
66     dados_experimento = pd.read_csv(nome_experimento, sep='\s+',
67                                     header=None)
68     dados_experimento.columns = ['2theta', 'Intensidade']
69     dados_experimento.drop_duplicates(inplace=True, subset='2
70         theta')
71     dados_experimento.reset_index(inplace=True)
72
73     # Normalizar a intensidade
74     dados_experimento['Intensidade'] = dados_experimento['
75         Intensidade'] / dados_experimento['Intensidade'].max()
76
77     # Encontrar maximos para cada lista
78     dados_experimento = encontrar_maximos(dados_experimento,
79     regioes_lista_unica)
80
81     dados_finais = dados_referencia[['2theta', 'Intensidade']]

```

```
74     dados_finais.rename(columns = {'Intensidade': 'Intensidade
75     Referencia'}, inplace = True)
76
77     dados_finais['Intensidade Experimento'] = dados_experimento[
78     'Intensidade']
79
80     constate = 0
81     for i in range(0, len(dados_experimento['2theta'])):
82         constate += dados_experimento['Intensidade'].iloc[i] /
            dados_referencia['Intensidade'].iloc[i]
83     constante = constate / len(dados_experimento['2theta'])
84     dados_finais['Coeficiente'] = dados_finais['Intensidade
85     Experimento'] / dados_finais['Intensidade Referencia'] /
86     constante
87     dados_finais[['2theta', 'Coeficiente']]
```


APÊNDICE B – *Dados - Tabelas*

B.1 Tabelas - Filmes de Índio

Tabela B1 – Coeficiente de textura dos filmes de índio série 1.

Limpeza	Plano	Coeficiente de textura
Piranha	(101)	1,468
	(002)	2,099
	(110)	0,325
	(112)	0,967
	(200)	0,734
	(103)	1,214
	(211)	0,870
	(202)	0,322
Simples	(101)	1,617
	(002)	1,888
	(110)	0,263
	(112)	0,726
	(200)	0,597
	(103)	1,475
	(211)	1,321
	(202)	0,113
Ozônio	(101)	1,659
	(002)	2,013
	(110)	0,334
	(112)	0,731
	(200)	0,651
	(103)	1,296
	(211)	1,142
	(202)	0,174

(a) Vidro

Limpeza	Plano	Coeficiente de textura
Piranha	(101)	1,158
	(002)	1,581
	(110)	0,346
	(112)	0,718
	(200)	0,692
	(103)	1,684
	(211)	1,545
	(202)	0,276
Simples	(101)	0,481
	(002)	1,205
	(110)	0,396
	(112)	0,508
	(200)	0,617
	(103)	2,334
	(211)	2,124
	(202)	0,334
Ozônio	(101)	0,591
	(002)	1,302
	(110)	0,320
	(112)	0,724
	(200)	1,254
	(103)	1,484
	(211)	1,381
	(202)	0,943

(b) Sílica

Tabela B2 – Coeficiente de textura dos filmes de índio série 2.

Limpeza	Plano	Coeficiente de textura
Piranha	(101)	2,212
	(002)	2,281
	(110)	0,292
	(112)	0,799
	(200)	0,577
	(103)	1,03
	(211)	0,513
	(202)	0,296
Simples	(101)	0,945
	(002)	1,664
	(110)	0,374
	(112)	0,655
	(200)	0,782
	(103)	1,689
	(211)	1,451
	(202)	0,441
Ozônio	(101)	1,493
	(002)	2,23
	(110)	0,305
	(112)	0,884
	(200)	0,685
	(103)	1,168
	(211)	1,008
	(202)	0,226

(a) Vidro

Limpeza	Plano	Coeficiente de textura
Piranha	(101)	0,855
	(002)	1,607
	(110)	0,473
	(112)	0,859
	(200)	1,043
	(103)	1,586
	(211)	1,187
	(202)	0,390
Simples	(101)	0,462
	(002)	0,981
	(110)	0,310
	(112)	0,406
	(200)	0,905
	(103)	2,232
	(211)	1,93
	(202)	0,775
Ozônio	(101)	0,591
	(002)	1,302
	(110)	0,320
	(112)	0,724
	(200)	1,254
	(103)	1,484
	(211)	1,381
	(202)	0,943

(b) Sílica

Tabela B3 – Cristalitos das amostras de Índio, série 1.

Substrato	Método	Plano cristalográfico (h k l)	Tamanho Cristalito (nm)	Tamanho médio (nm)
Vidro	Piranha	(101)	19.715	19.101
		(002)	17.683	
		(110)	15.272	
		(112)	21.792	
		(200)	20.571	
		(103)	19.747	
		(211)	18.927	
	Ozônio	(101)	21.007	18.15
		(002)	19.430	
		(110)	12.910	
		(112)	20.065	
		(200)	14.024	
		(103)	19.523	
		(211)	20.088	
	Simples	(101)	20.473	17.918
		(002)	19.284	
		(110)	14.898	
		(112)	20.046	
		(200)	11.508	
		(103)	18.785	
		(211)	20.431	
Sílica	Piranha	(101)	20.811	18.493
		(002)	17.864	
		(110)	14.371	
		(112)	20.832	
		(200)	17.491	
		(103)	19.271	
		(211)	18.813	
	Ozônio	(101)	15.430	13.018
		(002)	14.281	
		(110)	10.297	
		(112)	14.098	
		(200)	4.963	
		(103)	15.909	
		(211)	16.151	
	Simples	(101)	17.054	16.007
		(002)	16.560	
		(110)	13.118	
		(112)	18.504	
		(200)	10.185	
		(103)	18.080	
		(211)	18.549	

Tabela B4 – Tamanho dos cristalitos das amostras de Índio, série 2.

Substrato	Método	Plano cristalográfico (h k l)	Tamanho Cristalito (nm)	Tamanho médio (nm)
Vidro	Piranha	(101)	19.039	17.851
		(002)	16.781	
		(110)	15.897	
		(112)	20.164	
		(200)	16.856	
		(103)	18.324	
		(211)	17.895	
	Ozônio	(101)	19.640	17.367
		(002)	18.480	
		(110)	13.262	
		(112)	20.727	
		(200)	12.036	
		(103)	18.399	
		(211)	19.025	
	Simples	(101)	18.158	16.785
		(002)	17.424	
		(110)	12.774	
		(112)	14.876	
		(200)	16.974	
		(103)	19.575	
		(211)	17.716	
Sílica	Piranha	(101)	16.476	12.639
		(002)	16.328	
		(110)	8.068	
		(112)	10.465	
		(200)	6.081	
		(103)	15.283	
		(211)	15.769	
	Ozônio	(101)	16.346	14.086
		(002)	12.329	
		(110)	7.967	
		(112)	13.569	
		(200)	15.381	
		(103)	15.523	
		(211)	17.487	
	Simples	(101)	18.167	16.411
		(002)	15.684	
		(110)	11.776	
		(112)	11.584	
		(200)	26.064	
		(103)	15.234	
		(211)	16.370	

B.2 Tabelas - Filmes de Óxido de Índio

Tabela B5 – Coeficiente de textura dos filmes de óxido série 2.

Limpeza	Plano	Coeficiente de textura
Piranha	(112)	1,229
	(222)	0,422
	(400)	0,126
	(332)	1,299
	(431)	2,537
	(440)	0,277
	(622)	1,110
Simples	(112)	1,231
	(222)	0,362
	(400)	0,133
	(332)	0,953
	(431)	2,869
	(440)	0,272
	(622)	1,180
Ozônio	(112)	1,368
	(222)	0,389
	(400)	0,124
	(332)	1,080
	(431)	2,722
	(440)	0,233
	(622)	1,083

(a) Vidro

Limpeza	Plano	Coeficiente de textura
Piranha	(112)	1,483
	(222)	0,309
	(400)	0,084
	(332)	1,468
	(431)	2,359
	(440)	0,157
	(622)	1,139
Simples	(112)	0,943
	(222)	0,254
	(400)	0,070
	(332)	0,829
	(431)	2,923
	(440)	0,213
	(622)	1,767
Ozônio	(112)	1,408
	(222)	0,289
	(400)	0,074
	(332)	0,953
	(431)	2,750
	(440)	0,206
	(622)	1,319

(b) Sílica

Tabela B6 – Cristalitos das amostras de In_2O_3 , leva 2.

Substrato	Método	Plano cristalográfico (h k l)	Tamanho Cristalito (nm)	Tamanho médio (nm)
Vidro	Piranha	(112)	10.213	13.4
		(222)	15.244	
		(400)	13.839	
		(332)	11.925	
		(431)	12.918	
		(440)	14.862	
		(622)	15.146	
	Ozônio	(112)	8.501	13.458
		(222)	15.872	
		(400)	14.539	
		(332)	12.015	
		(431)	14.575	
		(440)	14.383	
		(622)	14.318	
	Simples	(112)	6.432	13.193
		(222)	16.088	
		(400)	14.142	
		(332)	14.195	
		(431)	12.995	
		(440)	14.390	
		(622)	14.111	
Sílica	Piranha	(112)	5.933	12.119
		(222)	15.458	
		(400)	11.868	
		(332)	13.475	
		(431)	12.586	
		(440)	12.915	
		(622)	12.599	
	Ozônio	(112)	1.747	11.219
		(222)	16.82	
		(400)	13.375	
		(332)	8.7	
		(431)	12.45	
		(440)	12.379	
		(622)	13.059	
	Simples	(112)	3.255	11.594
		(222)	14.887	
		(400)	14.849	
		(332)	10.687	
		(431)	11.087	
		(440)	12.657	
		(622)	13.738	

APÊNDICE C – *Dados - Medidas de efeito Hall*

C.0.1 Figuras efeito Hall

Figura C1 – Tensão no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza simples.

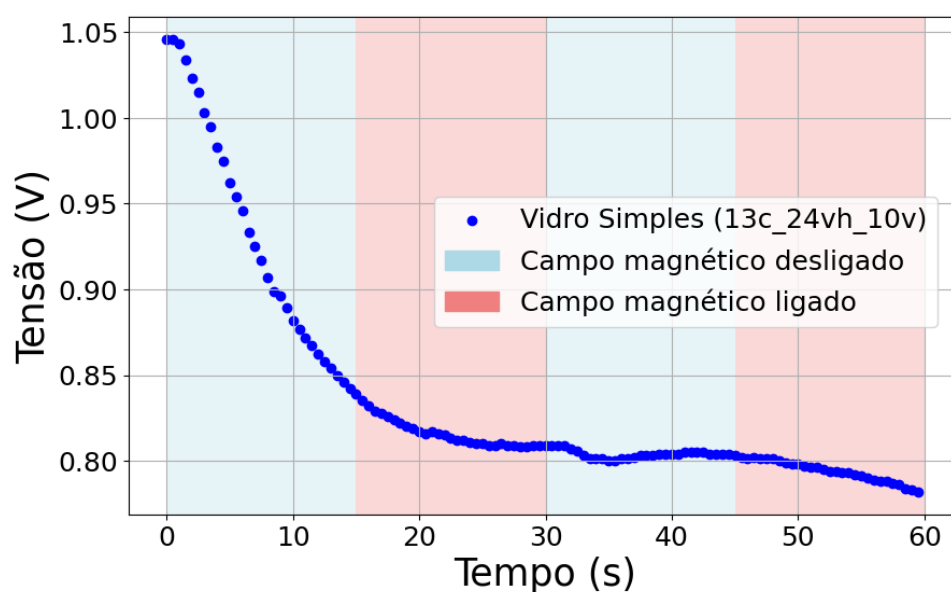


Figura C2 – Corrente no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza simples.

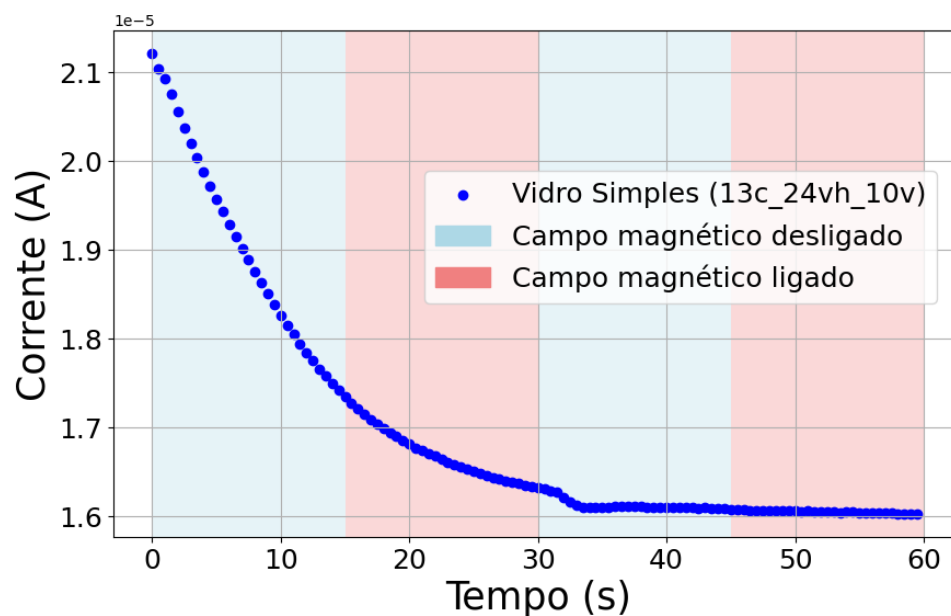


Figura C3 – Tensão no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza com ozônio.

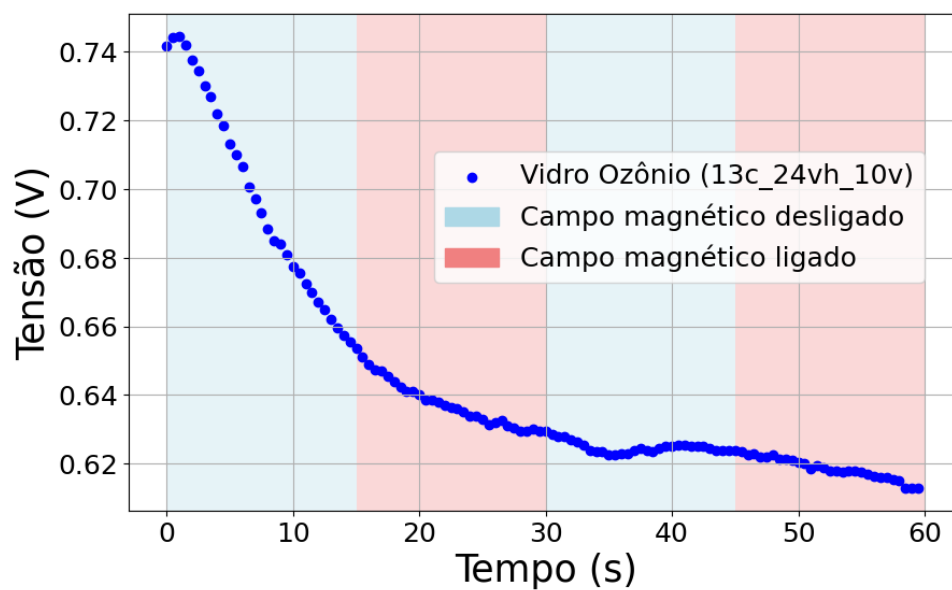


Figura C4 – Corrente no tempo em amostra de óxido sobre substrato vidro utilizando o método de limpeza com ozônio.

