



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
“JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
Câmpus de São José do Rio Preto

José Bruno Cantuária

**Análise Fatorial de Múltiplos Parâmetros de Desempenho Elétrico
de Filmes Finos de Óxidos Metálicos Processados por Solução**

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto/SP
2018

José Bruno Cantuária

**Análise Fatorial de Múltiplos Parâmetros de Desempenho Elétrico
de Filmes Finos de Óxidos Metálicos Processados por Solução**

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES. Proc 1626028

Orientador: Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos

São José do Rio Preto/SP
2018

C233a	Cantuária, José Bruno Análise fatorial de múltiplos parâmetros de desempenho elétrico de filmes finos de óxidos metálicos processados por solução / José Bruno Cantuária. -- São José do Rio Preto, 2018 73 f. : il., tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto Orientador: Lucas Fugikawa Santos 1. Análise Fatorial. 2. Semicondutores. 3. Filmes finos. 4. Óxidos metálicos. 5. Óxido de Zinco. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Biociências Letras e Ciências Exatas, São José do Rio Preto. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

José Bruno Cantuária

Análise Fatorial de Múltiplos Parâmetros de Desempenho Elétrico de Filmes Finos
de Óxidos Metálicos Processados por Solução

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Biofísica Molecular, junto ao programa de Pós-Graduação em Biofísica Molecular, do Instituto de Biociências, Letras e Ciências Exatas da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, Campus de São José do Rio Preto.

Financiadora: CAPES. Processo 1626028

Comissão Examinadora

Prof. Dr. Lucas Fugikawa Santos
UNESP – Campus de Rio Claro
Orientador

Prof. Dr. Giovani Fornereto Gozzi
UNESP – Campus de Rio Claro

Prof. Dr. Roberto Mendonça Faria
Instituto de Física de São Carlos – Universidade de São Paulo

Rio Claro
03 de Setembro de 2018

Dedico este trabalho à minha
família e amigos que me
apoiaram muito e me
incentivaram a realizá-lo.

Agradecimentos

Agradeço ao meu orientador, professor Lucas Fugikawa Santos, pela dedicação, paciência, orientação, empenho e pelos ensinamentos tornando possível a realização desse trabalho.

Agradeço a Deus pelo fôlego de vida e pelo seu infinito Amor. Aos meus pais José Alves e Geralda Lopes por todo amor e apoio em tudo na minha vida. O esforço que eles tiveram desde a juventude buscando uma melhor qualidade de vida, foram essenciais para que hoje pudesse realizar meus sonhos e me dar suporte. E agradeço aos meus irmãos Carlos Alberto e Janaina e sobrinhos Jamilly Victória, Abner Gabriel e Alisson por todo apoio, confiança e amizade em todos os momentos da minha vida. Muito obrigado!

Agradeço à todos do laboratório de pesquisa de São José do Rio Preto, pela grande amizade e ajuda, sendo eles o Guilherme Rodrigues de Lima, João Paulo Braga, Josué Alexsander, Murilo Sanches, Thalita Antoniassi Canassa e Renan Pereira Pedro.

Agradeço pelas amizades feitas desde a minha graduação, pelas diversões e pelas ajudas para que eu pudesse me graduar e assim iniciar meu trabalho na pós-graduação, sendo eles Amanda Beatriz Quadre, Alessandro Mendonça Ferreira, Eder Juno Nicolau Terra, Jéssica Tedesco, Hugo de Oliveira Batael, Karoline Sanches, Luan Celso, Paulo Henrique da Silva, Raphael Vinícius Rodrigues e Saiara Fabiana Menezes.

Agradeço ao prof. Dr. Giovanni Fornereto Gozzi pela contribuição, ajuda e paciência durante a realização deste trabalho. Aos novos amigos do laboratório de pesquisa de Rio Claro, pela amizade e colaboração sendo eles Alisson Henrique, André Paganotti, Danilo dos Santos, Denis Expedito, Kayo de Oliveira, Lucas Augusto Moisés, Luiza Gualter e Raíssa.

Agradeço à todos os professores e técnicos, em especial ao técnico Barbosa, do departamento de física de São José do Rio Preto pelos ensinamentos e colaboração.

Agradeço à CAPES pela bolsa de estudos concedida: o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

RESUMO

Neste trabalho, foram estudadas as propriedades elétricas de filmes finos de óxido de zinco (ZnO) depositados por solução (*spin-coating*) de um precursor orgânico (acetato de zinco) em diferentes condições ambientais (temperatura, umidade e irradiância de luz), controladas em laboratório. A corrente dos dispositivos produzidos foi monitorada em função do tempo usando como parâmetros a irradiância de luz (entre 107 e 433 W/m²) usando uma lâmpada com espectro na região do ultravioleta-visível-infravermelho próximo (UV-vis-NIR) com o intuito de simular o espectro solar, a dose de irradiação (controlada pelo tempo de irradiação, entre 30 minutos e 120 minutos), a tensão aplicada (5 V e 30 V), a umidade relativa do ambiente (entre 30% e 80%) e a temperatura (32 °C e 50 °C). Além de um tempo de resposta considerável (da ordem de vários minutos) para a condutividade atingir o seu valor final após a incidência de luz, percebeu-se um fenômeno de fotocondutividade persistente (após o desligamento da luz). Diversos parâmetros de resposta (valor máximo de condutância, condutância final sob irradiação, tempo de subida, tempo de queda, etc.) foram definidos e utilizados como dados de entrada de uma análise de resultados baseados em uma análise multifatorial completa, de dois níveis, envolvendo como fatores as condições ambientais da realização dos ensaios. O design experimental (DOE) utilizado teve 5 fatores (temperatura, umidade, dose, irradiância e temperatura), totalizando 32 corridas experimentais, adicionados a mais 3 corridas experimentais com valores intermediários dos fatores, com o intuito de aumentar o número de graus de liberdade do sistema. A análise de variância (ANOVA) foi realizada nos resultados obtidos com o intuito de se determinar a significância dos fatores nos efeitos observados. Por fim, os resultados obtidos foram utilizados para se compor modelos de resposta que podem ser utilizados na predição dos resultados experimentais a partir da geração de superfícies de resposta em determinadas condições ambientais específicas.

Palavras-chave: óxido de zinco, processamento por solução, design de experimentos, ANOVA, fotocondutividade.

ABSTRACT

In the present work, the electrical properties of zinc oxide (ZnO) thin-films deposited from organic precursor (zinc acetate) solutions by spin-coating were studied at different laboratory controlled conditions (temperature, humidity and light-irradiation). The current of the devices was monitored as a function of time using parameters as the light-irradiation (between 107 and 433 W/m²) using a lamp with the spectrum in the UV-visible-near infrared (UV-vis-NIR) region, simulating the solar spectrum, the irradiation dose (controlled by the irradiation time, between 30 and 120 minutes), the applied voltage (between 5 and 30 V), the environment relative humidity (between 30% and 80%) and the temperature (between 32 °C and 50 °C). Besides, a considerable response time (in the order of few minutes) needed for the conductivity to achieve its final value under irradiation, a persistent photoconductivity effect (after the light was put off) was observed. Several response parameters (maximum conductance, final conductance under irradiation, risetime, fall time, etc.) were defined and used as input data of a two-level full-multifactorial analysis involving as factors the environmental experimental conditions. A design of experiments (DOE) using 5 factors (temperature, humidity, irradiance, dose and temperature), totalizing 32 experimental runs, added to additional 3 intermediate factor value runs to increase the number of degrees of freedom in the system. Analysis of variance (ANOVA) was performed on the results aiming to determine the factor significance on the observed effects. After all, the obtained results were used to build models which can be used on the result prediction of the experimental results, by generating response surfaces at specific environmental conditions.

Keywords: zinc oxide, solution processing, design of experiments, ANOVA, photoconductivity.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Ilustrações da utilização de sensores no campo e o envio dos dados para tomada de decisão pelos agricultores.....	2
Figura 1.2: Representação esquemática de bandas de energia. Material Isolante com baixa ou nenhuma condutividade elétrica com alto <i>band gap</i> a); semicondutor b) e condutor c).....	3
Figura 1.3: Estrutura Química do ZnO do Tipo Wurtzita.....	5
Figura 1.4: <i>Design</i> do dispositivo sensor e nomeação dos itens constituintes.....	6
Figura 1.5: Promoção de um elétron em semicondutores diretos a) e semicondutores indiretos b).....	6
Figura 1.6: Representação do fenômeno da fotocondutividade num material semicondutor. Com a incidência de luz ($h\nu \geq E_g$), elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução.....	7
Figura 1.7: Modelo físico de absorbância de moléculas de O ₂ nos grãos do material semicondutor cristalino do tipo-n a), Modelo de banda de energia referente ao modelo de 1.a com a absorção e dessorção de íons b). Imagem adaptada da referência [18].....	8
Figura 3.1: Imagens dos equipamentos utilizados nos procedimentos de limpeza dos substratos retiradas dos sites dos fabricantes. Banho ultrassom Unique Ultrasonic Cleaner a), Plasma Cleaner PDC-35G e sua bomba de vácuo para a produção do mesmo b).	16
Figura 3.2: Representação ilustrativa da deposição de filme fino pela técnica de <i>spin-coating</i> . Aplicação da solução precursora sobre a superfície (à direita); espalhamento do material por toda a área por rotação (à esquerda).....	17
Figura 3.3: Imagem do spinner utilizado nos experimentos da marca Laurell Technologies Corporation.....	18
Figura 3.4: Foto da evaporadora térmica de metais Edwards AUTO 305 a); máscara utilizada para deposição dos eletrodos na amostra b); e a amostra obtida após todos os procedimentos de fabricação c).....	18
Figura 3.5.1: Micro controlador Arduino Nano utilizado neste trabalho.....	19
Figura 3.5.2: Sensor de temperatura e umidade DHT 22.....	20

Figura 3.5.3: Resistência elétrica do tipo secador de cabelo.....	20
Figura 3.5.4: Cooler axial de refrigeração utilizado para distribuição de temperatura.....	21
Figura 3.6: Circuito de potência PID construído para controle de temperatura na câmara de medidas. Item 1 (optoacoplador MOC3041), Item 2 (TRIAC BTA 41600B).....	21
Figura 3.7: Desenho das trilhas condutoras com uma caneta permanente sobre a placa cobreada a); Imersão da placa cobreada na solução de Percloroeto de ferro para remoção de cobre das partes não riscadas b); Circuito final com os itens soldados c).....	22
Figura 3.8: Porta amostra com vista superior para o fotodiodo a); vista inferior do porta amostra mostrando a amostra fixada e com contato elétrico nos eletrodos b) e o fotodiodo Hamamatsu modelo SI-1133-01 c).....	23
Figura 3.9: Esquemático do aparato experimental para controle da umidade na câmara de medidas durante a realização dos experimentos.....	24
Figura 3.10: Imagem da montagem da lâmpada. Lâmpada fixada em seu suporte com proteção lateral da lâmpada e cooler de resfriamento a); Detalhe da janela por onde a luz passa e incide sobre a amostra b).....	25
Figura 3.11: Imagem do aparato experimental completo com a câmara de medidas, lâmpada halógena, regulador de fluxo de ar e unidade de medida Keithley 2612B.....	27
Figura 4.1: Temperatura e umidade vs tempo durante a realização do experimento 3 a); experimento 9 b); experimento 19 c) e experimento 27 d).....	31
Figura 4.2: Espectros da luz nos dois níveis de intensidade luminosa. Nível -1 (107 W/m ²) e nível +1 (433 W/m ²).....	33
Figura 4.3: Gráfico de responsividade do fotodiodo Hamamatsu SI-1133 fornecido pelo fabricante do dispositivo.	
Figura 4.4: Curvas IxV da amostra no escuro para o experimento 1 a); experimento 8 b); experimento 19 c) e experimento 29 d).....	34
Figura 4.5: Curva I x T para o experimento 3 a) e experimento 19 b). Os demais fatores são iguais entre si (Umid. Relativa = 30%, Irradiância = 107 W/m ² , Tempo = 120 min e Tensão = 5 V).....	35

Figura 4.6: Curva $I \times T$ para o experimento 6 a) e experimento 14 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 32 °C, Irradiância = 433 W/m ² , Tempo = 30 min e Tensão = 30 V).....	37
Figura 4.7: Curva $I \times T$ para o experimento 18 a) e experimento 22 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 50 °C, Umid. Relativa = 30%, Tempo = 30 min. e Tensão = 30 V).....	39
Figura 4.8: Curva $I \times T$ para o experimento 5 a) e experimento 7 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 30 °C, Umidade Relativa = 30%, Irradiância = 433 W/m ² e Tensão = 5 V).....	40
Figura 4.9: Curva $I \times T$ para o experimento 1 a) e experimento 2 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 32 °C, Umidade Relativa = 30%, Irradiância = 107 W/m ² e Tempo = 30 min.).....	41
Figura 4.10: Curva $I \times T$ para o experimento 8 indicando as regiões de onde foram extraídas as respostas.....	42
Figura 4.11: Gráfico de Pareto da análise da corrente mínima durante a irradiação de luz para todos os experimentos.....	44
Figura 4.12: Gráfico de Pareto da análise da condutância mínima durante a irradiação de luz para todos os experimentos.....	45
Figura 4.13: Gráfico de Pareto da análise da condutância de Dose durante todo o período de irradiação para todos os experimentos.....	46
Figura 4.14: Gráfico de Pareto da análise da corrente final de estabilização durante todo o período de irradiação para todos os experimentos.....	47
Figura 4.15: Gráfico de Pareto da análise da Condutância Final após a irradiação para todos os experimentos.....	48
Figura 4.16: Gráfico de Pareto da análise do tempo característico τ_{q0} após a irradiação para todos os experimentos.....	49
Figura 4.17: Gráfico de Superfície de Predição para a resposta G_f avaliada para os fatores Umidade vs Temperatura.....	50
Figura 4.18: Gráfico de superfície de predição para a resposta G_d para os fatores Voltagem vs Irradiância.....	51
Figura 4.19: Gráfico de superfície de predição para a resposta τ_{q0} para os fatores Umidade Relativa vs Tempo de Irradiação.....	52

Figura 4.20: Gráfico de superfície de predição para a resposta G_{min} avaliada para os fatores Temperatura vs Irradiância.....53

Lista de Tabela

Tabela 1: Tabela exemplo de um experimento fatorial completo variando, em dois níveis, os fatores A, B, C.11

Tabela 2: Tabela com os valores dos fatores para cada nível; nível (-1) e nível (+1)28

Tabela 3: Tabela gerada pelo Chemoface com os valores dos fatores para os 32 experimentos. Os experimentos 33 e 34 são com valores centrais dos parâmetros..29

Tabela 4: Tabela com os valores médios e seus desvios para temperatura e umidade durante a realização dos experimentos obtidos na câmara de medidas.31

Lista de Símbolos

E_g : Energia de banda proibida

K_B : Constante de Boltzmann

h : Constante de Planck

n_s : densidade de elétrons

N_d : densidade de doadores de carga

Y_{ij} : valor observado de uma resposta

UVA : comprimento de onda (320 – 400 nm)

UVB : comprimento de onda (280 – 320 nm)

G_D : Condutância de dose

G_f : Condutância final

G_{min} : Condutância mínima

I_{min} : Corrente mínima na irradiação

I_f : Corrente de estabilização no escuro

$I_{máx}$: Corrente máxima na irradiação

I_i : Corrente inicial após a irradiação

τ_{q0} : Tempo de decaimento

Lista de Abreviaturas

SiO_2 : Óxido de Silício

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 – Classificação elétrica dos materiais.....	2
1.2 – Óxido de Zinco (ZnO).....	4
1.3 – Sensor de irradiação solar.....	5
1.4 – Fenômeno da fotocondutividade	6
1.5 – Planejamento de Experimentos a partir do experimento Fatorial Completo	10
1.6 – Análise de Variância (ANOVA).....	11
2. OBJETIVOS	14
3. MATERIAS E MÉTODOS	15
3.1 – Preparação da solução precursora de ZnO	15
3.2 – Preparação e limpeza dos substratos	15
3.3 – Deposição do filme fino de óxido semicondutor	17
3.4 – Deposições dos eletrodos	18
3.5 – Desenvolvimento da câmara de medidas	19
3.6 – Instalação e ajustes da lâmpada	24
3.7 – Caracterização elétrica	25
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	28
4.1 – Construção dos experimentos	28
4.2 – Ajuste de temperatura e umidade para a realização dos experimentos.....	30
4.3 – Espectro de emissão de luz utilizada nos experimentos.....	32
4.4 – Medidas elétricas	33
4.5 – Análise das respostas.....	41
4.6 – Análise das respostas pelo modelo de Superfície de Predição	49
5. CONCLUSÕES	54
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	56

1. INTRODUÇÃO

Os constantes avanços tecnológicos nos têm permitido expandir novos horizontes na busca de novas descobertas e desenvolvimentos que colaboram para uma melhor qualidade de vida. Essa qualidade de vida está atrelada ao aumento no acesso a recursos que facilitam desde o nosso cotidiano do dia-a-dia até em grandes indústrias na qual máquinas são capazes de desempenhar múltiplas tarefas com precisão, facilidade e rapidez juntamente com melhor qualidade e assim obtendo maior produtividade. Graças ao rápido desenvolvimento da eletrônica, uma das grandes responsáveis por esses avanços tecnológicos, foi possível atingir patamares que há 10 anos não se imaginava.

Quantidades imensas de informações podem ser acessadas, por exemplo, via internet, muito rapidamente mesmo em longas distâncias por meio de sistemas de comunicação via satélite através de computadores portáteis, *smartphone* e em muitos outros aparelhos eletrônicos na qual a tecnologia empregada neles possui maior capacidade de computação e processamento se comparados aos equipamentos usados para enviar o homem à lua algumas décadas atrás [1].

Em particular, na tecnologia de controle, o estudo para o desenvolvimento de sensores tem sido cada vez mais crucial para o controle e medida de quantidades físicas como temperatura, umidade, irradiação solar e também para medir quantidades químicas como a concentração de íons, taxas de reações, concentração de gases e vapores que, por exemplo, são utilizados para avaliar a qualidade da atmosfera e de ambientes ocupados por seres vivo [2,3].

Na agricultura, a utilização de sensores de monitoramento de irradiação solar é crucial para o melhor desenvolvimento e qualidade. A cultura e produção são sensíveis às condições meteorológicas sendo o Sol um dos fatores principais. A dosagem e a intensidade da radiação solar é determinante para o crescimento e qualidade da planta influenciando na perda/e ou acúmulo de água e nutrientes sejam elas nas mais diversas condições de tempo como temperatura e umidade [4]. Devido a sua importância no campo para a o monitoramento das condições climáticas, o sensoriamento, está cada vez mais sendo implementada onde os sensores emitem sinais elétricos, que são captados por um sistema de aquisição

de dados, possibilitando o armazenamento e o processamento dos dados auxiliando os agricultores nas suas tomadas de decisões. A figura 1.1 ilustra esquematicamente a sua utilização no campo e a transferência dos dados.

Em especial, os sensores fabricados a partir de óxidos metálicos semicondutores é uma classe especial de sensores devido a sua alta sensibilidade no sensoriamento, o baixo custo de produção e de maneira sustentável ao meio ambiente (*eco-friendly*), robustez e durabilidade.



Figura 1: Ilustrações da utilização de sensores no campo e o envio dos dados para tomada de decisão pelos agricultores [5].

1.1 – Classificação elétrica dos materiais

Os materiais existentes na natureza podem ser classificados, de uma forma geral, como isolante, semicondutor e condutor elétrico. Para que um material comece a conduzir, é necessária uma energia mínima para um elétron sair de estado de menor energia (banda de valência) e ocupar outro estado de maior energia (banda de condução). Qualitativamente, na Figura 1.2 têm-se os diagramas de energia para as três classes de material.

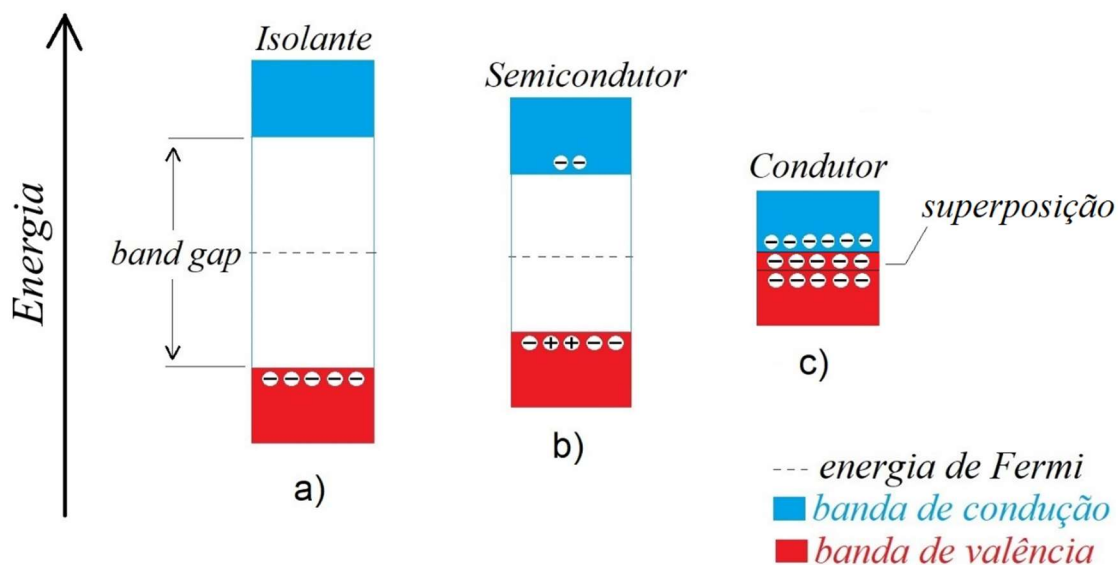


Figura 1.2: Representação esquemática de bandas de energia. Material Isolante com baixa ou nenhuma condutividade elétrica com *alto band gap* a); semicondutor b) e condutor c).

A banda de valência é a região ocupada por elétrons mais externa de um átomo, na qual estão orbitando. A banda de condução é a região que pode ser ocupada por elétrons quando excitados, como por exemplo, por ondas eletromagnéticas incidente e termicamente. Quando os elétrons passam a ocupar essa banda, os mesmos adquirem energia suficiente para se moverem livremente através do material. Para que o material conduza eletricidade, é necessário um mínimo de energia para vencer uma barreira energética, o *band gap* (E_g).

A característica de um material isolante (Fig 1.2 a) é de um *band gap* alto, uma vez que nível energético da banda de valência está ocupado por completo e nos níveis de energia da banda de condução (necessário para que haja condução, se ocupado) estão vazios. Um exemplo de um material isolante muito utilizado na eletrônica atual é o SiO_2 , na qual os elétrons da banda de valência de um material estão fortemente ligados com elétrons dos átomos vizinhos, de maneira que não há ocupação de elétrons na banda de condução e ausência de elétrons livres.

Para os materiais condutores (Fig1.2 c), tem-se um E_g baixo, caracterizado pelo preenchimento parcial de elétrons na banda de condução, ou até mesmo uma

superposição das bandas de valência e de condução. Nesses materiais, os elétrons movem-se facilmente por um baixo campo elétrico, pois a banda preenchida (banda de valência) está próxima da banda não preenchida (banda de condução) [6], [7].

Para um material semicondutor (Fig 1.2 b), tem-se uma condutividade elétrica entre o material condutor e o isolante. Os elétrons podem facilmente serem excitados, fazendo com que uma quantidade considerável de elétrons da banda de valência passe a ocupar os estados vazios da banda de condução, resultando em condução moderada no material. Uma vasta gama de materiais semicondutores são utilizados na eletrônica moderna como o silício na qual possui um *band gap* $E_g \sim 1\text{eV}$.

1.2 – Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de Zinco (ZnO) é um composto encontrado abundantemente na natureza extraído a partir do mineral zincita. Sua estrutura é do tipo wurtzita que se baseia em um arranjo dos seus átomos na forma hexagonal compacta como mostrado na Figura 1.3, na qual é constituída por dois sítios cristalográficos: tetraédricos e octaédricos. A estrutura dos sítios tetraédricos é mais estável, sendo por isso, ocupados pelos átomos de zinco e oxigênio. Nos sítios octaédricos não há ocupação, ficando-os vazio de qualquer átomo. Devido a isso, há sítios disponíveis para agregação de dopantes ou contaminantes na sua rede, gerando defeitos em sua estrutura [8].

O ZnO um material com característica eletrônica de um semicondutor intrínseco do tipo-n, com os de elétrons sendo os portadores majoritários e possui um *band gap* de 3,37 eV, entre a banda de valência e de condução. [9].

O ZnO destaca-se por várias características interessantes tornando-o imensamente estudado. Dentre elas são, a alta transmitância óptica na região do visível para aplicação na fabricação de dispositivos transparentes, como, células fotovoltaicas, sensores de gás, transistores de filme fino, dentre outros. A sua baixa toxicidade torna-o um excelente material para se manipular devido ao baixo risco a saúde e também ideal para construção de dispositivos biodegradáveis [10]. E em

muitas outras aplicações como em dispositivos piezoelétricos, emissores de luz UV, *spin electronics* (dispositivos de transmissão, processamento e armazenamento de informação como em leitores magnéticos de discos rígido) [11] etc.

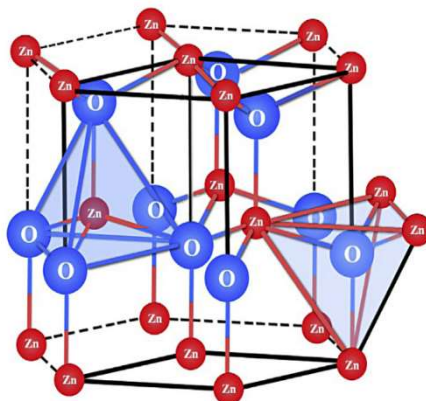


Figura 1.3: Estrutura Química do ZnO do Tipo Wurtzita. Fonte [12]

1.3 – Sensor de irradiação solar

Os raios solares proeminentes do Sol é a principal fonte energética que atinge o solo terrestre diariamente representando toda energia disponível para a Terra [14]. Uma análise dessa irradiação solar torna-se importante para otimização do seu uso no cultivo e plantação de alimentos. Sob iluminação com luz na faixa de 450 nm à 900 nm, espectro similar à luz solar visível, há uma resposta elétrica do filme semicondutor.

O sensor de irradiação luminosa produzido por filme fino semicondutor é composto pela estrutura substrato/ semicondutor/contato metálico, (*design* do sensor está representado na figura 1.4). A sua caracterísitca elétrica é a de um resistor, onde a corrente varia linearmente com a tensão aplicada quando o mesmo não está sob irradiação de luz. Quando submetido à irradiação de luz, obtém-se uma resposta elétrica aumentando a corrente elétrica no material semicondutor como será visto em detalhes na seção resultados.

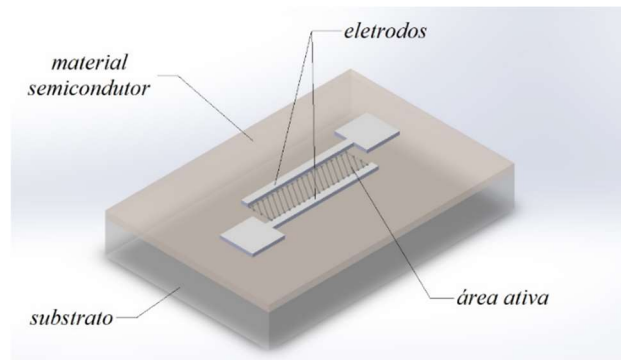


Figura 1.4: Design do dispositivo sensor e nomenclatura dos itens constituintes

1.4 – Fenômeno da fotocondutividade

A fotocondutividade em materiais é uma importante ferramenta para o estudo das estruturas de bandas de energia para a sua aplicação em dispositivos optoeletrônicos [15]. Em semicondutores existem os que possuem um *gap* direto e indireto. Semicondutores diretos são os que possuem o mínimo da banda de condução alinhado com o máximo da banda de valência. Os semicondutores indiretos, não há esse alinhamento. Para ocorrer a promoção de um elétron da banda de valência para a banda de condução, a partir da incidência de luz (fótons), um fônon (uma quase-partícula relacionada à quanta vibracionais de uma estrutura cristalina) é criado para que haja conservação de momento conforme ilustrado na figura 1.5 [17], [17].

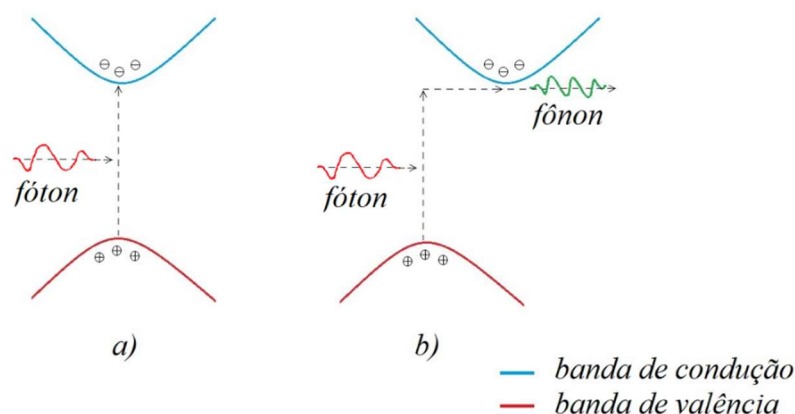


Figura 1.5: Promoção de um elétrons em semicondutores diretos a) e semicondutores indiretos b) .

Quando uma radiação eletromagnética com energia maior ou igual que a energia de *band gap* ($h\nu \geq E_g$) incide sobre material, ocorre alteração na sua condutividade elétrica. Os portadores de cargas presentes na banda de valência são promovidos à banda de condução. Há três tipos de fotocondutividade. Positiva, Negativa e Persistente. Para a fotocondutividade positiva ocorre um aumento da condução elétrica do material quando incide luz, caracterizado pela redução da sua resistência elétrica. Para a fotocondutividade negativa, ocorre o processo inverso do anterior, caracterizado pelo aumento da resistência elétrica do material. Para a fotocondutividade persistente, tem-se que após a irradiação de luz, a condutividade do material retorna ao seu valor de origem após um período de tempo muito longo se comparada ao semiconductor cristalino ordenado [18].

Em um semiconductor do tipo n, como o ZnO, os portadores majoritários, que são elétrons, quando promovidos para a banda de condução, inicia-se a fotocondutividade. Para o semiconductor do tipo p, o processo de fotocondutividade inicia-se quando um elétron deixa de ocupar a banda de valência e com isso um buraco é gerado dando início a fotocondutividade.

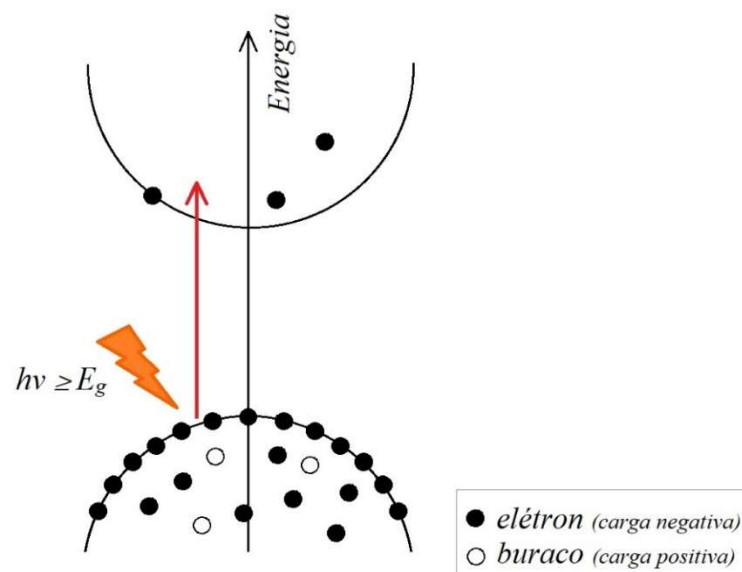


Figura 1.6: Representação do fenômeno da fotocondutividade num material semiconductor. Com a incidência de luz ($h\nu \geq E_g$), elétrons da banda de valência são promovidos para a banda de condução.

Em uma aplicação do material semiconductor do tipo-n para a fabricação e desenvolvimento de sensores, vários fatores ambientais podem afetar a condutividade no filme semiconductor. Um dos itens mais abundantes no ar ambiente, o oxigênio (O_2), possui grande influência na condutividade do filme fino produzido por um semiconductor tipo-n. Uma análise que pode ser feita, como ilustrado na figura 1.7, é avaliar individualmente, os grãos do semiconductor tipo-n, como do óxido de Zinco utilizado neste trabalho.

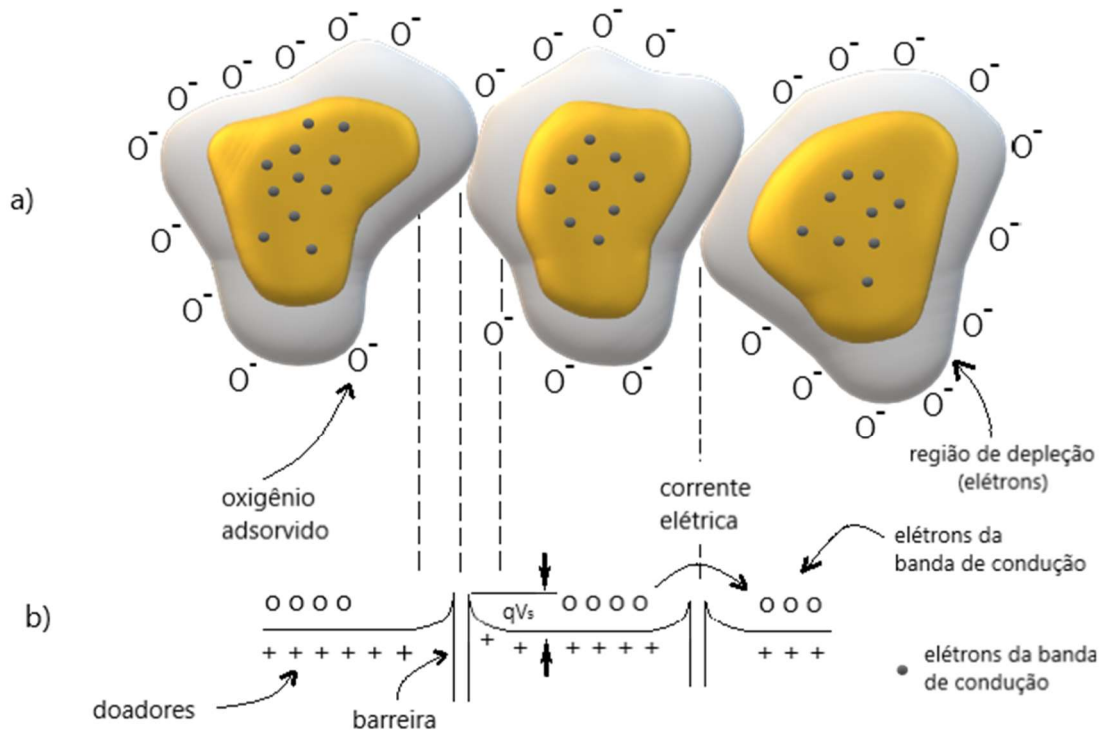


Figura 1.7: Modelo físico de absorbância de moléculas de O_2 nos grãos do material semiconductor cristalino do tipo-n a); Modelo de banda de energia referente ao modelo de 1.a com a absorção e dessorção de íons b). Imagem adaptada da referência [18].

Sobre a superfície do filme, as moléculas de O_2 são adsorvidas devido a eletronegatividade dos grãos cristalinos (com a presença de elétrons).

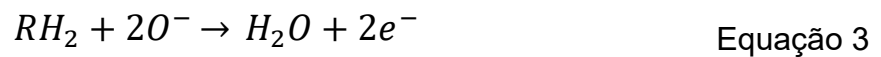
Essa interação faz com que elétrons livres próximos da superfície dos grãos, responsáveis pela condução elétrica no filme, sejam extraídos tornando uma superfície menos condutora, formando uma fina camada isolante. Devido a essa extração de elétrons na superfície dos grãos, faz com que os íons positivos

doadores fiquem positivamente carregados gerando um campo elétrico entre os íons doadores e os íons negativamente carregados de oxigênio na superfície dos grãos.

Os elétrons presentes nos grãos responsáveis pela condução deverão, a partir desse campo elétrico gerado pelos íons, superar essa barreira energética para que se locomova por entre os grãos. A barreira de energia a ser superada é dada pelo $q.V_s$, onde V_s aumenta a medida que a concentração de íons O^- aumenta. A densidade de elétrons n_s com energia suficiente para superar essa barreira energética é expressa pela equação de Boltzmann (Equação 1)

$$n_s = N_d e^{-\frac{qV_s}{K_B T}} \quad \text{Equação 1}$$

onde, N_d é a densidade de doadores, K_B é a constante de Boltzmann, T é a temperatura, em Kelvin. Pela expressão 3, temos que o aumento de oxigênio na superfície, a barreira de energia a ser superada pelos elétrons para a condutividade também aumenta, tornando o material mais resistivo. A equação da reação química para esse modelo é dada pelas equações 2 e 3.



Com o sistema em equilíbrio entre as duas reações, no estado estacionário, a concentração de íons O^- sobre a superfície do material semiconductor determina a condutividade em um semiconductor do tipo-n, reduzindo-a com o aumento de O^- . Com o aumento do agente RH_2 presente na atmosfera, a condutividade do material aumenta caracterizando sua redução da resistividade elétrica, tornando a quantidade de O^- menor. [19]

A água quando adsorvida na superfície do filme fino de um material semiconductor também afeta a sua condutividade elétrica.

1.5 – Planejamento de Experimentos a partir do experimento Fatorial Completo

Uma importante ferramenta vem sendo intensivamente utilizada em meios produtivos, sendo eles de níveis acadêmicos à industriais. O experimento fatorial completo de vários níveis n permite, durante a realização dos experimentos, inserir k fatores potencialmente relevantes, fazendo todas as possíveis combinações dos níveis dos fatores, variando todos ao mesmo tempo e numa sequência embaralhada, extinguindo o efeito de “vício” de medidas (quando se realiza a mesma medida repetidas vezes) e a partir daí estudar as interações entre os fatores determinando quais os mais relevantes na realização dos experimentos. A expressão que o descreve é dada pela expressão abaixo:

$$n^k$$

sendo n o número de níveis de k fatores

O experimento feito a partir de $n = 2$ níveis, é muito utilizado, pois fornece tendências importantes de como os fatores interagem entre si pelo ótimo mapeamento deles, avaliando-os em dois níveis possíveis, obtendo assim um *design* com um menor custo de produção dada a partir da expressão seguinte:

$$2^k$$

sendo 2 o número de níveis e k o número de fatores [<https://support.minitab.com/pt-br>].

Os fatores a serem avaliados na realização dos experimentos podem ser dos mais diversos. Pode-se avaliar o efeito da temperatura, umidade, o tempo de exposição nessas condições. Os níveis desses fatores são definidos como nível baixo (-1) e nível alto (+1). Por exemplo, para avaliar o efeito da temperatura em um experimento, os níveis dela podem ser: 30°C (nível -1) e 50°C (nível +1). Ou

seja, realizando essa análise para todos os demais fatores, as respostas obtidas por esse mapeamento serão possível ter uma visão geral de quais os mais relevantes e quais afetam o desempenho do produto.

A título de exemplificação, em um experimento fatorial completo de 2 níveis com 3 fatores, a quantidade de experimentos a ser realizado será $2^3 = 8$. Montando uma tabela com todas as combinações possíveis dos fatores nos níveis alto e baixo, para um experimento, conforme apresentado na tabela 1.

Ordem dos Experimentos	Fator A	Fator B	Fator C
3	-1	1	-1
8	1	1	1
7	-1	1	1
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1

Tabela 1: Tabela exemplo de um experimento fatorial completo variando, em dois níveis, os fatores A, B, C.

Um dos pontos importantes a se destacar ao observar a Tabela 1 é a aleatoriedade da ordem dos experimentos, pois torna possível avaliar todos os fatores estatisticamente iguais.

1.6 – Análise de Variância (ANOVA)

A ANOVA é um modelo estatístico onde avalia-se a variância amostral, de um dado conjunto de valores, particionado-a em várias partes para os diversos fatores avaliados em um experimento. A partir desse particionamento, pode-se realizar uma análise de quais os fatores exercem maior influência na resposta de

uma medida, permitindo estudar o efeito desses fatores. A média de um ou mais fatores das variáveis respostas são comparadas para os diferentes níveis do fator [21]. A observação Y_{ij} de um nível de um determinado fator é dada por:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i + \varepsilon_{ij} \quad \text{Equação 4}$$

com $j = 1, 2, 3, \dots, n_i$ sendo o número de observações realizadas e $i = 1, 2, 3, \dots, k$ o número de níveis dos fatores observados.

Em Y_{ij} , μ é o valor médio geral dos dados, α_i é o efeito que o nível i do fator provoca na variável resposta e ε_{ij} refere-se ao erro experimental aleatório que provoca uma variabilidade por influência de outros fatores que não foram considerados durante a realização do experimento. Em termos práticos, o erro ε_{ij} pode ser considerado um fator com média zero, se considerarmos que o mesmo possui uma distribuição normal (distribuição Gaussiana) devido a ser provenientes de variáveis aleatórias e independentes. Portanto, Y_{ij} pode ser dado como sendo:

$$Y_{ij} = \mu + \alpha_i \quad \text{Equação 5}$$

Para um conjunto de experimentos, o número total de observações em um determinado nível i para um determinado fator, uma vez que α_i é considerado nulo devido a consideração de a sua distribuição ser normal e, portanto possuir média zero [20], é dado pelo seu somatório expressado por:

$$Y_{ij} = \sum_{j=1}^{n_i} y_{ij} \quad \text{Equação 6}$$

Sendo o número total de observações N para todos os fatores no nível i é expressa pela equação 9:

$$N = \sum_{i=1}^k n_i \quad \text{Equação 7}$$

Assim, tem-se que o efeito E de um determinado fator em um nível i é dado pela divisão entre Y_{ij} e N expresso na equação 10:

$$E = \frac{\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{n_i} Y_{ij}}{N}$$

Equação 8

2. OBJETIVOS

Este presente trabalho tem como objetivo produzir filme fino de óxido metálico processados por solução de óxido de zinco (ZnO) e avaliar seu desempenho elétrico durante a irradiação de luz com espectro na região do visível e do UVA e UVB, característica similar ao espectro Solar. Para isso, utilizou-se uma ferramenta de análise estatística com o método de análise fatorial completo de múltiplos fatores, variando-os em dois níveis, um de maior valor e outro de menor valor, com o intuito de obter informações sobre quais os fatores que mais influenciou no desempenho elétrico do ZnO a partir das suas respostas.

3. MATERIAS E MÉTODOS

3.1 – Preparação da solução precursora de ZnO

Para a confecção da camada ativa e a sua deposição por *spin coating* sobre o substrato, preparou-se inicialmente a solução precursora.

Foi utilizado como precursor metálico, o acetato de zinco di-hidratado de pureza $\geq 98\%$ comercializado pela Sigma-Aldrich. Os solventes utilizados foram 2-metoxietanol e etanolamina. A concentração do acetato de zinco di-hidratado em 2-metoxietanol foi 0,1 M e para a etanolamina foi 0,5M. A adição de etanolamina foi essencial para melhorar a solubilidade da solução, determinado a partir de testes preliminares pelo então mestrando do laboratório João Paulo Braga [11]. Após a dissolução dos constituintes, a solução foi agitada, por um agitador magnético por 1 hora, com a base do mesmo em uma temperatura de 55 °C para total homogeneização da solução.

3.2 – Preparação e limpeza dos substratos

O substrato utilizado foi lâmina retangular de vidro, utilizada em análises microscópicas, cortada nas dimensões 22 mm x 28 mm de 1 mm de espessura. Para a limpeza dos substratos, seguiu-se uma sequência pré-determinada utilizando os seguintes materiais e equipamentos:

Primeiramente, em um aparelho de banho ultrassônico marca LimpSonic (Figura 3.3 a), inseriu-se os substratos em um bécker com detergente alcalino Detergente 8[®] marca Alconox dissolvido em água destilada numa proporção, em massa, de 5% em uma temperatura de 55 °C por 15 minutos. Essa etapa visa eliminar contaminantes gordurosos da superfície do substrato. Na sequência, enxaguou-se com água destilada corrente para remoção dos resíduos de detergente e posterior secagem com ar seco.

A próxima etapa consistiu em realizar outro banho ultrassônico, em temperatura ambiente, com substrato imerso em acetona PA, durante 15 minutos. Essa etapa

visou remover possíveis contaminantes orgânicos presentes ainda no substrato. Em seguida, secou-se o substrato apenas com ar seco.

E a última limpeza com solventes orgânicos, foi utilizando álcool metílico de alta pureza. Em outro banho ultrassônico, realizou-se por mais 15 minutos em temperatura ambiente. E em seguida, secou-se com ar seco.

A próxima etapa da limpeza teve como objetivo fazer o tratamento final da superfície dos substratos. A limpeza por plasma à vácuo. Esse procedimento tem como finalidade dissociar as impurezas em pequenas moléculas, devido à alta energia das partículas de plasma, facilitando a sua remoção. Com isso, obtém-se uma superfície do substrato com melhor adesão do material a ser depositado. O modelo do equipamento utilizado para limpeza a plasma foi um plasma *cleaner* PDC-32G (Figura 3.2 b).

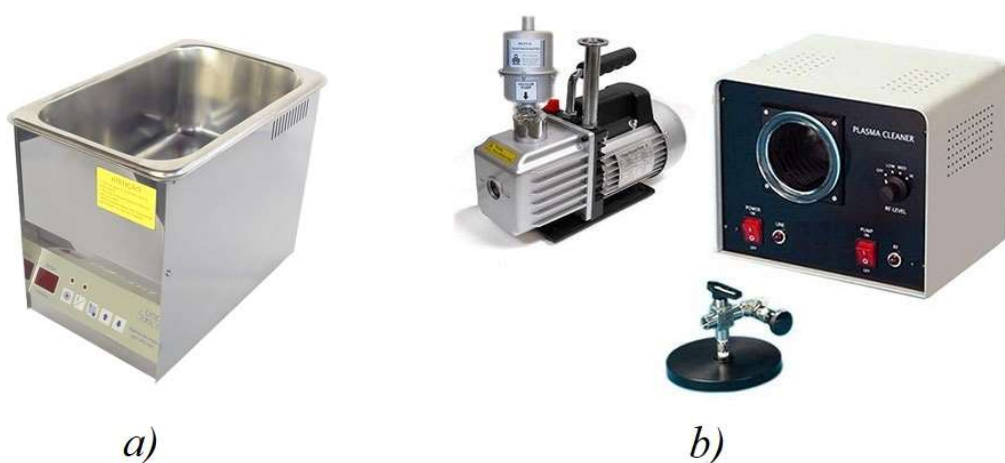


Figura 3.2: Imagens dos equipamentos utilizados nos procedimentos de limpeza dos substratos retiradas dos sites dos fabricantes. Banho ultrassom Unique Ultrasonic Cleaner a), Plasma Cleaner PDC-35G e sua bomba de vácuo para a produção do mesmo b).

3.3 – Deposição do filme fino de óxido semicondutor

A técnica utilizada para a confecção do filme fino de óxido semicondutor de ZnO foi por *spin-coating*. Essa técnica tem como princípio a utilização da rotação para espalhar todo material sobre a superfície formando uma fina camada. Inicialmente, aplica-se a solução precursora de maneira a revestir toda a área do substrato, na qual o mesmo está fixado sobre a base giratória. Com uma rotação previamente definida e o tempo de realização, forma-se então o filme fino.

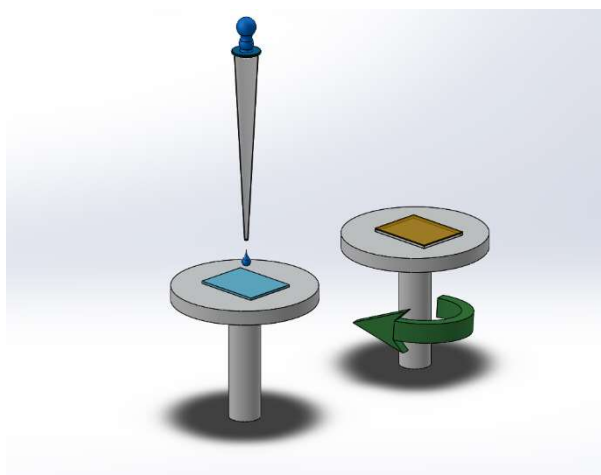


Figura 3.3: Representação ilustrativa da deposição de filme fino pela técnica de *spin-coating*. Aplicação da solução precursora sobre a superfície (à direita); espalhamento do material por toda a área por rotação (à esquerda).

Para a confecção do filme fino, fez-se o processo de espalhamento por *spin-coating* 8 vezes totalizando 8 camadas. O equipamento utilizado foi um *spinner* marca Laurell Technologies Corporation (Fig. 3.4). Ajustou-se o *spinner* para uma rotação de 2000 rpm por 60 segundos. Para cada camada depositada, foi realizado um *annealing* à 350 °C por 5 minutos, por meio de uma chapa de aquecimento previamente ajustada e aquecida. Esse procedimento foi feito para eliminação de possíveis não uniformidades no filme e evaporação do solvente, garantindo um filme mais homogêneo e compacto. Após a deposição das camadas, fez-se um tratamento térmico inserindo as amostras em uma estufa à vácuo ajustado em uma temperatura de 55 °C durante um período de 60 minutos. O tratamento térmico à

vácuo foi realizado para a eliminação de possíveis compostos que possam ter impregnado na superfície do filme.



Figura 3.4: Imagem do *spinner* utilizado nos experimentos da marca Laurell Technologies Corporation.

3.4 – Deposições dos eletrodos

Após a confecção do filme fino, produziu-se os eletrodos. Utilizando uma máscara mecânica, depositou-se uma camada de alumínio de 100 nm de espessura por meio de uma evaporadora térmica de metais (Fig. 3.5) numa pressão em torno 10^{-6} mbar.

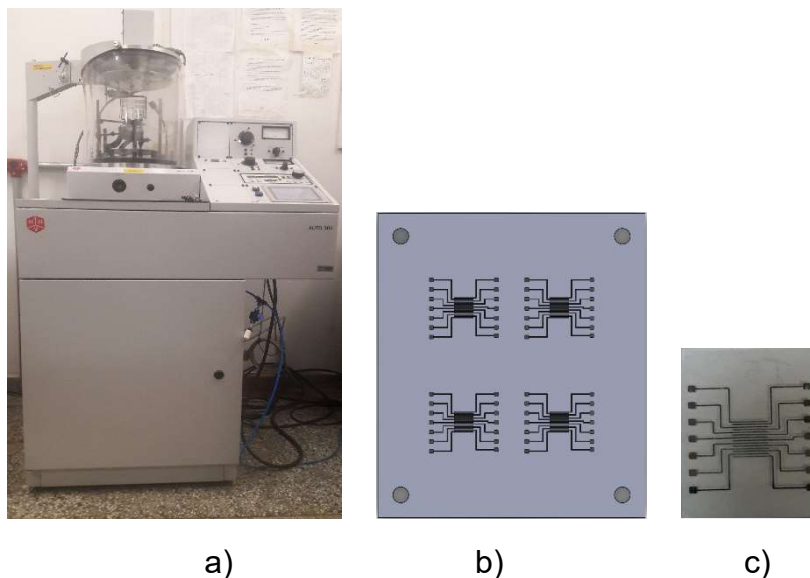


Figura 3.5: Foto da evaporadora térmica de metais Edwards AUTO 305. a) máscara utilizada para deposição dos eletrodos na amostra b); e a amostra obtida após todos os procedimentos de fabricação c).

3.5 – Desenvolvimento da câmara de medidas

Para analisar os efeitos da temperatura e umidade na resposta elétrica do dispositivo sensor de ZnO, desenvolveu-se uma câmara metálica para a simulação de um ambiente com melhor controle e estabilidade dessas variáveis. Os itens utilizados para a confecção da câmara de controle de medidas foram:

3.5.1 – Micro controlador Arduino Nano

Projetada com micro controlador Atmel Atmega328p, a placa Arduino Nano é uma plataforma eletrônica de hardware livre baseada na linguagem de programação C/C++. Com ela, pode-se realizar o controle de suas I/O via comunicação serial por meio de um computador seja pelo software Arduino® ou mesmo por software desenvolvido pelo usuário, por exemplo, em linguagem Python para o controle e também aquisição de dados. Na figura 3.5.1 tem-se o Arduino utilizado para controle da temperatura e umidade durante a realização dos experimentos.



Figura 3.5.1: Micro controlador Arduino Nano utilizado neste trabalho

3.5.2 – Sensor de temperatura e umidade DHT 22

O sensor DHT22 é baseado em um sensor de umidade do tipo capacitivo e um sensor de temperatura do tipo termistor, na qual a sua resistência elétrica varia com a temperatura, além de um conversor analógico/digital para a comunicação com o micro controlador. Na figura 3.5.2 tem-se a figura do sensor DHT 22. O mesmo

possui uma faixa de leitura de umidade relativa de 0 à 100 % com incerteza 5% e resolução de 0,1% e uma faixa de leitura de temperatura de - 40 °C à 125 °C com incerteza de 0,5% e resolução de 0,1 °C. Informações obtidas pelo *datasheet* do módulo. No circuito montado para gerar o aquecimento interno na câmara (será descrito na próxima seção), o sensor foi utilizado para monitorar a temperatura interna, bem como para a aquisição dos dados (temperatura e umidade) que serão indicados na seção de resultados.



Figura 3.5.2: Sensor de temperatura e umidade DHT 222

3.5.3 Resistência elétrica

A resistência elétrica utilizada neste trabalho para realizar o aquecimento interno da câmara de medidas, possui uma potência em torno de 1400 -1700 W e opera em uma tensão de 127 V conforme a figura 3.5.3.



Figura 3.5.3: Resistência elétrica do tipo secador de cabelo

3.5.4 Cooler de distribuição de calor

Internamente à câmara, um *cooler* axial de 48 mm de diâmetro, com tensão de operação de 12 V, foi instalado para distribuir o calor gerado pela resistência elétrica

homogeneizando a temperatura interna da câmara. Na figura 3.5.4. está a foto do *cooler* utilizado.



Figura 3.5.4: *Cooler* axial de refrigeração utilizado para distribuição de temperatura

Para realizar o aquecimento interno da câmara de medidas, desenvolveu-se um circuito elétrico para o controle PID da resistência elétrica como na figura 3.6.

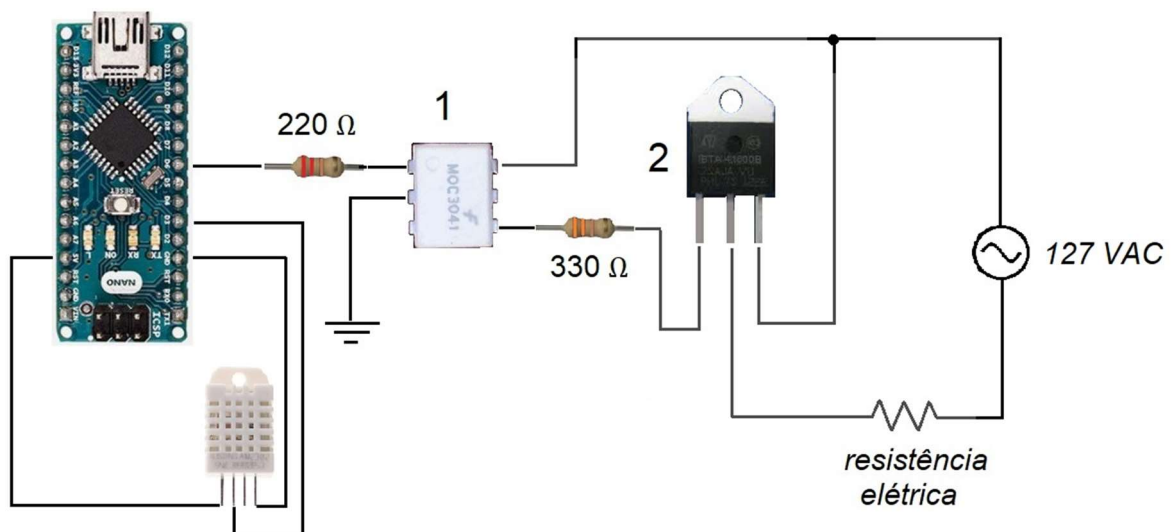


Figura 3.6: Circuito de potência PID construído para controle de temperatura na câmara de medidas. Item 1 (optoacoplador MOC3041), Item 2 (TRIAC BTA 41600B),

Para a montagem desse circuito elétrico, fez-se necessário desenvolver uma placa de circuito própria, uma vez que para o circuito de potência as trilhas condutoras deverão ser mais espessas devido à alta demanda de corrente elétrica necessária para aquecer a resistência elétrica. Utilizando uma placa totalmente

cobreada, riscou-se na placa, com uma caneta marcadora permanente, o circuito desejado. Com a região riscada, inseriu-se a placa em uma solução de percloroeto de Ferro para corroer as partes não riscadas e obter somente as trilhas desenhadas. Na figura 3.7 estão os passos realizados até a obtenção final do circuito.

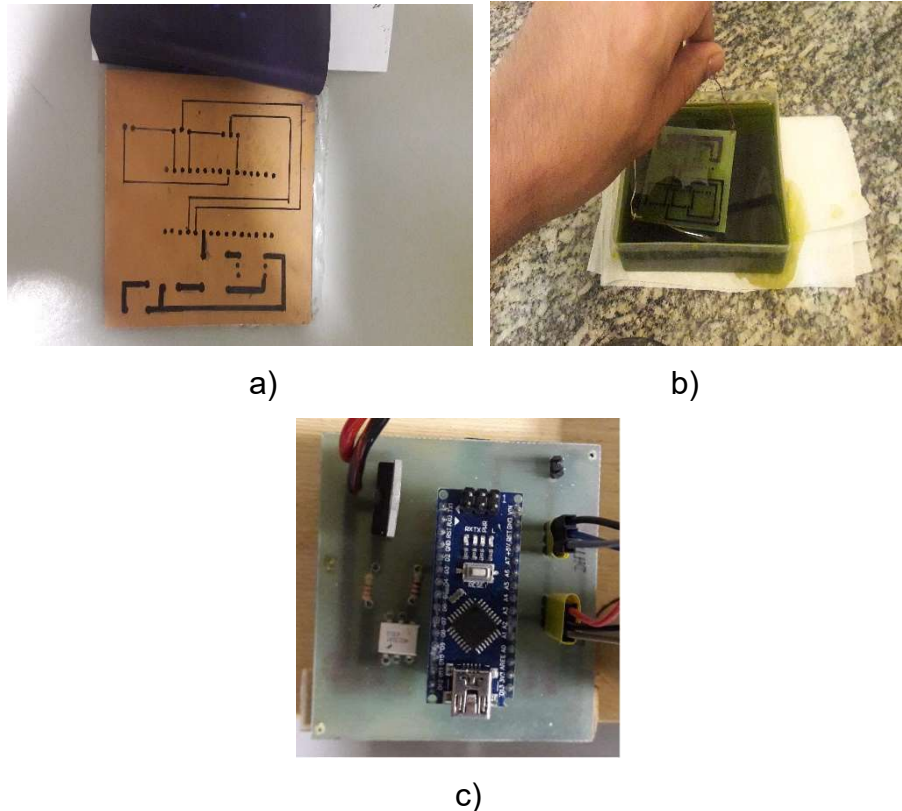


Figura 3.7: Desenho das trilhas condutoras com uma caneta permanente sobre a placa cobreada a); Imersão da placa cobreada na solução de Percloroeto de ferro para remoção de cobre das partes não riscadas b); Circuito final com os itens soldados c).

Para que fosse possível inserir a amostra dentro da câmara de medidas, desenvolveu-se um porta amostra para fixá-la e fazer também os contatos elétricos entre a amostra e o equipamento de medidas. A partir de uma placa de circuito perfurada, soldaram-se dois barramentos de pinos lateralmente de maneira a fazer

contato elétrico com duas pequenas chapas de cobre responsáveis pelo contato com os eletrodos da amostra. A figura 3.8a e 3.8b tem-se a imagem do porta amostra. Na região próxima da área ativa do dispositivo sensor (região onde sofrerá incidência de luz no filme fino semiconductor), inseriu-se um fotodiodo comercial marca Hamamatsu SI-1133-01 (Fig 3.8c) para detecção da luz incidente na amostra e posterior determinação da intensidade luminosa. A foto resposta do fotodiodo é essencialmente linear em todo o intervalo de resposta como fornecido pelo fabricante [14]. A foto do porta amostra desenvolvido para o trabalho e do fotodiodo utilizado estão indicados na figura 3.8.

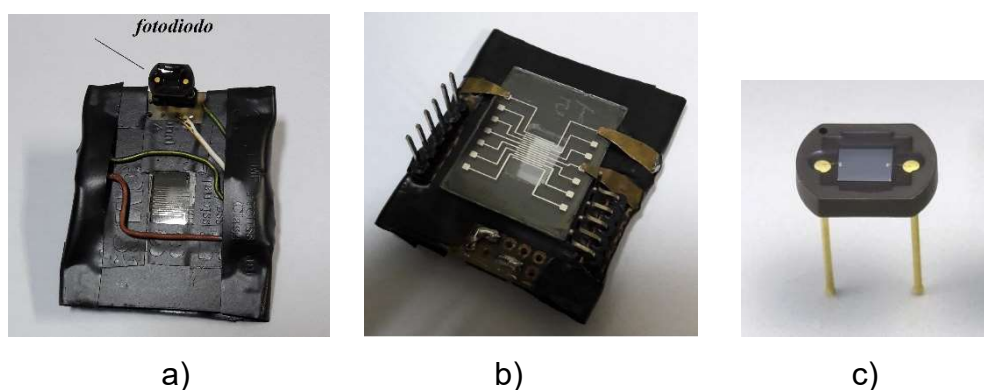


Figura 3.8: Porta amostra com vista superior para o fotodiodo a); vista inferior do porta amostra mostrando a amostra fixada e com contato elétrico nos eletrodos b) e o fotodiodo Hamamatsu modelo SI-1133-01 c).

Para o controle da umidade no interior da câmara de medidas, foi utilizado ar seco filtrado. Através de um regulador de fluxo de ar com filtro, foi possível controlar o volume de ar aumentando e diminuindo a umidade interna. A medida que o volume de ar aumenta, a umidade interna diminui uma vez que aumenta a quantidade de ar seco. Para o aumento da umidade, realizou-se o inverso, diminuindo o fluxo de ar para dentro da câmara. Nos experimentos em que demandou alta umidade, inseriu-se um bécker com água dentro da câmara, para auxiliar na manutenção da alta umidade. O esquemático para o controle da umidade está representado na Figura 3.9.

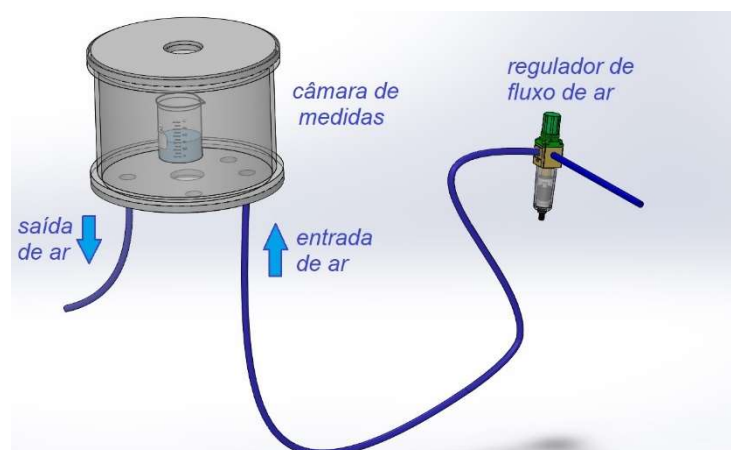
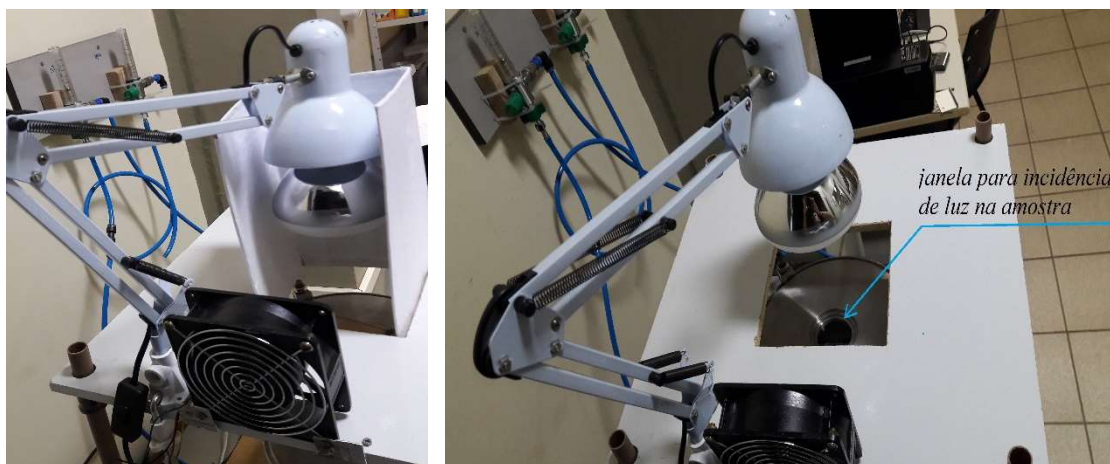


Figura 3.9: Esquemático do aparato experimental para controle da umidade na câmara de medidas durante a realização dos experimentos.

3.6 – Instalação e ajustes da lâmpada

Para avaliar o efeito da incidência de luz sobre o dispositivo sensor, incidindo luz sobre o filme semicondutor de ZnO, fez-se necessário instalar uma lâmpada numa região próxima à amostra de maneira que seja incidida luz na amostra em dois níveis de intensidade diferentes, nas diferentes condições de temperatura e umidade relativa. Para isso, utilizou-se uma tampa para a câmara de medidas com orifício, protegido por um vidro, para que a luz atingisse a amostra e também vedasse a câmara mantendo as condições ambientais internas mais estáveis. A lâmpada utilizada foi uma lâmpada halógena de 300 W de potência marca Osram, que possui espectro na região do visível e também no intervalo do ultravioleta visível do tipo A e B (UVA e UVB), características similares ao do Sol. O comprimento de onda médio da lâmpada é $\lambda_{méd} = 652 \text{ nm}$. Para determinar o comprimento de onda médio, utilizou-se o espectrômetro marca Ocean Optics modelo HR4000. Para fixação e acionamento da lâmpada, utilizou-se um suporte comercial para lâmpada do tipo escritório fixado em plano de madeira com furo e protetor para evitar o espalhamento lateral de luz, garantindo um fluxo mais direto de luz para a amostra e proteção dos olhos do experimentador. Devido à alta potência da lâmpada e consequentemente gerando um grande aquecimento, posicionou-se um *cooler* de 80 mm de diâmetro em direção à lâmpada para

resfriamento da mesma. Na figura 3.10, tem-se a imagem da lâmpada instalada em seu suporte.



a)

b)

Figura 3.10: Imagem da montagem da lâmpada. Lâmpada fixada em seu suporte com proteção lateral da lâmpada e *cooler* de resfriamento a); Detalhe da janela por onde a luz passa e incide sobre a amostra b).

Para atenuação da intensidade de luz sobre amostra, para os experimentos com intensidade baixa, confeccionou-se um filtro neutro de luz. Para isso, em uma lâmina de vidro, depositou-se uma fina camada de alumínio de 10 nm, por meio de uma evaporadora de metais, e posicionou-se sobre a janela da câmara de medida durante os experimentos.

3.7 – Caracterização elétrica

Para avaliar o desempenho elétrico do filme fino semicondutor em diversas condições pelo método de experimento fatorial completo, realizaram-se as caracterizações elétricas na amostra. Para isso, fez-se o uso de uma unidade de medida e fonte de voltagem e corrente do fabricante Keithley modelo 2612B na qual possui 2 canais (canal A e canal B).

Os parâmetros utilizados para avaliação do desempenho foram:

- Temperatura
- Umidade Relativa
- Irradiância
- Tempo de Irradiação
- Voltagem

Para todos os parâmetros, a variação deu-se em dois níveis. Nível Alto (+1) e Nível Baixo (-1). Para a temperatura, os níveis utilizados foram 32 °C, para Nível Baixo e 50 °C para o Nível Alto. A umidade relativa, para Nível Baixo foi 30% e para o Nível Alto foi 80%. A irradiância de luz, os níveis foram 107 W/m² para Nível Baixo e 433 W/m² para o Nível Alto. Para a dose de luz, na qual é o tempo em que a amostra será submetida à incidência de luz, os níveis foram de 30 minutos para Nível Baixo e 120 minutos para Nível Alto. E por fim, o quinto parâmetro avaliado foi a tensão aplicada na amostra. Para Nível Baixo, a voltagem foi 5 V e em Nível Alto a voltagem foi 30 V.

Após a estabilização das condições ambientes da câmara, foi determinada uma sequência para a caracterização elétrica para todos os experimentos. Inicialmente, realizou-se uma varredura de tensão com a amostra no escuro, variando do valor negativo ao positivo da tensão aplicada na amostra minutos, com a unidade de medida Keithley 2612B obtendo assim a curva IxV no escuro. Na seção resultado e discussões (Tabela 1) estão indicados os valores de tensão para cada experimento. Após a varredura de tensão, aplicou-se uma tensão fixa na amostra, com a mesma ainda no escuro, durante 5 minutos. Após esse tempo, a lâmpada foi acionada incidindo luz na amostra durante o período de Tempo de irradiação, indicado na tabela 1, para cada experimento. A tensão aplicada na amostra foi mantida durante todo o período de incidência de luz. Após esse tempo, a lâmpada foi apagada por um período de 60 minutos com a aplicação da tensão ainda mantida. E o último passo, foi deixar de aplicar tensão na amostra por um período de 5 minutos, finalizando o experimento. Durante toda a sequência de cada experimento, os dados da reposta elétrica, como a variação da corrente elétrica no tempo no filme fino semicondutor da amostra foram obtidos e salvos através de um

programa, desenvolvido pelo professor orientador Lucas, em Python 2.7, que controla e salva os dados obtidos pela unidade de medidas Keithley 2612B pelo canal A. A fotocorrente gerada pelo fotodiodo durante a incidência de luz também foi registrada e salva pelo Keithley 2612B através do canal B.

Os dados de temperatura e umidade da câmara de medidas durante todo o período de realização de todos os experimentos foram obtidos e registrados pelo sensor DHT22 instalado e programado pelo Arduino. O controle do Arduino e o registro dos dados foram realizados através do software desenvolvido pelo professor orientador Lucas em Python 2.7.

Na figura 3.11 abaixo, tem-se a imagem do aparato experimental para a realização de todos os experimentos deste trabalho.

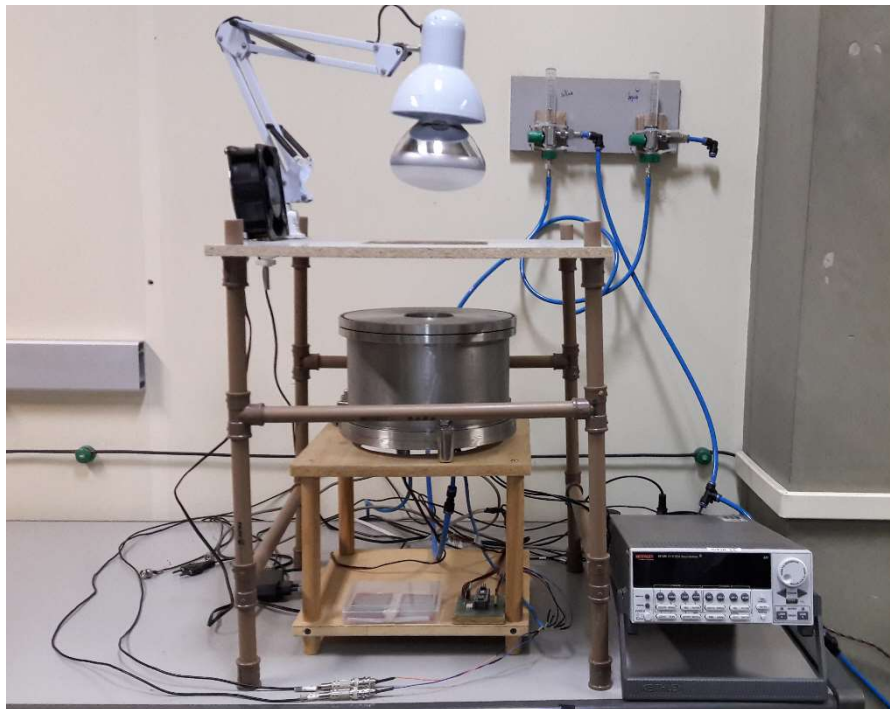


Figura 3.11: Imagem do aparato experimental completo com a câmara de medidas, lâmpada alógena, regulador de fluxo de ar e unidade de medida Keithley 2612B.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 – Construção dos experimentos

O experimento fatorial completo realizado neste trabalho foi construído com base em 5 fatores, avaliando-os em dois níveis. Os fatores avaliados foram: (I) Temperatura, (II) Umidade, (III) Irradiância, (IV) Tempo de Irradiação e (V) Tensão. Como esse método, foram realizadas todas as combinações possíveis entre os fatores nos dois níveis. Os níveis foram nomeados com (+1) e (-1). O maior valor do fator foi definido como nível alto (+1) e o menor valor do fator foi definido como nível baixo (-1). Na tabela 2 estão indicados os valores dos fatores em cada nível. Realizou-se também 2 experimentos com valores intermediários dos fatores. Para esses 2 experimentos, o nível dos seus fatores foi definido como 0 (zero). Portanto, o número total de experimentos foi de 32 experimentos combinando todos os fatores e mais 2 experimentos com pontos centrais (experimentos 33 e 34 na tabela 3), totalizando um número de 34 experimentos. Para desenvolver a sequência dos experimentos, foi utilizado o software livre Chemoface, uma interface livre e amigável para Quimiometria desenvolvida por pesquisadores da Universidade Federal de Lavras [22]. Na tabela 3 estão indicados todos os experimentos gerados e as combinações dos seus fatores.

Fatores	Nível (-1)	Nível (+1)
Temperatura (°C)	32	50
Umidade Relativa (%)	30	80
Irradiância (W/m ²)	107	433
Tempo de Irradiação (min)	30	120
Voltagem (V)	5	30

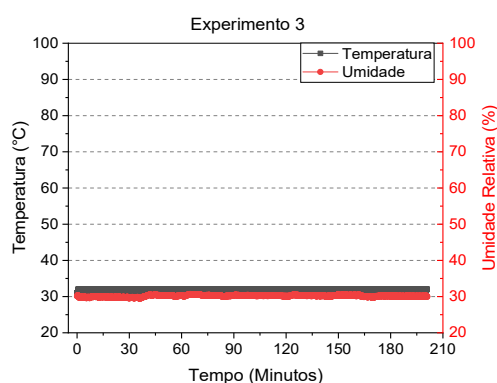
Tabela 2: Tabela com os valores dos fatores para cada nível; nível (-1) e nível (+1)

Nº experimento	Temperatura (°C)	Umidade Relativa (%)	Irradiância (W/m²)	Tempo Irradiação (minutos)	Voltagem (V)
1	32	30	107	30	5
2	32	30	107	30	30
3	32	30	107	120	5
4	32	30	107	120	30
5	32	30	433	30	5
6	32	30	433	30	30
7	32	30	433	120	5
8	32	30	433	120	30
9	32	80	107	30	5
10	32	80	107	30	30
11	32	80	107	120	5
12	32	80	107	120	30
13	32	80	433	30	5
14	32	80	433	30	30
15	32	80	433	120	5
16	32	80	433	120	30
17	50	30	107	30	5
18	50	30	107	30	30
19	50	30	107	120	5
20	50	30	107	120	30
21	50	30	433	30	5
22	50	30	433	30	30
23	50	30	433	120	5
24	50	30	433	120	30
25	50	80	107	30	5
26	50	80	107	30	30
27	50	80	107	120	5
28	50	80	107	120	30
29	50	80	433	30	5
30	50	80	433	30	30
31	50	80	433	120	5
32	50	80	433	120	30
33	41	55	270	75	17,5
34	41	55	270	75	17,5

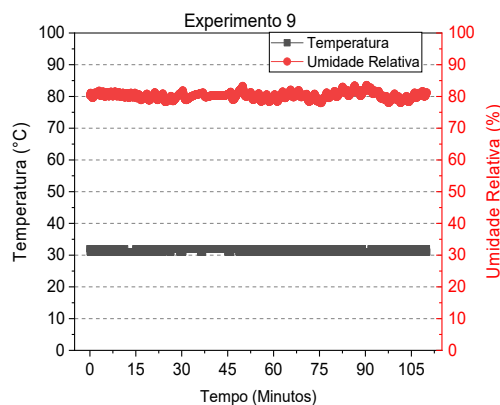
Tabela 3: Tabela gerada pelo Chemoface com os valores dos fatores para os 32 experimentos. Os experimentos 33 e 34 são com valores centrais dos parâmetros.

4.2 – Ajuste de temperatura e umidade para a realização dos experimentos

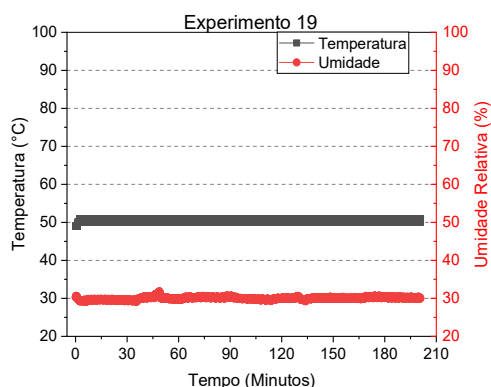
Com base no *design* de experimentos gerado pelo software livre Chemoface, foram realizadas as medidas elétricas em todas as configurações dos fatores. Antes de realizar as medidas elétricas na amostra, a câmara de medidas foi calibrada ajustando os parâmetros como a temperatura e a umidade. Para todos os experimentos, a variação desses fatores foi abaixo de 5%. Na figura 4.1 abaixo estão os gráficos de temperatura e umidade x tempo, durante a realização das medidas elétricas, de quatro experimentos, com as possíveis combinações de temperatura e umidade relativa, fornecendo assim uma visão geral do comportamento da atmosfera da câmara de medidas durante a realização de todos os demais experimentos.



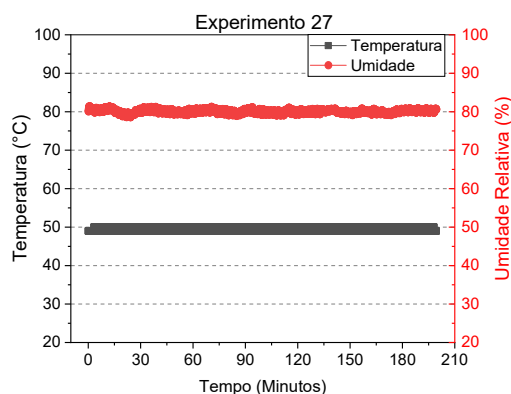
a)



b)



c)



d)

Figura 4.1: Temperatura e umidade vs tempo durante a realização do experimento 3 a); experimento 9 b); experimento 19 c) e experimento 27 d).

Pode-se observar que os fatores temperatura e umidade relativa, ambos em nível baixo (-1) indicado na figura 4.1a) para o experimento 3, a estabilidade dos parâmetros foi obtida durante a realização de todo o experimento 3. Na figura 4.1 b), a temperatura foi extremamente constante durante todo o tempo. Já a umidade relativa teve pequenas oscilações, mas sempre em torno do valor desejado, que era 80% para a umidade relativa no experimento 9, conforme definido e indicado na tabela 3. Com isso pode-se dizer que obteve uma boa estabilidade dos fatores temperatura e umidade relativa durante todo o experimento. Para o experimento 19 indicado na figura 4.1 c) a estabilidade dos fatores temperatura e umidade relativa, para um tempo mais longo de exposição de luz na amostra, de 120 minutos conforme está indicado na tabela 4, também foram satisfatórios. E para o ajuste em nível alto da temperatura e umidade relativa indicado na figura 4.1 d) para o experimento 27, a estabilidade dos fatores também foram satisfatórios em todo período de execução do experimento. Para os fatores em nível alto, em especial a umidade, as oscilações dos valores ocorreram em maior proporção se comparados aos de baixo nível, mas sempre em torno do valor desejado. A tabela 4 abaixo mostra os valores médios com seus desvios para a temperatura e umidade nos níveis (-1) e (+1) durante os experimentos.

Fatores	Nível (-1)	Nível (+1)
Temperatura (°C)	32,0 ± 0,5	50,0 ± 1,5
Umid. Rel. (%)	30,0 ± 0,1	79,7 ± 1,3

Tabela 4: Tabela com os valores médios e seus desvios para temperatura e umidade durante a realização dos experimentos obtidos na câmara de medidas.

4.3 – Espectro de emissão de luz utilizada nos experimentos

Para avaliar o efeito da irradiação de luz sobre o filme fino, utilizou-se uma lâmpada halógena marca Osram modelo Ultra Vitalux 300E de potência de 300W, em dois níveis de intensidades. Em nível máximo de intensidade, a potência luminosa foi de 433 W/m², e em intensidade reduzida, em aproximadamente 25% da intensidade total, a potência luminosa foi de 107 W/m², como descrito na tabela de montagem dos experimentos (tabela 3).

Na figura 4.2 abaixo, tem-se o gráfico dos espectros da lâmpada nos dois níveis de intensidade.

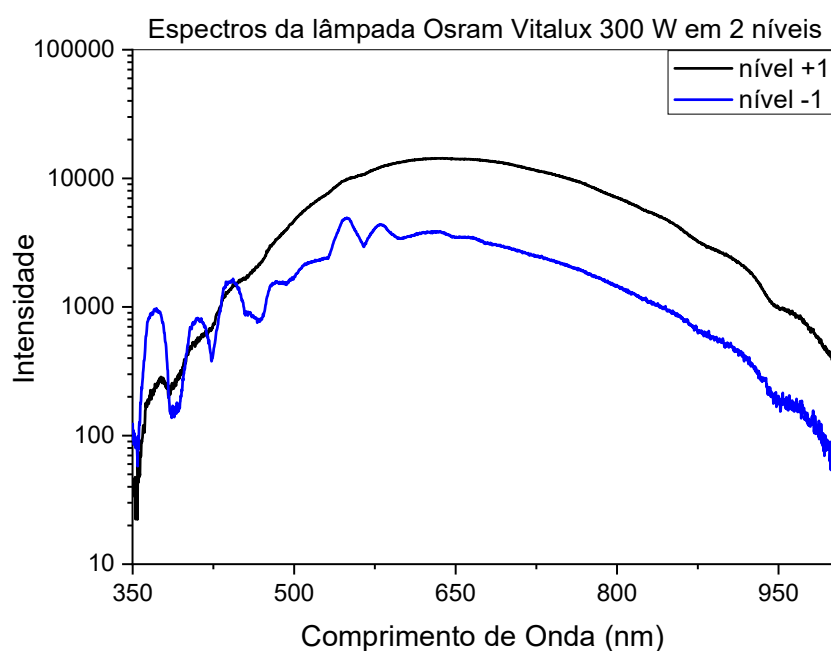


Figura 4.2: Espectros da luz nos dois níveis de intensidade luminosa. Nível -1 (107 W/m²) e nível +1 (433 W/m²).

Para que se obtivesse o espectro da lâmpada nos dois níveis, foi utilizado o fotodiodo marca Hamamatsu modelo SI-1133-01. No espectro abaixo fornecido pelo fabricante, figura 4.3, observa-se o comportamento linear na sua responsividade com a luz durante todo o comprimento de onda da luz emitida pela lâmpada utilizada para os experimentos.

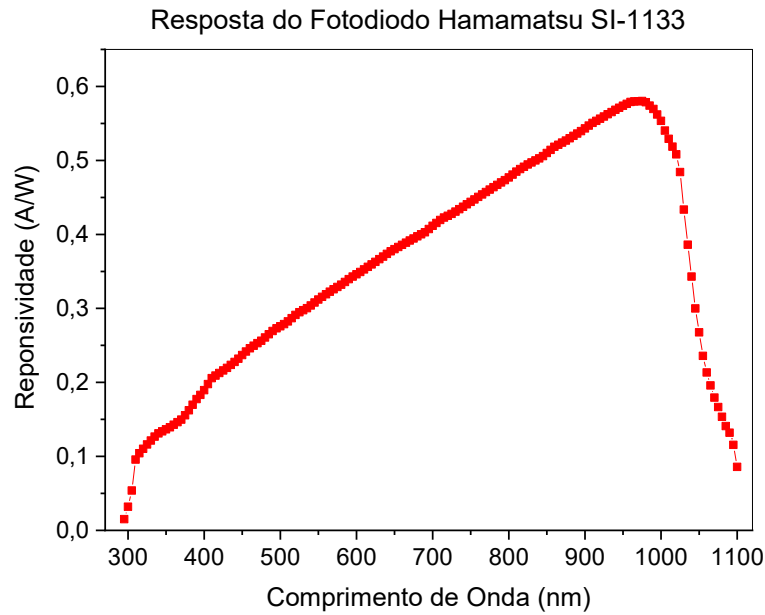
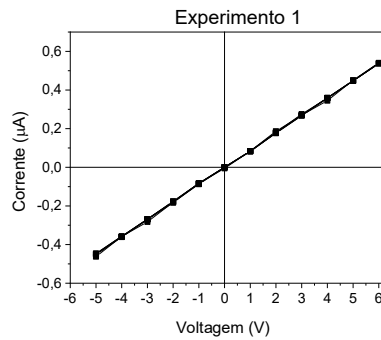


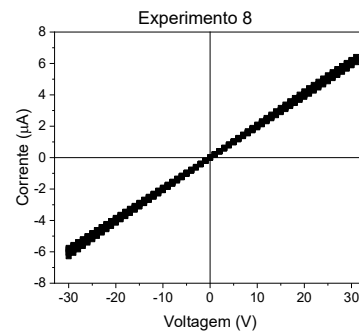
Figura 4.3: Gráfico de responsividade do fotodiodo Hamamatsu SI-1133 fornecido pelo fabricante do dispositivo.

4.4 – Medidas elétricas

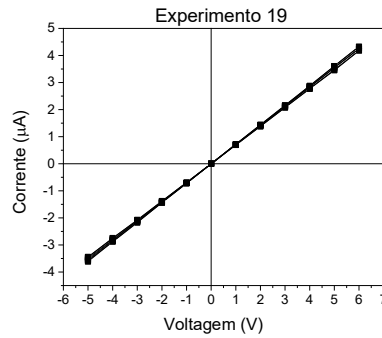
Para cada experimento, como descrito na seção 3.7, inicialmente foi realizada uma varredura de tensão no escuro, variando de 1 em 1 volt, indo do valor negativo ao valor positivo da voltagem, -5 V à 5 V ou -30 V à 30 V, de acordo com a voltagem indicada na tabela 3 para cada experimento. Com isso, obteve-se uma curva $I \times V$, com a amostra no escuro. Para a geração de tensão e medida de corrente elétrica, utilizou-se a unidade de medidas Keithley 2612B com aquisição automatizada dos dados a partir do software produzido via Python. Na figura 4.4 estão as curvas $I \times V$ obtidas para alguns experimentos.



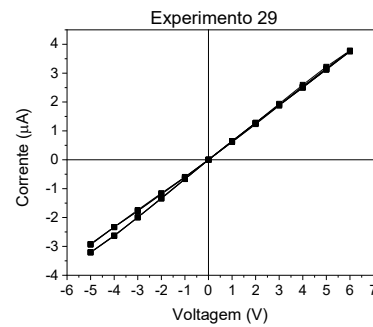
a)



b)



c)



d)

Figura 4.4: Curvas $I \times V$ da amostra no escuro para o experimento 1 a); experimento 8 b); experimento 19 c) e experimento 29 d).

Realizando uma análise dos dados obtidos a partir dos gráficos da figura 4.2, pode-se ver uma linearidade entre a tensão e corrente. Essa característica é dada por um comportamento ôhmico, na qual a corrente é proporcional a tensão aplicada. A partir desse comportamento, pode-se extrair o parâmetro G da condutância do filme fino no escuro, obtida pela inclinação da reta do gráfico, dado com pelo inverso da resistência R .

$$G = \frac{1}{R} \quad \text{Equação 9}$$

Para a caracterização elétrica em todos os experimentos variando os 5 parâmetros, foram realizadas as medidas de corrente pelo tempo na amostra. Os parâmetros avaliados foram a temperatura, umidade relativa, irradiância, tempo de irradiação e tensão. Esses fatores foram variados de acordo com seus 2 níveis estabelecidos sendo nível (+1) para o maior valor do fator e nível (-1) para o menor

valor do fator. De acordo com os passos descritos na seção 3.7, inicialmente, aplicou-se tensão na amostra por um período de 5 minutos com a mesma sem sofrer qualquer irradiação por luz (amostra no escuro). Após esse tempo, a luz foi incidida na mesma de acordo com a irradiância e o tempo de irradiação de cada experimento como mostrado na tabela 3 com tensão ainda sendo aplicada. Após esse período a incidência de luz foi cessada, mantendo a tensão fixa aplicada na amostra, por 60 minutos. E por último, a tensão foi desligada mantendo assim por mais 5 minutos finalizando o experimento.

Nas figuras a seguir têm-se os gráficos de corrente vs tempo obtidos avaliando os 5 fatores em seu nível (-1) (à direita) e no nível (+1) (à esquerda) com os demais fatores iguais entre eles.

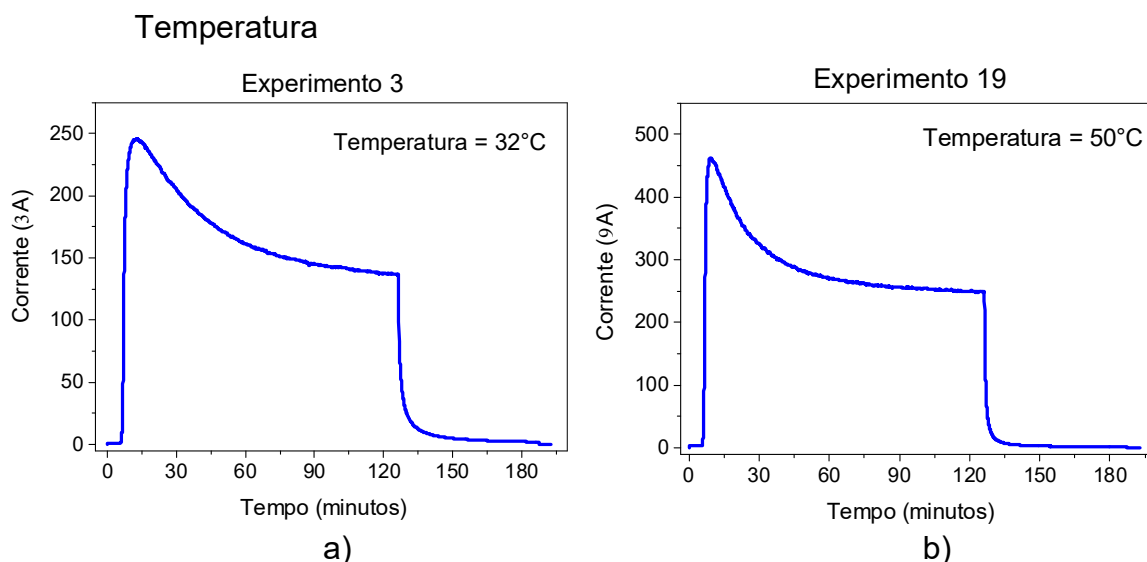


Figura 4.5: Curva $I \times T$ para o experimento 3 a) e experimento 19 b). Os demais fatores são iguais entre si (Umid. Relativa = 30%, Irradiância = 107 W/m², Tempo = 120 min e Tensão = 5 V).

Avaliando os gráficos da figura 4.5 na qual tem-se os dados de 2 experimentos realizados sendo um em 32 °C (figura 4.3 a) e o outro realizado em 50 °C (figura 4.3 b) é visto um comportamento similar da corrente. Ao iniciar a incidência de luz na amostra, após 5 minutos do início do experimento, observa-se um crescimento abrupto na corrente aumentando em várias ordens de grandezas. Com a exposição do filme fino ao ambiente, moléculas de oxigênio são aderidas na sua superfície

formando uma fina camada de depleção. Essa fina camada promove o armadilhamento de portadores de cargas presentes na superfície dos grãos do filme fino de ZnO. Com a incidência de luz no filme fino, há a foto geração de pares elétron-buraco nos grãos do material iniciando o processo de dessorção de oxigênio na camada de depleção na qual os elétrons foto gerados induz a dessorção de espécies de oxigênio (O^{2-}) como descrito na equação 2. Com a dessorção de oxigênio, a resistência elétrica do filme reduz elevando a corrente elétrica sobre o filme como presenciado na curva $I \times V$ durante a incidência de luz. O aumento de corrente ocorre até atingir um valor máximo de pico. Observa-se que esse valor máximo de corrente foi diferente para diferentes temperaturas. Para 32 °C o pico máximo foi em torno de 250 μA enquanto que para 50 °C o pico de corrente ficou em torno de 460 μA . Após o pico, a corrente então começou a reduzir com o tempo e visto que esses experimentos foram realizados em um tempo maior (nível +1) pode-se ver até o momento em a corrente começou a estabilizar reduzindo cada vez mais essa redução. Após o desligamento da luz, a condutividade reduz novamente pois cessou-se a formação de pares elétrons-buracos necessários para a eliminação de oxigênio. O que se verifica após o término da incidência de luz é uma fotocondução persistente na qual a condutividade do filme fino reduz-se para valores próximos ao inicial (antes da irradiação) após um longo período de tempo.

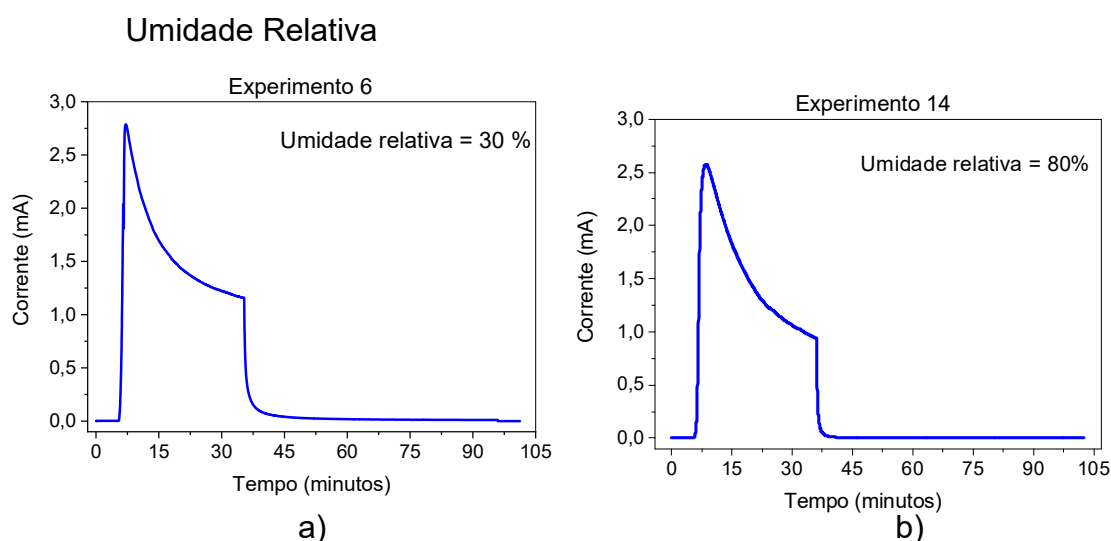


Figura 4.6: Curva $I \times T$ para o experimento 6 a) e experimento 14 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 32 °C, Irradiância = 433 W/m², Tempo = 30 min e Tensão = 30 V)

Os gráficos da figura 4.6, têm-se os dados de 2 experimentos realizados para os dois valores de umidade relativa, sendo um em 30% (figura 4.6 a) e o outro realizado em 80% (figura 4.6 b). Observa-se, assim como nos dados da figura 4.5, que para essas configurações de experimento variando a umidade relativa há aumento da corrente até um valor de pico. O rápido aumento na corrente dá-se após a incidência de luz devido ao processo de foto-geração de pares elétron-buraco, na qual o elétron foto gerado promove a dessorção do oxigênio, proporcionando a redução da resistência elétrica gerada pela formação da camada de depleção sobre os grãos do material. Porém, em especial ao experimento com umidade relativa de 30% (figura 4.6 a), o decréscimo da corrente deu-se imediatamente após atingir o valor de pico (de maneira não tão suave como para os experimentos 3 e 19 mostrados na figura 4.5). O valor máximo de corrente foi ligeiramente maior para o experimento com 30 % de umidade relativa do que o realizado em 80%. Para umidade de 30% o pico deu-se em torno de 2,7 mA e para a umidade relativa de 80% em torno de 2,5 mA. A intensidade menor de corrente para umidade de 80% está atrelada à maior quantidade de água adsorvida, armadilhamento os portadores de carga na superfície dos grãos do material. Ao incidir luz na superfície do material, pares elétron-buraco são foto gerados no grão do material. Esses pares migram para a camada de depleção, onde os elétrons são responsáveis pela dessorção do oxigênio e da molécula de água, rompendo as ligações de oxigênio das moléculas de água. Porém, com a migração dos buracos para a camada de depleção o aumento da condutividade é menor com o ambiente mais úmido. Após o pico de corrente, a mesma começou a diminuir com tempo, mesmo durante a irradiação. Com o tempo de 30 minutos de irradiação, configurados para esses dois experimentos analisados, a estabilização da corrente não pode ser vista pois é necessário um tempo maior para se observar. Após o fim da incidência de luz, o processo de fotocondução persistente foi verificado com a

corrente atingindo os valores próximo ao do início do experimento, após um período razoavelmente longo de tempo.

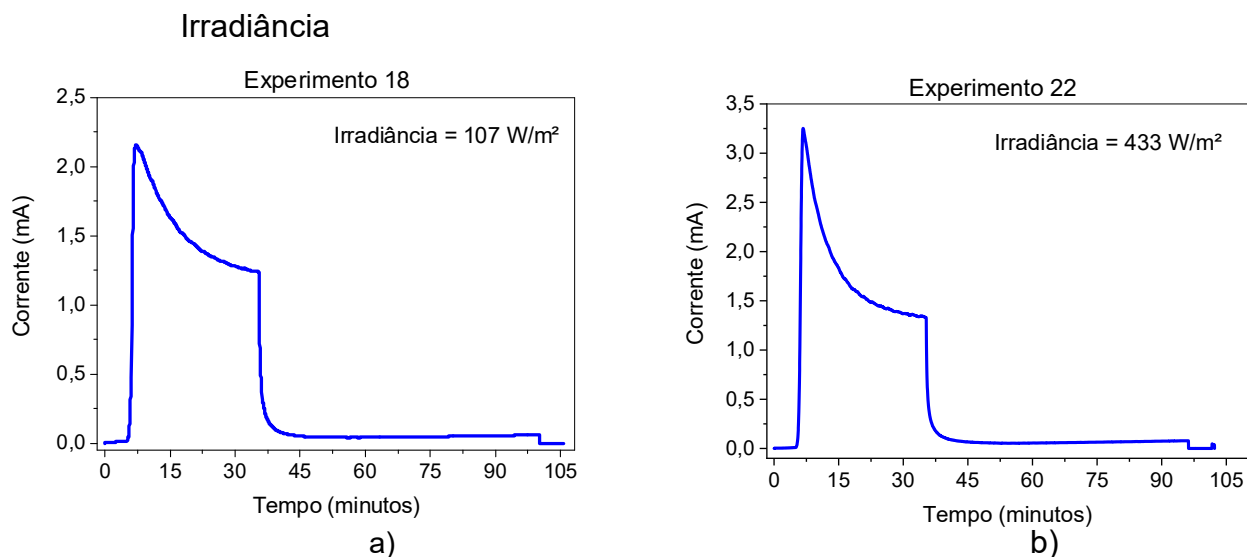


Figura 4.7: Curva $I \times T$ para o experimento 18 a) e experimento 22 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 50 °C, Umid. Relativa = 30%, Tempo = 30 min. e Tensão = 30 V)

Na figura 4.7, os gráficos são referentes aos experimentos realizados com diferentes intensidades de luz, sendo com intensidades de 107 W/m² (figura 4.5 a) para o experimento 18 e 433 W/m² (figura 4.5 b) para o experimento 22. O comportamento elétrico também é mantido assim como nos gráficos anteriormente mostrados. Um rápido aumento na corrente após a incidência de luz foi observado para ambos os experimentos até atingir um valor máximo de pico. O aumento de corrente deu-se com a dessorção de oxigênio dos grãos do material do filme fino causada pela incidência de luz.

Uma importante observação para essa análise são os valores máximos atingidos. Para o experimento com intensidade de luz de 433 W/m² (experimento 22), a corrente atingiu um valor de pico mais proeminente se comparado ao experimento 18 realizado com intensidade de 107 W/m². Esse aumento era esperado devido ao aumento da energia luminosa. Para maior intensidade de luz, consequentemente maior energia luminosa, maior a dessorção de oxigênio devido à formação, em maior quantidade, de pares elétron-buraco foto gerados,

aumentado a corrente elétrica no filme fino. E quanto menor a energia luminosa, menor a quantidade de pares elétron-buraco foto gerados e com isso uma menor quantidade de oxigênio é liberado. O aumento percentual da intensidade máxima foi aproximadamente de 51%, uma vez que o pico em intensidade em nível baixo foi de aproximadamente 2,15 mA e para intensidade em nível alto, o pico de corrente foi de aproximadamente 3,25 mA. Após o período de incidência de luz, o decréscimo de corrente ocorreu para ambos os experimentos, mas ainda sim verificando uma fotocondução persistente no filme fino, atingindo valores de corrente próximos ao do início de cada experimento após um longo período de tempo.

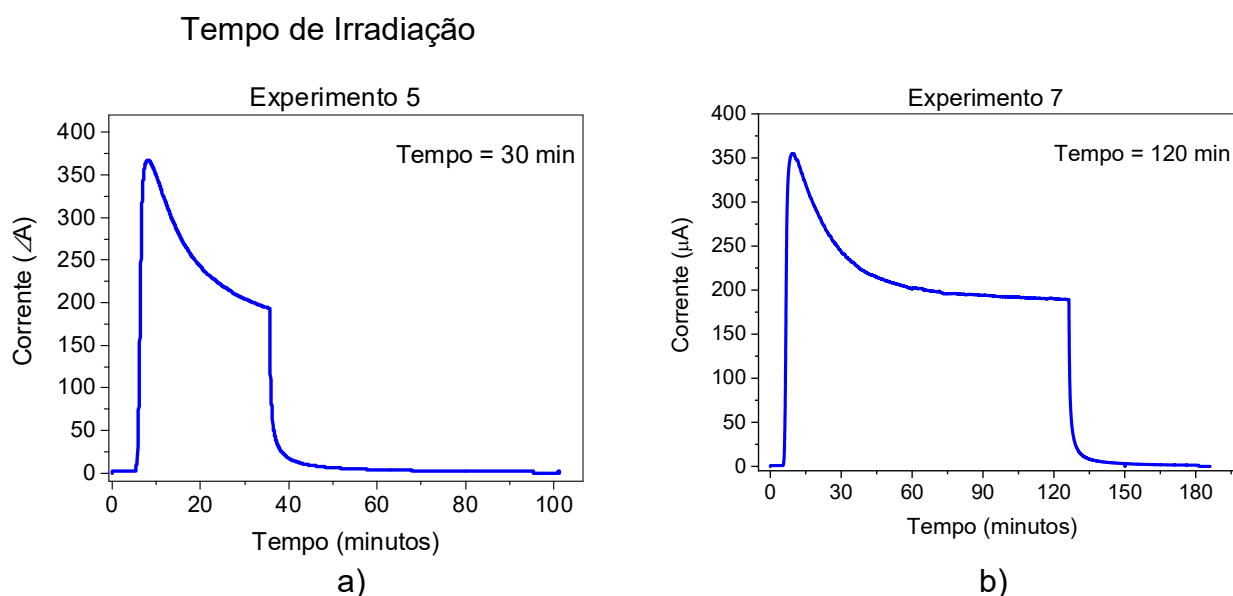


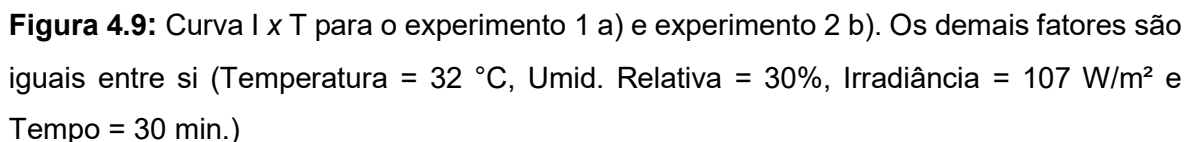
Figura 4.8: Curva $I \times T$ para o experimento 5 a) e experimento 7 b). Os demais fatores são iguais entre si (Temperatura = 30 °C, Umid. Relativa = 30%, Irradiância = 433 W/m² e Tensão = 5 V).

Na figura 4.8, os gráficos referem-se aos experimentos realizados com diferentes tempos de irradiação com tempo de irradiação de 30 minutos (fig. 4.6 a) para o experimento 5 e para o tempo de irradiação de 120 minutos (fig. 4.6 b) para o experimento 7. Os perfis elétricos obtidos em ambos os experimentos foram similares quanto ao aumento de corrente ao incidir luz até o valor máximo, onde a diferença de ambos foi pequena, uma vez que os demais fatores são iguais. Após o máximo valor, o perfil do decréscimo durante a irradiação também foi similar entre

Voltagem

Experimento 1

Experimento 2



40

grandezas maior para a tensão de 30 V aplicada na amostra (figura 4.9 b) se comparado com a aplicação de 5 V (figura 4.9 b). Isso deve se ao fato da dependência da corrente com a tensão. Quanto maior tensão aplicada no filme fino de ZnO, maior a corrente e vice-versa.

4.5 – Análise das respostas elétricas

A partir da realização das medidas elétricas descritas na seção anterior, foi possível determinar alguns parâmetros elétricos com intuito de analisar as respostas elétricas e verificar a relevância que um determinado parâmetro teve nos resultados, e se o mesmo influenciou positivamente ou negativamente. Para a obtenção de algumas respostas elétricas, utilizaram-se os dados obtidos na curva $I \times T$. As respostas extraídas foram: Condutância Mínima (G_{min}) na qual se refere à condutância do filme após o período de estabilização da corrente durante a irradiação de luz. Condutância de Dose (G_D) que se refere à condutância desde o início até o fim do período de irradiação. Condutância Final (G_f) na qual se refere à condutância após o período de irradiação em um tempo longo de estabilização da condutividade. E também, obteve-se o parâmetro τ_{q0} que se refere ao tempo de queda da corrente após o período de irradiação. A figura 4.8 abaixo ilustra como foram extraídas as respostas, indicando as regiões do gráfico de onde se as respostas.

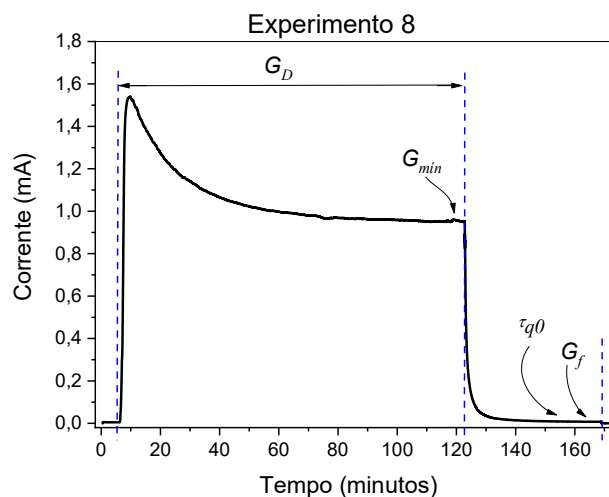


Figura 4.10: Curva $I \times T$ para o experimento 8 indicando as regiões de onde foram extraídas as respostas.

Para a obtenção da resposta G_D , a partir dos dados experimentais, realizou-se o cálculo de integração sobre a área abaixo da curva durante todo o período da irradiação de luz no filme dividido pela tensão aplicada e por Δt , o tempo total da irradiação. A expressão é dada pela equação 12.

$$G_D = \frac{\int_{t_1}^{t_2} I(t) dt}{V(t_2 - t_1)} \quad \text{Equação 10}$$

Para obtenção da resposta G_{min} , a condutância mínima durante a irradiação, realizou-se o ajuste exponencial da corrente na região da curva durante a incidência por luz obtendo I_{min} e dividindo pela tensão, 5V ou 30V, de acordo com o experimento listado na tabela 3. A expressão é dada pela equação 13.

$$I = I_{min} + I_{max} \cdot e^{-\frac{t}{\tau}} \quad \text{Equação 11}$$

A resposta G_f , a condutância após a irradiação de luz, e τ_{q0} , tempo de queda da corrente após a irradiação, foi obtida de maneira similar ao da G_{min} (equação 13), mas utilizando I_f , a corrente de estabilização após a irradiação e I_i , a corrente inicial ao processo de decaimento da corrente após a irradiação para o cálculo da condutância. A expressão de ajuste para a corrente é dada pela equação 14.

$$I = I_f + I_i \cdot e^{-\frac{t}{\tau_{q0}}} \quad \text{Equação 12}$$

A partir dos parâmetros obtidos pode-se realizar uma análise das variâncias, correlacionado com informações previamente obtidas para se obter tal resposta, a partir do diagrama de Pareto. O diagrama de Pareto é um gráfico de barras na qual os dados são plotados em ordem dos efeitos dos fatores, partindo do de maior impacto para o de menor impacto na resposta elétrica do filme fino.

Na figura 4.11 abaixo, tem-se o gráfico de Pareto analisando quais fatores tiveram maior impacto na resposta I_{min} . Para obtermos G_{min} é necessário termos

I_{min} . Por isso, fazer a comparação entre G_{min} e I_{min} torna-se uma análise importante de se avaliar.

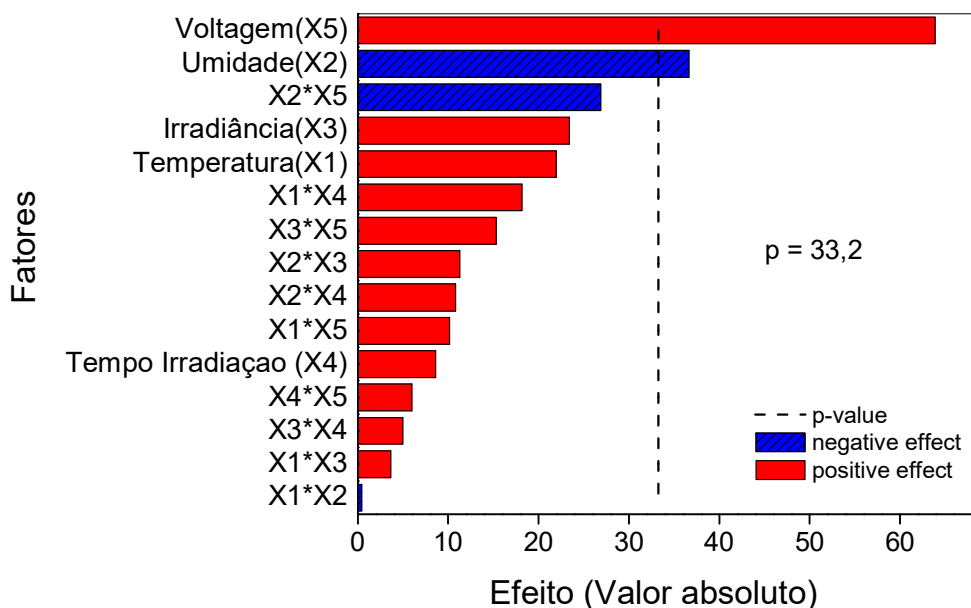


Figura 4.11: Gráfico de Pareto da análise da corrente mínima durante a irradiação de luz para todos os experimentos.

A linha tracejada p corresponde ao nível de significância do fator na resposta elétrica da amostra.

Analisando o gráfico de Pareto para a corrente mínima, vê-se que o fator voltagem foi o que maior relevância teve na corrente mínima, que é a corrente durante a irradiação após o um período de estabilização. O efeito que a voltagem produziu sobre a mesma foi positiva (vermelha) indicando que quando maior a voltagem maior será a resposta da corrente. Essa relevância era prevista ocorrer uma vez que a intensidade da corrente depende da tensão aplicada. O segundo fator mais relevante, seja em termos de valor absoluto do efeito como o cruzamento da linha de significância, foi a umidade. No entanto, o efeito dela sobre a corrente foi negativa, na qual o aumento da umidade causa a diminuição da corrente. Se a umidade reduzir, a corrente aumenta. Esse fato é devido ao aumento da adsorção de moléculas de água no filme aumentando a sua resistência.

Na figura 4.12 a seguir, tem-se o gráfico de Pareto para a então G_{min} .

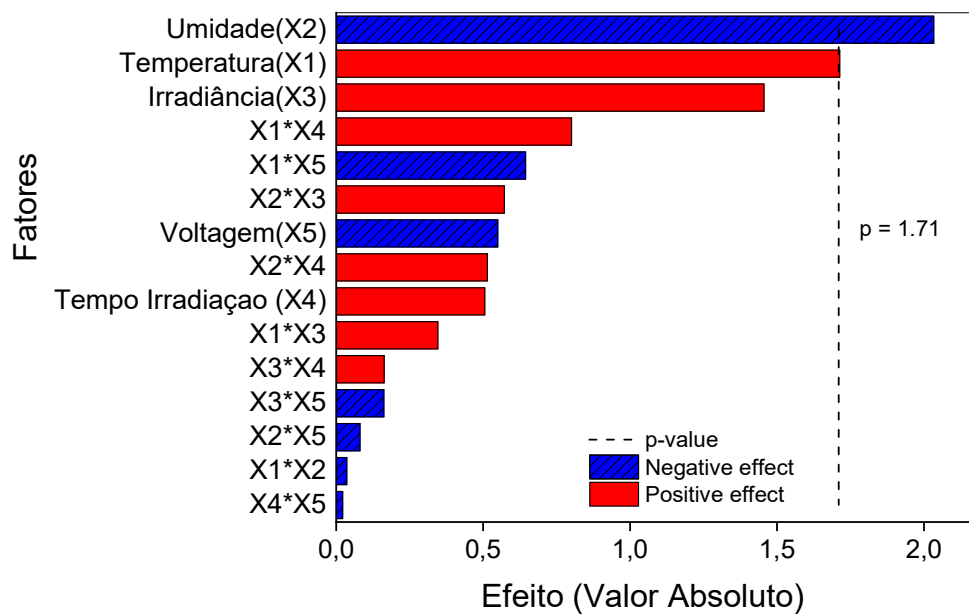


Figura 4.12: Gráfico de Pareto da análise da condutância mínima durante a irradiação de luz para todos os experimentos.

Analisando o gráfico de Pareto para G_{min} da figura 4.12, vê-se que o fator umidade foi o que teve maior impacto, diferente de quando a análise foi feita para a corrente mínima (figura 4.11) em que a voltagem teve maior impacto. Isso deve ao fato de ao dividirmos a corrente pela voltagem, realiza-se uma normalização da corrente quanto se deseja determinar a condutância. Com isso, esse fator deixa de ser relevante eliminando-o. O impacto da umidade foi negativo, ou seja, com o aumento da umidade a condutância reduz e vice-versa. Isso deve ao fato do aumento da resistência do filme com a adsorção de moléculas de água. Reduzindo a umidade, tem-se uma quantidade menor de água adsorvida aumentando a condutividade elétrica. O segundo fator relevante, na qual está alinhada a linha p da significância do fator, é a temperatura. O impacto que a temperatura gera é positivo. Sendo assim, aumentando a temperatura, a condutância mínima analisada também aumenta e vice-versa. Isso se deve ao fato de que com a temperatura mais alta aumenta energia térmica no material. Com isso, elétrons presentes na banda de valência passam a ocupar, em maior quantidade, a banda de condução, aumentando com isso a condutância no filme de ZnO na qual é um semicondutor do tipo-n cujo os portadores majoritários são elétrons.

A próxima resposta avaliada é a condutância de dose G_D . Na figura 4.13 tem-se o gráfico de Pareto.

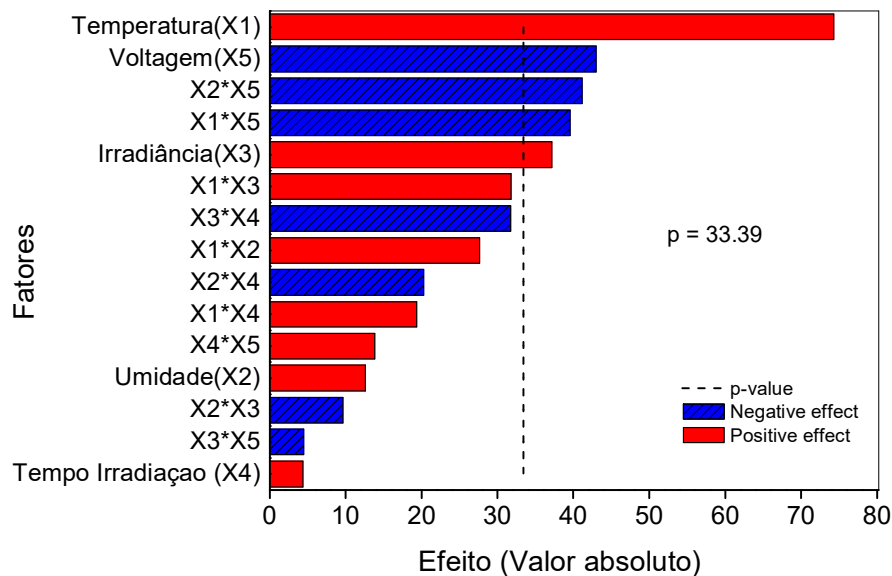


Figura 4.13: Gráfico de Pareto da análise da condutância de Dose durante todo o período de irradiação para todos os experimentos.

Avaliando o gráfico de Pareto da figura 4.13 para a resposta G_D observa-se que diversos fatores tiveram impacto na mesma. A temperatura produziu o impacto na resposta G_D . O efeito da temperatura é positivo de maneira que aumentando a temperatura, a resposta de G_D também aumenta e houver redução da temperatura G_D também irá reduzir. Isso se deve ao fato de que com a temperatura mais alta aumenta energia térmica no material. Com isso, mais elétrons presentes na banda de valência passam a ocupar a banda de condução, aumentando com isso a condutância no filme de ZnO.

O segundo fator de maior impacto para a resposta G_D foi a voltagem. O efeito que ela causa na resposta é negativa. Com isso, maior a voltagem, causa a redução em G_D e vice-versa.

O terceiro fator de maior impacto na resposta G_D foi a Irradiância. E o efeito que a irradiação causa é positivo. Com isso, quanto maior a irradiação, maior será a resposta G_D no material. E com irradiação em menor intensidade, a resposta G_D diminui. O efeito positivo da irradiação deve-se ao fato da fotocorrente gerada pela

incidência de luz. Quanto maior a energia luminosa $h\nu$ incidente sobre o material maior será a fotocorrente proporcionando um número maior de portadores (elétrons) ocupando a banda de condução aumentando assim a condutividade elétrica.

A próxima resposta avaliada nesse trabalho foi a condutância final após o período de irradiação G_f . Mas antes, avaliaremos a corrente final I_f de estabilização, durante a irradiação, pelo gráfico de Pareto na figura 4.14

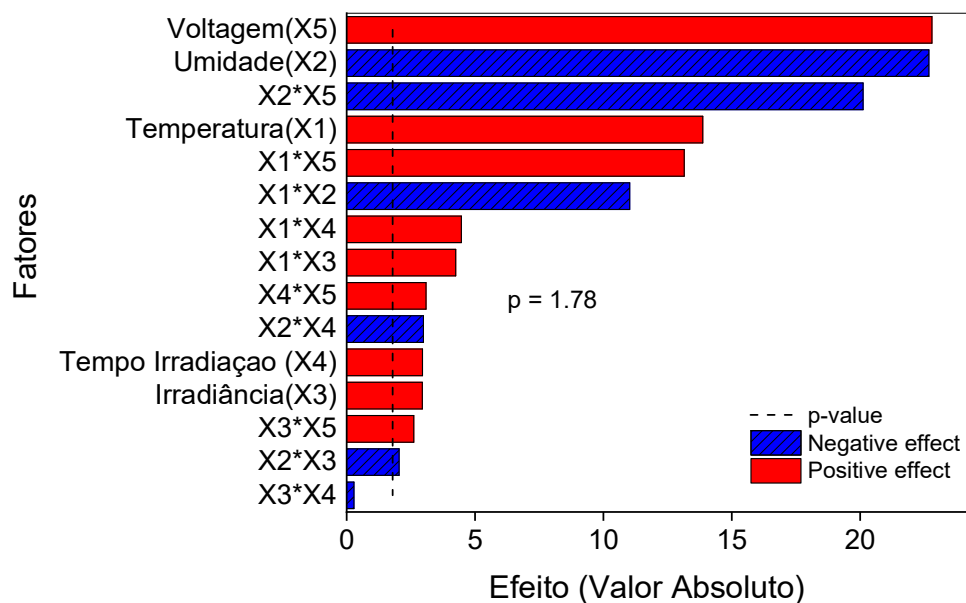


Figura 4.14: Gráfico de Pareto da análise da corrente final de estabilização durante todo o período de irradiação para todos os experimentos.

Avaliando o gráfico de Pareto da figura 4.14 para I_f tem-se que todos os fatores influenciam na resposta para I_f . Uma observação importante é que o produto entres os fatores também geram um impacto na resposta.

O fator de maior impacto na resposta I_f foi a voltagem. O seu efeito é positivo, o que mostra que maior a voltagem maior será a corrente e vice-versa. Essa relevância era prevista ocorrer uma vez que a intensidade da corrente depende da tensão aplicada.

O segundo maior fator de impacto na resposta I_f foi a umidade. No entanto seu efeito é negativo informando-nos que o aumento da umidade gera uma redução na resposta I_f e vice-versa.

Uma observação importante a ser feita é que o produto dos fatores umidade/voltagem (3° fator mais relevante), o impacto foi negativo. Visto que a umidade gera um impacto negativo e a voltagem um impacto positivo, torna-se satisfatório a negatividade do impacto quando se analisa o produto.

Na figura 4.15 abaixo, tem-se o gráfico de Pareto para análise da condutância no final do processo experimental G_f sem a incidência de luz.

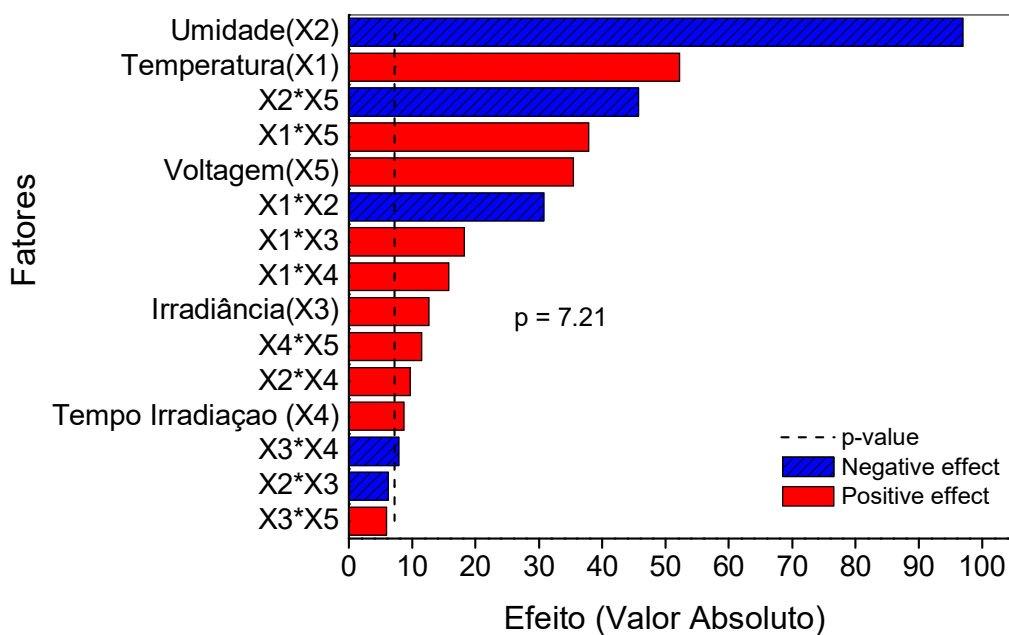


Figura 4.15: Gráfico de Pareto da análise da Condutância Final após a irradiação para todos os experimentos.

O gráfico de Pareto da figura 4.15 para G_f tem-se os fatores que mais influenciam na resposta G_f .

Para essa análise, a umidade teve o maior impacto na resposta de G_f , sendo ela influenciando negativamente na qual o aumento da mesma causa a redução da condutividade após a irradiação de luz.

A temperatura foi o segundo fator de impacto na resposta. A mesma influenciou, assim como para I_f , de maneira positiva.

Para a condutividade, o fator voltagem teve um menor impacto se comparado para a resposta I_f . Isso deve ao fato de ao dividirmos a corrente pela voltagem, realiza-se uma normalização da corrente quanto se deseja determinar a condutância. Com isso, o impacto da voltagem reduz.

Por fim, a análise estatística dos efeitos sobre as respostas foi para o tempo característico de queda da corrente após o período de irradiação de luz τ_{q0} .

Na figura 4.16 abaixo, tem-se o gráfico de Pareto para análise de τ_{q0} após a incidência de luz.

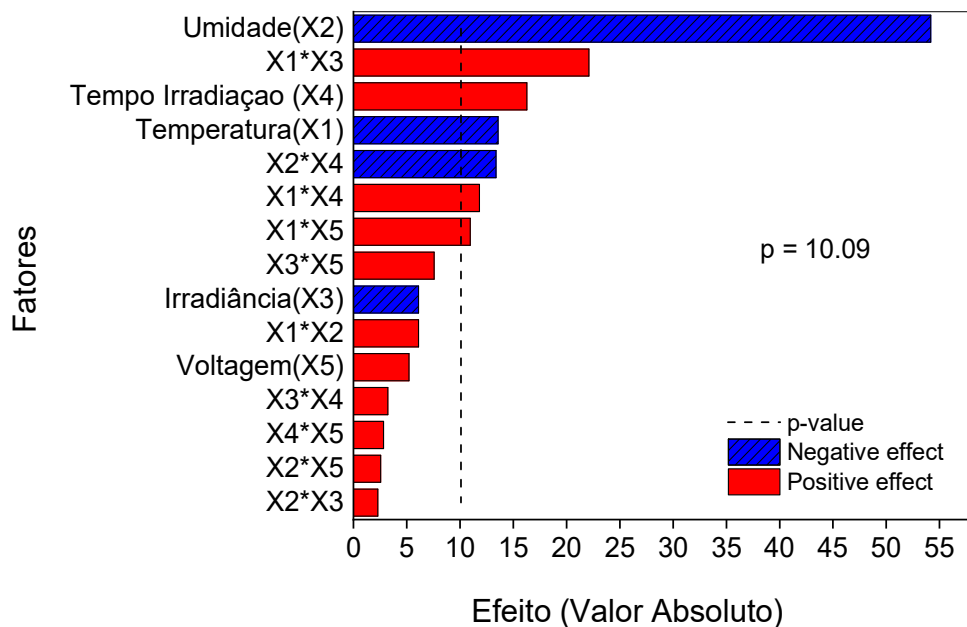


Figura 4.16: Gráfico de Pareto da análise do tempo característico τ_{q0} após a irradiação para todos os experimentos.

Analisando o gráfico de Pareto da figura 4.16 para τ_{q0} tem-se os fatores que mais influenciou na resposta τ_{q0} .

Para essa análise, a umidade teve o maior impacto. No entanto, o seu impacto foi negativo significando que quanto maior a umidade, maior o tempo de queda da corrente τ_{q0} . E quanto menor a umidade, menor o tempo.

4.6 – Análise das respostas pelo modelo de Superfície de Predição

Utilizando as respostas avaliadas neste trabalho, como G_d , G_{min} , G_f e τ_{q0} , pode-se realizar outra análise estatística importante utilizando o modelo de superfície de Predição. Esse modelo fornece uma predição dos valores de respostas para os diferentes fatores em seus diferentes níveis na qual relaciona os fatores que possam exercer efeitos significativos sobre uma resposta de interesse. O tipo de superfície utilizada foi a superfície de predição 2D que avalia a resposta em questão com base em dois fatores em seus diferentes níveis.

Nas figuras a seguir serão indicadas as superfícies de predição 2D baseadas na combinação de dois fatores que obteve maior impacto em cada resposta, produzidas a partir do software livre Chemoface.

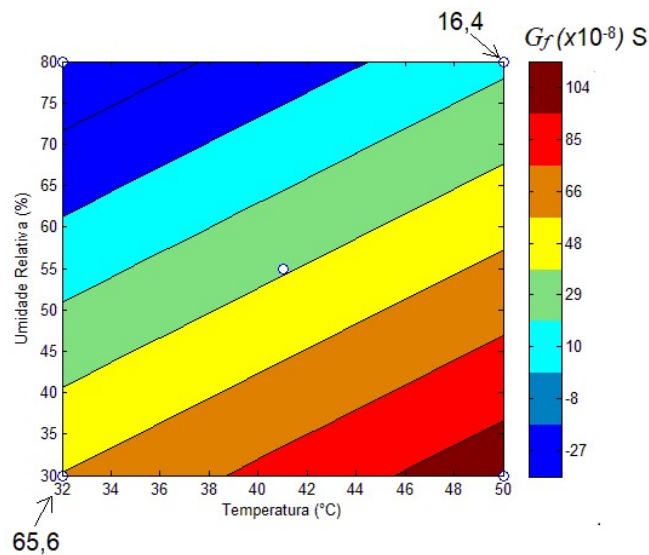


Figura 4.17: Gráfico de Superfície de Predição para a resposta G_f avaliada para os fatores Umidade vs Temperatura.

Avaliando o gráfico de superfície de predição para a resposta G_f na figura 4.17, o modelo de predição foi representativo para as respostas obtidas a partir dos fatores de maior impacto, sendo eles Umidade relativa x Temperatura.

Para os fatores em baixo nível, a resposta obtida foi $G_f = 65,6 \cdot 10^{-8}$ S. Esta resposta está dentro do intervalo da predição $(75,5 - 56,5) \cdot 10^{-8}$ S. Para a resposta obtida com os fatores em nível alto, G_f foi igual à $16,4 \cdot 10^{-8}$ S. Para este nível dos

fatores, G_f obtido esteve dentro do intervalo de predição $(0,5 - 19,5) \cdot 10^{-8}$ S. Com isso, o modelo de predição com base nos fatores mais significativos para a resposta G_f permitiu informar, com uma boa aproximação, um resultado prévio da resposta analisada.

Na figura 4.18 tem-se a superfície de predição para a resposta G_d .

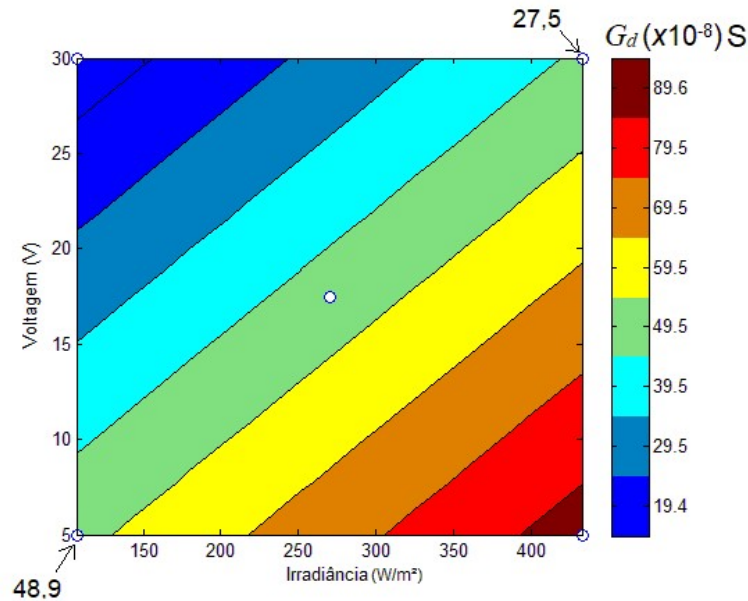


Figura 4.18: Gráfico de superfície de predição para a resposta G_d para os fatores Voltagem vs Irradiância.

Avaliando o gráfico de superfície de predição para a resposta G_d na figura 4.18, o modelo de predição foi parcial representativo para as respostas obtidas a partir dos fatores de maior impacto, sendo eles Voltagem x Irradiância.

Para os fatores em baixo nível, obteve-se a resposta $G_d = 48,9 \cdot 10^{-8}$ S. Para esta resposta, o modelo de predição obteve uma boa aproximação, pois a mesma está contida no intervalo da predição $(54,5 - 44,5) \cdot 10^{-8}$ S. Para a resposta obtida para os fatores em nível baixo, o valor de $G_d = 27,5 \cdot 10^{-8}$ S na qual não está contida no intervalo da predição $(54,5 - 44,5) \cdot 10^{-8}$ S, pertencendo ao mesmo intervalo quando os fatores estavam em nível baixo, variando, em muito, do valor previsto. Esta diferença pode estar relacionada à possíveis interações que outros fatores

podem ter realizado com os analisados quando se realizou o experimento com os fatores em nível alto.

Na figura 4.19 tem-se a superfície de predição para a resposta τ_{q0} .

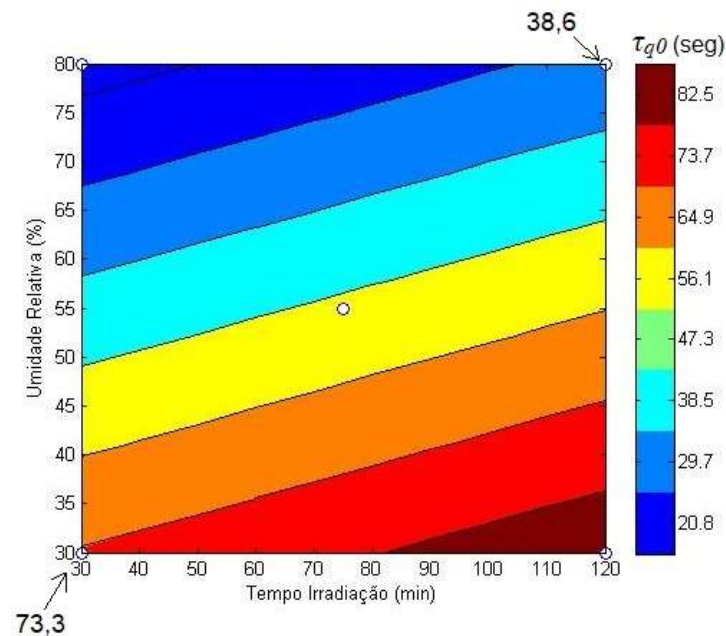


Figura 4.19: Gráfico de superfície de predição para a resposta τ_{q0} para os fatores Umidade Relativa vs Tempo de Irradiação.

Avaliando o gráfico de superfície de predição para a resposta τ_{q0} na figura 4.19, o modelo de predição obteve uma boa representatividade para as respostas obtidas a partir dos fatores de maior impacto, sendo eles Umidade Relativa x Tempo de Irradiação.

Para os fatores em baixo nível, obteve-se a resposta $\tau_{q0} = 73,3$ seg. Para essa resposta, o modelo de predição obteve uma excelente aproximação, uma vez que esse valor está contido no intervalo da predição (69,3 - 78,1) segundos. Para a resposta com os fatores em nível alto, obteve-se a resposta $\tau_{q0} = 38,6$ segundos. Esse valor para esse nível, τ_{q0} esteve fora do intervalo de predição (34,1 - 25,3) segundos. A ocorrência desse desvio pode ser devido a interações, não consideradas nesse modelo, de outros fatores.

Na figura 4.20 tem-se a superfície de predição para a resposta G_{min} .

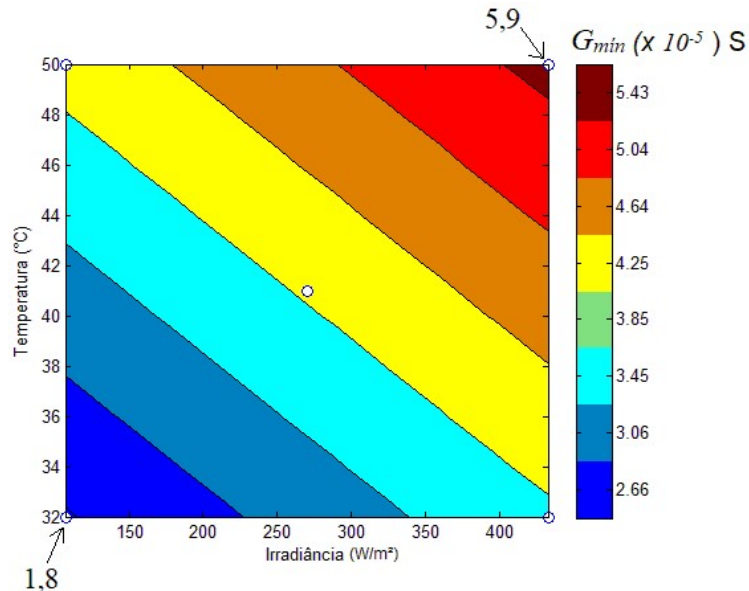


Figura 4.20: Gráfico de superfície de predição para a resposta G_{min} avaliada para os fatores Temperatura vs Irradiância.

Avaliando o gráfico de superfície para a resposta G_{min} na figura 4.20, o modelo de predição não foi tão representativo para as respostas obtidas a partir dos fatores que mais tiveram influências na resposta em questão, sendo eles a temperatura x irradiação. Para os fatores em nível baixo, o valor obtido de $G_{min} = 1,8 \cdot 10^{-5}$ S não esteve dentro do intervalo da predição (2,86 – 2,46) $\times 10^{-5}$ S assim como a predição para o experimento com os fatores avaliados nesta análise em alto nível, na qual o valor obtido foi $G_{min} = 5,9 \cdot 10^{-5}$ S também esteve ligeiramente fora do intervalo da predição (5,63 – 5,23) $\times 10^{-5}$ S. Esta diferença pode estar relacionada ao modelo utilizado onde o mesmo faz uma avaliação somente dos fatores mais significativos. Esses fatores podem estar realizando alguma interação entre eles ou com outros fatores que a análise não permite avaliar.

Em linhas gerais, o modelo de predição de superfície 2D, avaliando dois a dois os fatores nos níveis (-1) e (+1) que teve maior impacto em cada resposta, ofereceu

uma boa aproximação dos valores das repostas para vários níveis, podendo oferecer uma boa base para uma análise prévia de um experimento, e algumas divergências em outras respostas para alguns níveis dos fatores. Isso pode estar relacionado, como mencionado, à diversos outros fatores podem ter influenciado na resposta que o modelo não pode prever uma vez que o mesmo levou em consideração os fatores mais significativos.

5. CONCLUSÕES

Neste presente trabalho foi produzido dispositivo de filme fino com óxido de Zinco (ZnO) por via úmida (solução líquida) a partir de várias camadas com etapas intermediárias realizando *annealing* para a obtenção de uma maior uniformidade e compactação do mesmo. A técnica utilizada para tal confecção foi por *spin-coating*.

Para analisar o desempenho elétrico do filme fino sob irradiação de luz, utilizou-se uma lâmpada que simula o espectro solar com comprimento de onda na faixa do visível e também no intervalo do UVA e UVB. Cinco fatores foram definidos, em duas intensidades, fazendo com que se alterassem as condições ambientes, como temperatura e umidade, a intensidade de luz e a voltagem aplicada em todos os experimentos. Para a montagem dos experimentos combinando todos os fatores, utilizou-se uma importante ferramenta estatística utilizando o método fatorial completo. Com isso, foi possível obter uma visão geral dos efeitos que cada parâmetro tem a partir do comportamento da corrente e da sua intensidade. Com a incidência de luz, foi possível observar que a corrente aumentou em várias ordens de grandeza caracterizando o processo de adsorção e dessorção.

Várias respostas elétricas foram extraídas a partir do seu comportamento elétrico e a partir disso analisar, para cada resposta, os fatores que teve maior impacto nas mesmas. Para a condutância mínima durante a irradiação (G_{min}) viu-se que a umidade impactou negativamente na resposta. Para a condutância de dose durante todo o período de irradiação (G_D) viu-se que a intensidade de luz teve impacto positivo, o que já se esperava uma vez a resposta foi obtida a partir de toda a região em que houve o aumento da corrente devido a luz incidente. A avaliação a condutância final, após o período de incidência de luz (G_f) teve como fatores impactantes a umidade de maneira negativa e a temperatura e voltagem positivamente e para τ_{q0} , o tempo de decaimento da corrente, os fatores umidade e temperatura afetando negativamente.

Com base nas respostas, pode ser realizada uma breve análise com o uso da superfície de resposta 2D afim de obter valores de respostas prévios. Observou-se que para várias respostas, os valores de resposta estiveram dentro dos

intervalos preditos e somente para outro, em especial para a resposta G_{min} , não foi possível tal predição, mas que em suma foi um método importante para análise dos efeitos dos fatores mais significativos.

Uma aplicação importante para o dispositivo deste trabalho seria para o desenvolvimento de sensores do tipo resistivo para o monitoramento de variáveis físicas, ideal para o monitoramento meteorológico, por exemplo, na agricultura, pois o mesmo possui respostas para temperatura, umidade, irradiação devido as propriedades que o ZnO possui diante de tais variáveis.

A técnica da análise fatorial de múltiplos fatores foi uma ferramenta importante para o desenvolvimento deste trabalho, pois permitiu avaliá-los em conjunto todos os fatores e obter repostas para cada um e observar o seu impacto nas medidas elétricas.

Como etapas futuras podem-se realizar diferentes análises dos filmes quando submetidos à essas condições para melhor compreensão dos processos envolvidos. Como trabalho futuro, pode-se realizar um estudo com dispositivos em diferentes estruturas e composições variadas do filme fino a partir da adição de compósitos de dopagem em diferentes proporções, a fim de avaliar o efeito para as condições avaliadas neste trabalho e para outras como diferentes tipos de gases e mistura.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Ferreira Junior, R. A., Souza, J. L. de, Teodoro, I., Lyra, G. B., Souza, R. C. de, & Araújo Neto, R. A. de. (2014). Eficiência do uso da radiação em cultivos de milho em Alagoas. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental*, 18(3), 322–328.
- [2] McDermott, J. (1983). Sensors and Transducers. *Edn*, 28(16).
- [3] Eising, M. (2014). Dispositivos Sensores De Gases Baseados No Compósito Nanotubos deCarbono/Polianilina.
- [4] Beckmann, M. Z., Duarte, G. R. B., Paula, V. A. De, Mendez, M. E. G., & Peil, R. M. N. (2006). Radiação solar em ambiente protegido cultivado com tomateiro nas estações verão-outono do Rio Grande do Sul. *Ciência Rural*, 36(1), 86–92.
- [5] American Agriculturist. Disponível em: <http://www.americanagriculturist.com/business/pensylvania-basedzedxboosts-basf-s-digital-ag-intelligence>. Data de Acesso: 18 jul 2018
- [6] Energy Education. Disponível em: <https://energyeducation.ca>. Data de Acesso: 22/07/2018.
- [7] Sze, S.M., Lee, M. K. Semiconductor Devices: Physics and Technology. 3rd edition. 2012, New York, NY, John Willey & Sons.
- [8] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 1–103.
- [9] Kim, H. W., Kwon, Y. J., Mirzaei, A., Kang, S. Y., Choi, M. S., Bang, J. H., & Kim, S. S. (2017). Synthesis of zinc oxide semiconductors-graphene nanocomposites by microwave irradiation for application to gas sensors. *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 249, 590–601.
- [10] Fan, Z., & Lu, J. G. (2005). Zinc Oxide Nanostructures: Synthesis and Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5(10), 1561–1573.
- [11] Braga, J.P. Influência da atmosfera e da incidência de radiação ultravioleta nas propriedades elétricas de transistores de filme fino de óxidos metálicos processados por solução. 2018. Dissertação (Mestrado), IBILCE, Unesp, São José do Rio Preto.

- [12] Kamble, Archana S.Sinha, Bhavesh B.Chung, Kookchae Gil, Myeng G.Burungale, Vishal Park, Chan Jin Kim, Jin H.Patil, Pramod S. (2014). Effect of hydroxide anion generating agents on growth and properties of ZnO nanorod arrays. *Electrochimica Acta*, 386-393
- [13] Baek, S. C., Park, K.-W., Kil, D.-S., Jang, Y., Park, J., Lee, K.-J., & Park, B.-G. (2018). Complementary logic operation based on electric-field controlled spin–orbit torques. *Nature Electronics*, 1(7), 398–403.
- [14] Barry, R.G., Chorley, R.J. Atmosfera, Temp e Clima.2013, 9rd edition, Porto Alegre,RS, Bookman, 40-41.
- [15] Wang, B., Muratore, C., Voevodin, A. a, & Haque, M. (2014). Photo-sensitivity of large area physical vapor deposited mono and bilayer MoS₂. *Nano Convergence*, 1(August 2014), 22.
- [16] Ashby, M., Davies, T., & Gorsse, S. (2015). The CES EduPack DB for Bulk Functional Materials. *Granta*, (September), 1–46.
- [17] Sociedade Brasileira de Física. Disponível em: <<http://www.sbfisica.org.br/v1>>. Data de acesso: 28 jul 2018.
- [18] Tavares, M. A. B., Da Silva, M. J., Peres, M. L., De Castro, S., Soares, D. A. W., Okazaki, A. K., ... Abramof, E. (2017). Investigation of negative photoconductivity in p -type Pb_{1-x}Sn_xTe film. *Applied Physics Letters*, 110(4).
- [19] Morrison, S. R. (1987). Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators*, 12(4), 425–440.
- [20] Minitab. Disponível em: <<https://support.minitab.com/pt-br>>. Data de Acesso: 01 aug 2018.
- [21] Portal Action. Disponível em: <<http://www.portalaction.com.br/anova/11-modelo-0>>. Data de Acesso: 12 aug 2018.
- [22] Nunes, C. A.; Freitas, M. P.; Pinheiro, A. C. M.; Bastos, S. C. Chemoface: A Novel Free User-Friendly Interface for Chemometrics. *J. Braz. Chem. Soc.* 2012, 23 (11), 2003–2010.