

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DISSERTAÇÃO



EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO EM AMBIENTE DE VÁCUO SOBRE AS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE ZNO
DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DC

KARLA JAHAIRA PAZ CORRALES

BRASÍLIA - DF

MAIO DE 2022

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

DISSERTAÇÃO

EFEITOS DE TRATAMENTO TÉRMICO EM AMBIENTE DE VÁCUO SOBRE AS
PROPRIEDADES ESTRUTURAIS, ÓPTICAS E ELÉTRICAS DE FILMES DE ZNO
DEPOSITADOS POR PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DC

AUTOR:

KARLA JAHAIRA PAZ CORRALES

ORIENTADOR:

DR. JOSÉ ANTONIO HUAMANÍ COAQUIRA

CO-ORIENTADOR:

DR. FERMÍN FIDEL HERRERA ARAGÓN

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA AO PROGRAMA DE PÓS-
GRADUAÇÃO EM FÍSICA DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

LABORATÓRIO DE SÍNTESE DE NANOMATERIAIS E CARACTERIZAÇÃO
MAGNÉTICA-LSNCM

INSTITUTO DE FÍSICA

BRASÍLIA - D.F.

MAIO DE 2022

“We are very very small. But we are profoundly capable of very very big things.”

Stephen Hawking

Dedico todo meu esforço aos meus pais Carlos Paz e Melina Corrales que sempre me apoiam em meus objetivos e sonhos. Aos meus avós Julio e Gricelda, pela sabedoria. Aos meus tios Danny e Ana, que me ajudam a crescer como pessoa. A todos os meus primos Brisa, Leonardo, Gema e Maria Gracia, porque tornam a minha vida mais alegre.

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer principalmente ao meu orientador Dr. José A. Huamaní Coaquira por compartilhar seu conhecimento comigo ao longo do meu mestrado e por me ajudar a entender e analisar meus resultados.

Ao Professor David Pacheco Salazar, por me permitir utilizar o laboratório de filmes finos da Universidad Nacional de San Agustín-UNSA para o crescimento e tratamento térmico dos filmes de ZnO utilizados neste trabalho.

Agradeço também ao Dr. Fermín F. Herrera Aragón, Dr. Leonardo Villegas por compartilhar seus conhecimentos durante o projeto e porque me mostrarem o caminho da pesquisa.

Ao Professor Sebastião W. da Silva e Professor Jorlandio Francisco Felix pelas caracterizações ópticas e de microscopia de força atômica (MFA) realizadas no Instituto de Física da UnB. Ao Instituto de Geologia na UnB pôr as medições de difração de raios X. Ao Instituto de Ciências Biológicas da UnB pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Mais uma vez agradeço ao Professor José A. Huamaní Coaquira pelas medidas sensoriais e medidas de caracterização elétrica realizadas no Laboratório de síntese de nanomateriais e caracterização magnética-LSNCM.

Um agradecimento especial aos meus colegas de trabalho do laboratório do Instituto de Física da UnB: Carlos Vilca, Emanuel Ferreira, Jessica Acosta, João Carvalho, Marly Montero e Jerry Atoche, por todo o apoio. Aos meus colegas do Laboratório de Filmes Finos da Escola de Física da UNSA: Apuniano Baldarrago, Anthony Carlos, Carmen Mamani, Paulo Silva, Maria Solis e todo o grupo, por me acompanharem durante as longas jornadas de trabalho.

Á CAPES e a UNB, por me dar a oportunidade de desenvolver meus estudos.

Agradeço a minha família. Ao meu avô Julio Corrales e minha tia Ana que sempre me acompanham em meus pensamentos. Aos meus pais Melina Corrales e Carlos Paz, que com muito esforço, me ajudam a realizar meus sonhos. Ao meu tio Danny e minha avó Gricelda Huaita que sempre me incentivam a continuar apesar das dificuldades. Ao meu primo Leonardo Tejada, que é minha força e minha razão de vida. Às minhas primas Brisa, Gema e Maria Gracia Corrales que estão sempre no meu coração.

RESUMO

Neste trabalho, foram depositados filmes de óxido de Zinco (ZnO) pela técnica de DC sputtering e posteriormente tratados termicamente em vácuo variando a temperatura desde 373 até 773 K. As propriedades estruturais, morfológicas, vibracionais, ópticas e elétricas dos filmes foram estudadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica, espectroscopia Raman, fotoluminescência e medidas elétricas. Os resultados indicaram que todos os filmes tem uma espessura de $\sim 2 \mu\text{m}$, crescendo preferencialmente orientados ao longo do eixo c, característica que permaneceu após o tratamento térmico. O filme como crescido mostrou um volume da célula unitária maior que o sistema bulk e tensões residuais. Estes resultados foram associados com a presença de uma alta concentração de defeitos estruturais e distorções. Tanto o volume da célula unitária como o estresse residual tenderam a diminuir com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Este efeito de relaxação foi associado com a remoção de defeitos estruturais, levando a uma melhora na cristalinidade e ao incremento do tamanho do cristalito. No entanto, para tratamentos térmicos em temperaturas acima de 573 K, determinou-se uma ligeira diminuição do tamanho do cristalito, o que sugere o reaparecimento de distorções na rede cristalina.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram que os modos vibracionais canônicos E_2^{High} , E_2^{Low} , $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ tendem a se deslocar para posições esperadas para o ZnO bulk com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Outros picos não canônicos nas posições 274, ~ 510 , $\sim 643 \text{ cm}^{-1}$ foram observados para todas as amostras, que foram relacionados com a presença de defeitos estruturais. Medidas de UV-Vis mostraram que o gap de energia tende a aumentar com o aumento da temperatura de tratamento até 573 K. Esta tendência foi associada com o efeito de relaxação provocada pela remoção de defeitos estruturais e distorções na rede provocada por dito tratamento. Já o fechamento do gap determinado nos filmes tratados em temperaturas maiores que 573 K foi associado com a geração de vacâncias de oxigênio devido ao processo de desoxidação parcial de ZnO em altas temperaturas. Estes resultados são consistentes com o aumento da intensidade das emissões no verde determinado nos espectros de fotoluminescência para as amostras tratadas em temperaturas acima de 573K.

Por outro lado, a energia de ativação determinada de medidas de resistividade elétrica em função da temperatura dos filmes mostra uma diminuição progressiva com a temperatura de tratamento térmico. Isto foi associado com o aumento progressivo na concentração de defeitos doadores provocado pelo aumento da temperatura de tratamento térmico até 573K. Já os tratamentos térmicos em temperaturas maiores provocam um ligeiro aumento da energia de ativação, o que sugere o surgimento de níveis doadores mais profundos no gap de energia. Estes

resultados são consistentes com a tendência a diminuir mostrada pela resistividade até atingir um valor mínimo em 573 K, o que foi associado com a remoção de defeitos geradores de carga tipo p. O evidente incremento da resistividade nas amostras tratadas em temperaturas maiores que 573K foi associado com um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio que ocupam níveis mais profundos dentro do gap como V_O^0 , que dificultam a condutividade.

Os testes de resposta sensorial dos filmes a gás metano indicaram que a sensibilidade diminui nos filmes que contem grãos de tamanho maiores.

Palavras chave: Filmes de ZnO, tratamento térmico em vácuo, remoção de defeitos intrínsecos, vacâncias de oxigênio, sensor de gás CH₄.

ABSTRACT

In this work, ZnO films were deposited by the DC sputtering technique and subsequently the films were annealed in vacuum at different temperatures from 373 to 773 K. The structural, morphological, vibrational, optical and electrical properties of the films were studied by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, Raman spectroscopy, photoluminescence and electrical measurements. The results indicate that all films have a thickness of $\sim 2 \mu\text{m}$ and form in the Wurtzite structure. The results indicate that the films have a preferential orientation along the c axis, which remains after the annealing. The as-grown film shows a larger unit cell volume than the bulk system and residual strain. Those features were associated with the presence of a high concentration of structural defects and distortions. Both unit cell volume and the residual strain tend to decrease with increasing the annealing temperature. This relaxation effect was associated with the removal of structural defects by increasing the annealing temperature, leading to the crystallinity improvement and crystallite size growth. However, for annealing temperatures above 573 K, a slight decrease in the crystallite size was determined, which suggests the reappearance of distortions in the crystal lattice.

The results obtained by Raman spectroscopy showed that the canonical vibrational modes E_2^{High} , E_2^{Low} , $A_1(\text{LO})$ and $E_1(\text{LO})$ tend to shift to the expected positions for the ZnO bulk with increasing the annealing temperature. Other non-canonical peaks at positions 274, ~ 510 , $\sim 643 \text{ cm}^{-1}$ were observed for all samples, which were related to the presence of structural defects. UV-Vis measurements showed that the energy gap tends to increase with increasing annealing temperature up to 573 K. This trend was associated with the relaxation effect caused by the removal of structural defects and lattice distortions caused by the annealing. On the other hand, the gap closure determined in the films treated at temperatures higher than 573 K was associated with the generation of oxygen vacancies due to the partial deoxidation process of ZnO at high temperatures. These results are consistent with the increase in the intensity of the green emissions determined in the photoluminescence spectra for samples treated at temperatures above 573 K.

On the other hand, the activation energy determined from electrical resistivity measurements as a function of the annealing temperature shows a progressive decrease with the annealing temperature. This was associated with a progressive increase in the concentration of donor defects caused by increasing the annealing temperature up to 573K. However, annealing at higher temperatures cause a slight increase in the activation energy, which suggests the arising of deeper donor levels in the gap. These results are consistent with the decreasing trend shown by the resistivity until reaching a minimum value at 573 K, which was associated with the removal of p-type charge generating defects. The increase trend of the resistivity in samples treated at

temperatures higher than 573K was associated with an increase in the concentration of oxygen vacancies occupying deeper levels within the gap such as V_{O}^0 , which hinder the conductivity.

Sensor response tests of the films to methane gas indicated that sensitivity decreases in films containing larger grains and no clear dependence on the films surface roughness was determined.

Keywords: ZnO films, thermal annealing in vacuum, removal of intrinsic defects, oxygen vacancies, CH₄ gas sensor.

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| CAPÍTULO 1..... | 1 |
| INTRODUÇÃO E OBJETIVOS..... | 1 |
| 1.1 INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 OBJETIVO GERAL | 3 |
| 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 4 |
| CAPÍTULO 2..... | 5 |
| REVISÃO DA LITERATURA | 5 |
| 2.1 ESTRUTURA CRISTALINA | 5 |
| 2.1.1 A fase hexagonal compacta tipo Wurtzita | 6 |
| 2.1.2 Modos vibracionais da estrutura de ZnO | 7 |
| 2.2 DEFEITOS INTRÍNSECOS EM ZnO..... | 9 |
| 2.2.1 Vacâncias de oxigênio (<i>VO</i>)..... | 12 |
| 2.2.2 Vacâncias de zinco (<i>VZn</i>)..... | 15 |
| 2.2.3 Zinco Intersticial (<i>Zni</i>)..... | 17 |
| 2.2.4 Oxigênio Intersticial (<i>Oi</i>)..... | 18 |
| 2.2.5 Antissítio de Zinco (<i>ZnO</i>) e Antissítio de Oxigênio (<i>OZn</i>)..... | 19 |
| 2.2.6 Estimativa das temperaturas de remoção dos defeitos em ZnO | 20 |
| 2.3 PROPRIEDADES ÓTICAS DO ZnO | 22 |
| 2.3.1 Espectroscopia no ultravioleta - visível (UV-Vis) | 22 |
| 2.3.2 O método de Tauc | 24 |
| 2.3.3 A energia de Urbach | 24 |
| 2.3.4 Propriedades luminescentes | 25 |
| 2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ZnO..... | 27 |
| 2.4.1 Energia de ativação | 28 |
| 2.5 O ZnO COMO SENSOR DE GÁS METANO (CH ₄) | 29 |
| 2.6 MECANISMO DE DETECÇÃO DE GÁS METANO (CH ₄)..... | 30 |
| CAPÍTULO 3..... | 32 |

| | |
|--|-----------|
| PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS | 32 |
| 3.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DC (DC SPUTTERING)..... | 32 |
| 3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE ZnO | 32 |
| 3.2.1 Preparação dos substratos | 32 |
| 3.2.2 Crescimento dos filmes de óxido de zinco | 33 |
| 3.2.3 Tratamento térmico em vácuo | 37 |
| 3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnO | 38 |
| 3.3.1 Caracterização por Raios X..... | 38 |
| 3.3.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) 40 | 40 |
| 3.3.3 Caracterização morfológica por Microscopia de Força Atômica (MFA) | 41 |
| 2.6.1 Caracterização por Espectroscopia no ultravioleta - visível (UV-Vis) | 42 |
| 3.3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman | 42 |
| 3.3.5 Caracterização por fotoluminescência | 43 |
| 3.3.6 Caracterização Elétrica | 43 |
| 3.4 MEDIDAS DE SENSIBILIDADE A METANO (CH₄) | 44 |
| CAPÍTULO 4..... | 46 |
| RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO..... | 46 |
| 4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X .. | 46 |
| 4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA | 52 |
| 4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN | 55 |
| 4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis..... | 61 |
| 4.5 CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)..... | 64 |
| 4.6 MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA..... | 68 |
| 4.7 TESTES DE SENSIBILIDADE DOS FILMES DE ZnO A GÁS METANO (CH₄) 72 | 72 |
| CONCLUSÕES | 75 |
| REFERÊNCIAS | 78 |

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

| | |
|---|----|
| Figura 1: Representação esquemática das 3 estruturas cristalinas do óxido de zinco (a) Rock Salt, (b) Zinc blende e (c) Wurtzite (HENINI, 2012). | 5 |
| Figura 2: Representação esquemática da estrutura hexagonal compacta tipo Wurtzita do óxido de zinco (HENINI, 2012). | 6 |
| Figura 3: Orientações comuns na fase hexagonal Wurtzita e as direções do cristal mostradas como projeções no plano basal (0001). A direção [0001] é em direção perpendicular ao plano da figura. O painel direito é a representação tridimensional da célula unitária hexagonal (HENINI, 2012). | 7 |
| Figura 4: Modos vibracionais da estrutura hexagonal Wurtzita ZnO (JAIMES, RINCÓN e PEÑA-PEDRAZA, 2018). | 8 |
| Figura 5: Energias de formação em função da posição do nível de Fermi para defeitos nativos em ZnO. Os resultados para condições ricas em Zn e ricas em O são mostrados. O zero do nível de Fermi corresponde ao máximo da banda de valência. Apenas segmentos correspondentes aos estados de carga de energia mais baixa são mostrados. A inclinação desses segmentos indica o estado da carga. Os desvios nas curvas indicam transições entre diferentes estados de carga, (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 10 |
| Figura 6: Níveis de transição termodinâmica dos defeitos em ZnO. Esses valores foram corrigidos com base nos cálculos LDA e LDA + U (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 12 |
| Figura 7: Representação das relaxações atômicas locais em torno de uma vacância de oxigênio nos estados de carga 0, 1+ e 2+, (as bolas e bastões representam os átomos e ligações, respectivamente). A posição do estado α_1 também é mostrada para a configuração de equilíbrio de cada estado de carga (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2005). | 12 |
| Figura 8: (a) Estrutura hexagonal Wurtzita ideal. (b) Vacância de oxigênio neutra representada por $VO \times$. (c) Vacância de oxigênio com carga 2+, representada por $VO \bullet\bullet$ (ERHART, KLEIN e ALBE, 2005). | 13 |
| Figura 9: (a) Caminho de migração para vacâncias de oxigênio. Caminhos onde um átomo de oxigênio de um plano basal adjacente ou do mesmo plano basal se move para a vacância são mostrados (b) Energia calculada ao longo do caminho de migração para o estado de carga neutra de V_O. (c) Energia calculada ao longo do caminho de migração para o estado de carga 2+ de V_O (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 13 |

| | |
|--|----|
| Figura 10: Caminhos de difusão acessíveis das vacâncias de oxigênio na rede Wurtzita por meio de saltos para o primeiro ou segundo sítios de oxigênio mais próximos. Projeções ao longo de [0001] (figura superior) e [1120] (figura abaixo) (ERHART e ALBE, 2006). | 15 |
| Figura 11 : (a) Representação atômica da vacância de zinco V_{Zn2} – na estrutura hexagonal Wurtzita. (b) Caminhos de migração de V_{Zn} . (c) Barreira de energia de migração calculada para o caminho onde um átomo de zinco de um plano basal adjacente migra para a posição da vacância (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 16 |
| Figura 12: Representação geométrica local do zinco intersticial com carga $2+$ (Zn^{2+}) num sítio estável octaédrico. (a) Vista lateral paralela ao eixo c. (b) Vista superior perpendicular ao eixo c (ao longo da direção [0001]) (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 17 |
| Figura 13: Representação geométrica local do oxigênio intersticial dividido eletricamente inativo (a) na configuração mais estável ($Oi0(split)$) e (b) em uma configuração metaestável ($Oi0split^*$). (c) Geometria local do oxigênio intersticial eletricamente ativo no sítio octaédrico ($Oi2 - (oct)$) (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 19 |
| Figura 14: Representação geometria local do antissítio de oxigênio OZn no estado de carga $2-$, mostrando um grande deslocamento do centro do sítio substitucional (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 20 |
| Figura 15: Espectros de refletância difusa de ZnO não tratado e tratado em H_2O_2. Nas figuras inseridas mostra-se a mudança de cor de branco (amostra não tratada) para marfim (amostra tratada). Reproduzido da Ref. (KIM, CHOI e YONG, 2015). | 23 |
| Figura 16: (a) Nível de energia relacionado com vacâncias de oxigênio em concentração baixa (b) banda relacionada com vacâncias de oxigênio em uma concentração alta. CB, banda de condução; VB, banda de valência; $VO \bullet\bullet$, vacâncias de oxigênio. Reproduzido da Ref. (PENG, 2014). | 23 |
| Figura 17: Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de filme fino de ZnO depositado por DC sputtering. Reproduzido da Ref. (ZAABOUB, 2021). | 25 |
| Figura 18: Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente dos filmes de ZnO crescidos sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente em vácuo e oxigênio. Reproduzida da Ref. (XIE, 2017). | 27 |
| Figura 19: Curva da condutividade elétrica de filmes finos de ZnO e energia de ativação vs. temperatura de tratamento térmico em ar. Reproduzido da Ref. (BOUHSSIRA, 2006). | 28 |
| Figura 20: Mecanismo sensorial do filme de ZnO ao gás metano (PAZ-CORRALES, 2021). | 31 |
| Figura 21: Uma representação esquemática que mostra a técnica de pulverização catódica padrão. Ref. (ZAFAR, 2019). | 32 |
| Figura 22: Substratos de vidro previamente limpos e afixados sobre a superfície do eletrodo. | 33 |

| | |
|---|-----------|
| Figura 23: Montagem dos eletrodos na câmara de vácuo para a deposição..... | 33 |
| Figura 24: Sistema de deposição usada para crescer os filmes de ZnO. | 34 |
| Figura 25: Eletrodos da câmara de vácuo..... | 34 |
| Figura 26: Representação da câmara de vácuo com fluxo de argônio | 35 |
| Figura 27: Diferença de potencial e campo elétrico entre os eletrodos. | 35 |
| Figura 28 : Átomos de argônio ionizados na câmara de vácuo para deposição. | 35 |
| Figura 29: Representação do processo de deposição de óxido de zinco na câmara de vácuo. | 36 |
| Figura 30: Crescimento de filmes de ZnO. | 36 |
| Figura 31: Tubo de quartzo com fio de nicromo enrolado ao longo do comprimento usado para realizar os tratamentos térmicos..... | 37 |
| Figura 32: Montagem para tratamento térmico em vácuo. | 37 |
| Figura 33: Tratamento térmico do filme de ZnO na temperatura de 773 K..... | 38 |
| Figura 34: Difratorômetro comercial Ultima IV, Rigaku. (RIGAKU, 2021)..... | 39 |
| Figura 35: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 7001 - F, no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB..... | 41 |
| Figura 36: Microscópio de força atômica, Nanosurf, modelo Flex AFM..... | 41 |
| Figura 37: Espectrômetro comercial Shimadzu, Modelo UV-2600. | 42 |
| Figura 38: Espectrômetro Raman, LabRam HR Evolution do NFA. | 43 |
| Figura 39: Estação de medidas elétricas resfriado com nitrogênio líquido | 44 |
| Figura 40: Estação de medidas de sensibilidade usada para os testes de gás metano (PAZ-CORRALES, 2021)..... | 45 |
| Figura 41: (a) Padrões de difração de raios-X dos filmes de ZnO como crescido (300 K) e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo. (b) Deslocamento do pico (002) com o aumento da temperatura..... | 46 |
| Figura 42: Refinamento Rietveld de filmes de ZnO como crescido (300K) e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773K, em vácuo. | 48 |
| Figura 43: Refinamento de Rietveld dos padrões de raios X dos filmes de ZnO tratados termicamente a 373 e 773K, em vácuo. | 49 |
| Figura 44: (a) Tamanho do cristalito, (b) volume da célula unitária, (c) estresse e (d) parâmetro c/a dos filmes de ZnO como crescido (300 K) e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo..... | 50 |
| Figura 45: Imagens MEV da superfície dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773K, em vácuo. | 52 |
| Figura 46: Imagens MEV da seção transversal dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo. | 53 |

| | |
|--|----|
| Figura 47: Imagens obtidas por MFA da superfície dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo. | 54 |
| Figura 48: Espectros Raman dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo. | 55 |
| Figura 49: Ajuste dos espectros Raman com picos gaussianos dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo. | 57 |
| Figura 50: Largura a meia altura (FWHM) do modo <i>E2High</i> de ZnO em função da temperatura de tratamento, em vácuo. | 58 |
| Figura 51: (a) Posições dos modos vibracionais dos filmes finos de ZnO em função da temperatura de tratamento em vácuo. (b) Variação da intensidade relativa dos modos (D_1 , D_2 , D_3) atribuídos a defeitos. | 59 |
| Figura 52: (a) Absorbância em função do comprimento de onda dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773K em vácuo. Na figura inserida se mostra a transmitância vs. o comprimento de onda. (b) Gráfico de Tauc usado para encontrar o gap de energia óptico dos filmes de ZnO. | 61 |
| Figura 53: (a) Gap de energia óptico e (b) Energia de Urbach em função da temperatura de tratamento térmico, em vácuo. | 62 |
| Figura 54: Espectro PL do filme de ZnO como crescido e do substrato sem filme. | 64 |
| Figura 55: Espectros PL obtidos à temperatura ambiente para as amostras de ZnO como crescida e tratadas termicamente, em vácuo, nas temperaturas indicadas. | 65 |
| Figura 56: Ajuste do espectro PL obtido à temperatura ambiente da amostra de ZnO tratada em 773K. | 66 |
| Figura 57: Razão da <i>Área espectral EVerde</i> / (<i>ELaranja</i> + <i>EVermelha</i>) dos filmes de ZnO. | 67 |
| Figura 58: Resistividade em função da temperatura dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente, em vácuo. | 68 |
| Figura 59: Gráfico da condutividade relativa ($\ln(\sigma/\sigma_0)$) em função do inverso da temperatura (T) mostrando os ajustes com a relação de Arrhenius dos ZnO como crescido e tratados, em vácuo, nas temperaturas indicadas. | 69 |
| Figura 60: (a) Energia de ativação (E_a) e (b) resistividade em função da temperatura de tratamento térmico, em vácuo, dos filmes de ZnO. | 69 |
| Figura 61: Medidas de sensibilidade ao gás metano na temperatura de operação (T_O) de 323 K do filme de ZnO (a) tratado a 373 K e (b) tratado a 773 K, em vácuo. | 72 |
| Figura 62: Sensibilidade determinada na temperatura de operação (T_O) de 323 K e tamanho médio do grão, em função da temperatura de tratamento dos filmes de ZnO. | 74 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|---|----|
| Tabela 1: Frequências e simetrias dos modos de primeira e segunda ordem observados no espectro Raman à temperatura ambiente de ZnO e suas atribuições. Os parênteses indicam simetrias que, embora estejam presentes no espectro, exibem uma intensidade muito menor do que a dominante. Tabela retirada de (CUSCÓ, 2007). | 9 |
| Tabela 2: Energias de formação dos defeitos pontuais nativos de ZnO calculadas em $EF = 0$ sob a condição rica em zinco. Valores de energia na LDA, LDA + U e os valores corrigidos são também listados. A ocupação n dos estados de defeito no gap, também é fornecida. Todas as energias são dadas em eV. Tabela reproduzida da Ref. (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 11 |
| Tabela 3: Temperatura de tratamento térmico (<i>Tanneal</i>) estimadas para vacâncias e defeitos intersticiais em ZnO tendo como base a teoria do estado de transição (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). | 21 |
| Tabela 4: Parâmetros da rede a e c, volume da célula unitária, tamanho do cristalito $\langle D \rangle$, estresse residual $\langle \varepsilon \rangle$, c/a, FWHM e posição 2θ do pico (002). | 49 |
| Tabela 5: Espessura determinada das imagens MEV, rugosidade e tamanho médio do grão determinada por MFA dos filmes de ZnO. | 53 |
| Tabela 6: Primeira medição de sensibilidade realizada em filmes de ZnO tratados em vácuo. | 73 |
| Tabela 7: Segunda medição de sensibilidade realizada em filmes de ZnO tratados em vácuo. | 73 |

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

1.1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) tem sido estudado desde a década de 1930 (BUNN, 1935) e é de grande interesse na comunidade científica devido às suas propriedades físicas e químicas. Sua alta condutividade, transparência no visível e gap de energia largo de 3,3 eV (SHARMA, 2020) faz deste material interessante para diversas aplicações. Dentre elas podemos destacar células solares (ZANG, 2018), diodos emissores de luz (RAHMAN, 2019), fósforos (PATHAK, SWART e KROON, 2018), detectores ultravioleta (GU, ZHU e YANG, 2019), fotocatalise (LIU, 2019), onda acústica de superfície à base de óxido (OGURA, 2018), sensores piezoelétricos (LE, AHMADIPOUR e PUNG, 2020), sensor de gás (KANG, 2021), biossensores (BEITOLLAHI, 2020), transistores de filme fino (TFT *Thin Film Transistors*) (VYAS, 2018), varistores (MENG, 2018) e atividade antibacteriana (ABEBE, 2020). Comumente, o ZnO é muito comparado ao nitreto de galio (GaN) devido ao gap de energia similar; assim como é também comparado ao óxido de índio-estanho (ITO) devido à sua transparência e suas propriedades elétricas (NAGAR e CHAKRABARTI, 2018). Ao longo do tempo, o ZnO tem sido um forte concorrente para ambos materiais. Além disso, o ZnO tem baixa toxicidade e é relativamente mais barato em comparação com outros materiais, como as terras raras.

Chang et al. mostraram que filmes finos de ZnO altamente orientados no plano (002) e de granulação colunar podem ser aplicados em memórias não voláteis (CHANG, 2008). O ZnO tem aplicação na spintrônica, principalmente quando é dopado com metais de transição, formando semicondutores magnéticos diluídos (DMS *Dilute Magnetic Semiconductors*) (SHARMA, 2020). Além disso, o óxido de zinco também é utilizado para melhorar o desempenho das baterias de íons de lítio, onde a presença de vacâncias de oxigênio influencia o transporte de íons de lítio (GURYLEV e PERNG, 2021).

Pesquisas em andamento mostram que sensores de gás a base de ZnO apresentam excelente resposta de detecção, boa seletividade, fácil fabricação, baixo custo, boa estabilidade térmica e química e não toxicidade (BHATI, HOJAMBERDIEV e KUMAR, 2020), (ZHU, 2017). No entanto, existem alguns fatores importantes a serem considerados. A área superficial específica é o principal fator na determinação da boa resposta de um material sensível ao gás. Aumentar a área superficial específica do material é vantajoso para aumentar a quantidade de gás adsorvido, melhorando assim a sensibilidade. (KANG, 2021). Também Xu et al. relataram que a

sensibilidade pode ser melhor dependendo da orientação preferencial do material. ZnO com morfologia tipo folha com a face exposta dominante (0001) apresenta melhor sensibilidade do que (1010). Isso porque a orientação (0001) favorece alguns defeitos como vacâncias de oxigênio, o que facilita a adsorção do gás na superfície e melhora a detecção do gás (XU, 2017).

Em quanto à síntese, o ZnO pode ser depositado como filme fino usando diferentes métodos. Segundo a literatura foram depositados filmes de ZnO por DC sputtering sobre substrato de vidro soda-lime (TERÁN, 2021), RF magnetron sputtering sobre substrato de vidro (GONÇALVES, 2018), deposição de laser pulsado sobre substrato de quartzo (KUMAR, 2019), sol-gel spin coating sobre substrato de vidro (PATIL, NIMBALKAR e PATIL, 2018), deposição de vapor químico assistido por aerossol sobre substratos de silício e alumina (SÁNCHEZ-MARTÍN, 2021), epitaxia por feixe molecular (molecular beam epitaxy) sobre substrato de Si (100) (DARMA, 2019), deposição por camada atômica (atomic layer deposition) sobre substratos de Si/SiO₂ (PAL, 2017).

O ZnO é um semicondutor do grupo II-VI, de tipo n devido a defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio (NAGAR e CHAKRABARTI, 2018). Os defeitos nativos mais comuns em ZnO são vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e zinco em antissítios, os que atuam como defeitos doadores. Por outro lado, também existem defeitos como vacâncias de zinco, oxigênio intersticial e oxigênio em antissítios que atuam como defeitos aceitadores (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). Com o objetivo de melhorar as suas propriedades e favorecer alguns tipos de defeitos intrínsecos, o ZnO tem sido tratado termicamente variando a temperatura de tratamento e em atmosfera controlada como no ar, argônio, nitrogênio, oxigênio e vácuo (HSIEH, 2008) - (WEI, 2007) - (WEI, 2007) - (MURKUTE, 2019). Sabe-se que, o tratamento em uma atmosfera de vácuo leva a uma superfície deficiente em oxigênio (MURKUTE, 2019) e pode favorecer defeitos como vacâncias de oxigênio e zinco intersticiais (WEI, 2007).

A presença desses defeitos modifica a estrutura e pode melhorar as características desse material. A manipulação controlada dos defeitos nativos com a temperatura ou com a atmosfera de tratamento pode alterar seu comportamento e propriedades para aplicações futuras. Defeitos podem alterar a faixa de energia de absorção, aumentar a concentração e a mobilidade dos portadores de carga e até mesmo introduzir propriedades magnéticas. Por esta razão, a engenharia de defeitos de ZnO tem grande potencial para aplicação em dispositivos (GURYLEV e PERNG, 2021).

A pesar do intenso estudo, as propriedades do ZnO como semicondutor intrínseco continuam sendo estudadas até o dia de hoje, pois a real origem de algumas propriedades, como a resistividade, continua sendo um assunto aberto. Jazmati et al. relataram recentemente uma resistividade de $10^{-4} \Omega \text{ cm}$ em filmes de ZnO depositados por RF magnetron sputtering em

substratos de silício e vidro (JAZMATI, 2019). Esta alta condutividade pode ser favorecida por alguns tipos de defeitos intrínsecos, o que torna o ZnO um forte concorrente para outros semicondutores que apresentam uma boa condutividade.

Janotti et al. estudaram teoricamente em detalhe os defeitos nativos de ZnO. Eles relataram os efeitos dos defeitos nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas. Em especial, os autores determinaram a temperatura na qual cada tipo de defeitos intrínsecos é afetado. Determinaram também a barreira de energia de migração de cada um dos defeitos mais favoráveis na estrutura do ZnO sob condições que podem simular condições experimentais, como um ambiente rico em Zn ou deficiente em oxigênio (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Essa migração de defeitos na estrutura, que depende da temperatura de tratamento térmico, pode levar à sua recombinação com outros defeitos, seu desaparecimento ou aniquilação, e até mesmo difundirem-se para fora da rede cristalina. Defeitos como o zinco intersticial têm uma baixa barreira de migração (0,57 eV), o que significa que esse defeito é móvel a temperaturas > 219 K. Defeitos como vacâncias de oxigênio têm uma alta barreira de energia de migração e são móveis apenas em altas temperaturas (> 655 K). A barreira de energia de migração depende também do estado de carga do defeito (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Essas informações podem ajudar a explicar o comportamento do ZnO como semicondutor em diferentes temperaturas de tratamento térmico, já que a eliminação de defeitos na sub-rede de zinco espera-se que aconteça em temperaturas abaixo de 539 K e para a sub-rede de oxigênio, em temperaturas abaixo de 909 K (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Esse controle de defeitos via tratamentos térmicos pode explicar as mudanças observadas nas propriedades estruturais, ópticas e elétricas de filmes de ZnO tratados em uma atmosfera deficiente de oxigênio, que pode ser simulada por um tratamento térmico em alto vácuo.

1.1 OBJETIVO GERAL

Estudar as propriedades estruturais, morfológicas, ópticas, vibracionais, elétricas e sensoriais de filmes de óxido de zinco depositados pelo método de pulverização catódica DC (DC Sputtering) sobre substratos de vidro e submetidos a tratamento térmico em ambiente de alto vácuo com o objetivo de aprimorar as suas propriedades para aplicações como sensor de gases.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Depositar filmes finos de ZnO por pulverização catódica sobre substratos de vidro.
- Realizar tratamento térmico em ambiente de vácuo dos filmes em diferentes temperaturas.
- Caracterizar as propriedades estruturais dos filmes finos por difração de raios-X.
- Caracterizar as propriedades morfológicas por Microscopia Electrónica de Varredura (MEV) e Microscopia de Força Atômica (MFA).
- Determinar as propriedades ópticas dos filmes de ZnO por espectroscopia UV-vis e fotoluminescência (PL).
- Caracterizar as propriedades vibracionais usando espectroscopia Raman.
- Determinar as propriedades elétricas dos filmes finos de ZnO variando a temperatura.
- Realizar testes sensoriais com a presença de gás metano e oxigênio.

CAPÍTULO 2

REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ESTRUTURA CRISTALINA

O ZnO pode cristalizar em três fases diferentes: *Rock salt* (grupo espacial $Fm\bar{3}m$) (GOYAL e STEVANOVIĆ, 2018), *Zinc blende* (grupo espacial $F\bar{4}3m$) (ROSALES-CÓRDOVA, CASTAÑEDA-GUZMÁN e SANCHEZ-AKÉ, 2018) e *Wurtzite* (grupo espacial $P6_3mc$). Para comparação, as três fases são representadas na Figura 1.

A estrutura hexagonal compacto tipo Wurtzita é a fase cristalina termodinamicamente mais estável do ZnO (NOWAK, 2020), então é mais comum encontrar estudos de filmes com esta fase.

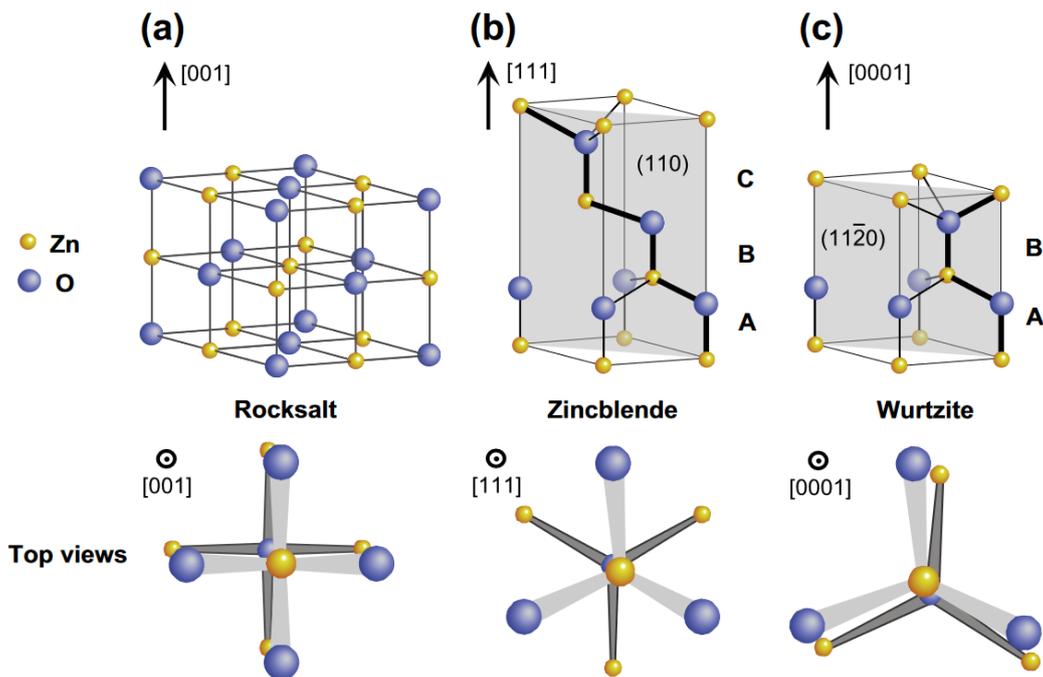


Figura 1: Representação esquemática das 3 estruturas cristalinas do óxido de zinco (a) Rock Salt, (b) Zinc blende e (c) Wurtzite (HENINI, 2012).

2.1.1 A fase hexagonal compacta tipo Wurtzita

Nesta fase cristalina, o ZnO apresenta uma configuração de ligação tetraédrica, onde cada ânion é rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa (HENINI, 2012). Ou seja, cada átomo de zinco é cercado por 4 átomos de oxigênio e cada átomo de oxigênio é cercado por 4 átomos de zinco.

A estrutura hexagonal Wurtzita de ZnO representada na Figura 2 possui 2 parâmetros de rede (a e c), a razão ideal dos parâmetros é $c/a=1,633$. O parâmetro interno u é definido como o comprimento da ligação paralela ao eixo c (comprimento da ligação ânion - cátion ou a distância do vizinho mais próximo) dividido pelo parâmetro de rede, c (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2008).

Os vetores cristalográficos da estrutura hexagonal Wurtzita são $\vec{a} = a(\frac{1}{2}, \frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$, $\vec{b} = a(\frac{1}{2}, -\frac{\sqrt{3}}{2}, 0)$ e $\vec{c} = a(0, 0, c/a)$.

Como foi mencionado, a razão ideal dos parâmetros de rede é de **1,633**. Porém, em um cristal de ZnO real, essa relação c/a é menor, pois o parâmetro de rede de um semiconductor pode ser afetado por concentração de elétrons livres, impurezas, defeitos pontuais, incompatibilidade de rede entre um substrato e uma camada, temperatura, etc. (LESZCZYNSKI, 1996).

Por este motivo, serão tomados como referência os parâmetros da rede do ZnO Bulk, $a = 3,25 \text{ \AA}$, $c = 5,207 \text{ \AA}$ e a relação $c/a = 1,602$ (MESKINE e MULHERAN, 2011).

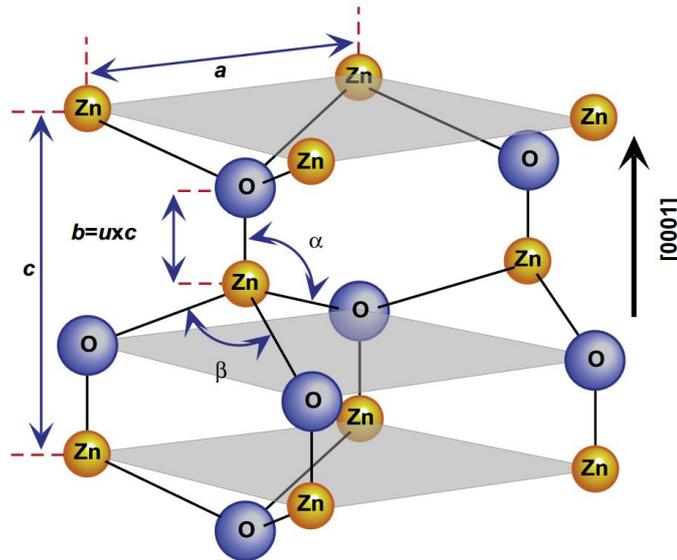


Figura 2: Representação esquemática da estrutura hexagonal compacta tipo Wurtzita do óxido de zinco (HENINI, 2012).

Como podemos ver na Figura 2, a estrutura hexagonal tipo Wurtzita é composta por planos de átomos de oxigênio e zinco intercalados ao longo do eixo c , no plano (002) (na notação hkl) ou na direção $[0001]$ (na notação $hkil$) (RAMADAN, 2015). Isso significa que existem 2 tipos de superfícies polares, uma composta por átomos de zinco e a outra composta por átomos de oxigênio.

A superfície polar pode ser carregada positivamente se for composta de íons de zinco (superfície $[\text{Zn}-(0001)]$), ou carregada negativamente se for composta de íons de oxigênio (superfície $[\text{O}-(000\bar{1})]$) (PUNG, 2008).

Existem três superfícies de maior importância: (0001) , (1120) e (1100) e estão representadas na Figura 3. A superfície polar correspondente ao plano (0001) é a mais comum das três. Esta superfície está relacionada aos crescimentos ao longo do eixo c comumente relatados na literatura (HENINI, 2012).

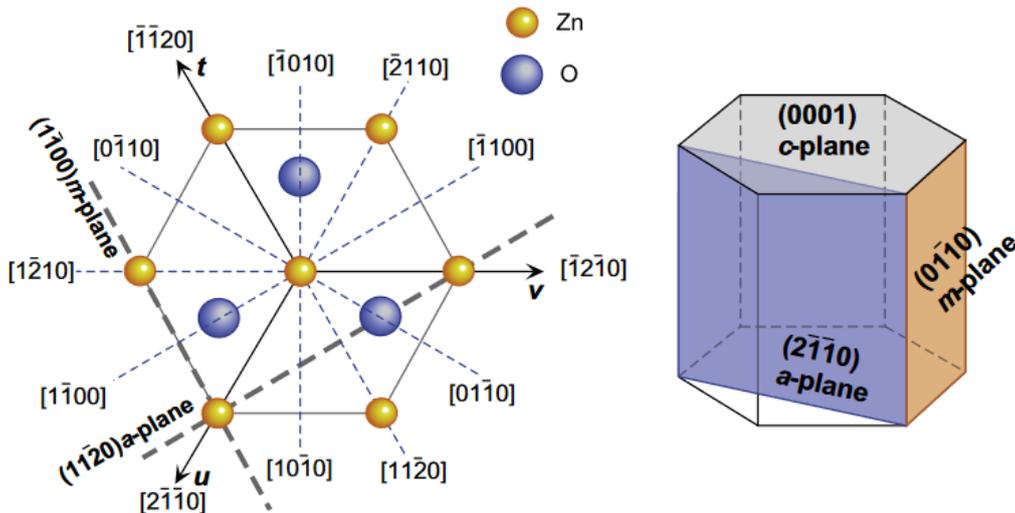


Figura 3: Orientações comuns na fase hexagonal Wurtzita e as direções do cristal mostradas como projeções no plano basal (0001) . A direção $[0001]$ é em direção perpendicular ao plano da figura. O painel direito é a representação tridimensional da célula unitária hexagonal (HENINI, 2012).

2.1.2 Modos vibracionais da estrutura de ZnO

O ZnO exibe uma estrutura hexagonal que pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ($P6_3mc$). A estrutura hexagonal compacta tipo Wurtzita de ZnO tem quatro átomos na célula unitária. Os fônons ópticos no ponto Γ da zona de Brillouin correspondem à representação irreduzível:

$$\Gamma = A_1 + E_1 + 2E_2 + 2B_1 \quad (1)$$

A Figura 4 mostra uma representação esquemática dos modos vibracionais da estrutura hexagonal do ZnO. Os modos polares A_1 e E_1 são divididos em fônons transversais ópticos (TO) e longitudinais ópticos (LO), ambos são modos ativos Raman e infravermelho. Os modos E_2 são não-polares e são apenas Raman ativos e os modos B_1 são modos silenciosos (MONTENEGRO, 2013).

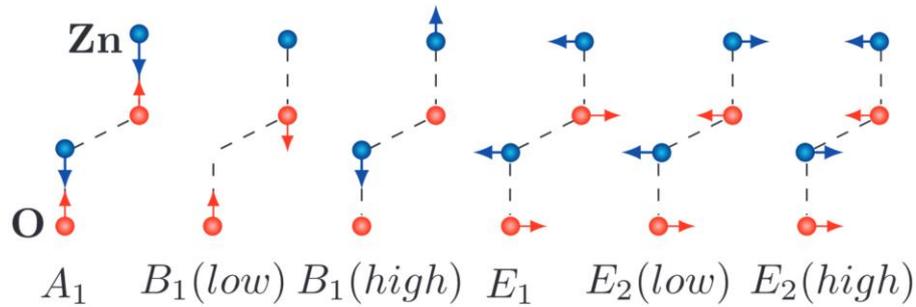


Figura 4: Modos vibracionais da estrutura hexagonal Wurtzita ZnO (JAIMES, RINCÓN e PEÑA-PEDRAZA, 2018).

Para as vibrações da rede, os modos A_1 e E_1 , contém átomos que se movem paralelos e perpendiculares ao eixo c , respectivamente. Por outro lado, os modos E_2 são devidos à vibração apenas da sub-rede de Zn (E_2^{Low}) ou da sub-rede de O (E_2^{High}) (KUMAR, 2012).

Na Tabela 1 listam-se os modos vibracionais possíveis da estrutura hexagonal Wurtzita do ZnO. Alguns outros picos referidos como modos anômalos nas posições $\sim 275, 510, 643 \text{ cm}^{-1}$ entre outros, foram relatados em espectros Raman de ZnO, os quais não correspondem a nenhum modo da estrutura hexagonal Wurtzita. Esses picos geralmente aparecem quando o ZnO é dopado por outros materiais como N, P, Fe, Ga, Sb, ou Al (PODDAR e MUKHERJEE, 2019).

Montenegro et al. relata o aparecimento desses picos em ZnO puro $\sim 275, \sim 510$ e $\sim 643 \text{ cm}^{-1}$. Como não existe dopante na estrutura, esses modos foram relacionados a defeitos intrínsecos de ZnO (MONTENEGRO, 2013).

Tabela 1: Frequências e simetrias dos modos de primeira e segunda ordem observados no espectro Raman à temperatura ambiente de ZnO e suas atribuições. Os parênteses indicam simetrias que, embora estejam presentes no espectro, exibem uma intensidade muito menor do que a dominante. Tabela retirada de (CUSCÓ, 2007).

| Frequency (cm ⁻¹) | | Symmetry | Process | Brillouin zone points/lines |
|-------------------------------|---------|-------------------|---|-----------------------------|
| Our data | Ref. 13 | | | |
| 99 | 101 | E_2 | E_2^{low} | Γ |
| 203 | 208 | $A_1, (E_2)$ | $2TA; 2E_2^{\text{low}}$ | $L, M, H; \Gamma$ |
| 284 | | A_1 | $B_1^{\text{high}} - B_1^{\text{low}}$ | Γ |
| 333 | 332 | $A_1, (E_2, E_1)$ | $E_2^{\text{high}} - E_2^{\text{low}}$ | Γ |
| 378 | 380 | A_1 | $A_1(\text{TO})$ | Γ |
| 410 | 408 | E_1 | $E_1(\text{TO})$ | Γ |
| 438 | 437 | E_2 | E_2^{high} | Γ |
| 483 | | A_1 | 2LA | $M-K$ |
| 536 | 541 | A_1 | $2B_1^{\text{low}}; 2LA$ | $\Gamma; L, M, H$ |
| 574 | 574 | A_1 | $A_1(\text{LO})$ | Γ |
| 590 | 584 | E_1 | $E_1(\text{LO})$ | Γ |
| 618 | | A_1 | TA+TO | H, M |
| 657 | | E_1, E_2 | TA+LO | L, H |
| 666 | | A_1 | TA+LO | M |
| 700 | | A_1 | LA+TO | M |
| 723 | | A_1 | LA+TO | $L-M$ |
| 745 | | A_1 | LA+TO | $L-M$ |
| 773 | | A_1 | LA+TO | M, K |
| 812 | | A_1 | LA+LO | L, M |
| 980 | 990 | A_1 | 2TO | $L-M-K-H$ |
| 1044 | | A_1 | TO+LO | A, H |
| 1072 | 1080 | A_1 | TO+LO | M, L |
| 1105 | | A_1 | 2LO | H, K |
| 1158 | 1160 | A_1 | $2A_1(\text{LO}), 2E_1(\text{LO}); 2LO$ | $\Gamma; A-L-M$ |

2.2 DEFEITOS INTRÍNSECOS EM ZnO

Existem vários tipos de defeitos intrínsecos ou nativos, como: vacância de oxigênio (V_O), vacância de zinco (V_{Zn}), zinco intersticial (Zn_i), oxigênio intersticial (O_i), zinco anti-sítio (Zn_o), oxigênio anti-sítio (O_{Zn}) e defeitos complexos (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009). Todos esses defeitos intrínsecos podem ser do tipo aceitador ou doador e podem contribuir para as propriedades estruturais, elétricas e ópticas dos filmes (KE, 2010).

Existem muitos relatos de que o ZnO é do tipo n, o que se deve principalmente a defeitos como Zn_i , V_O , Zn_o e defeitos superficiais relacionados a H (WU, 2019). Esses defeitos teriam o

papel de serem defeitos doadores. Enquanto que V_{Zn} , O_i e O_{Zn} cumpririam o papel de defeitos aceitadores (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Todos eles têm uma energia de formação, e alguns desses defeitos têm maior probabilidade do que outros de se formarem na estrutura, dependendo das condições de deposição ou preparação do cristal. Essa condição de deposição pode ser: rica em zinco (Zn-rich) ou rica em oxigênio (O-rich) e a formação de cada um desses defeitos é mais favorável, dependendo da condição de crescimento, ver Figura 5.

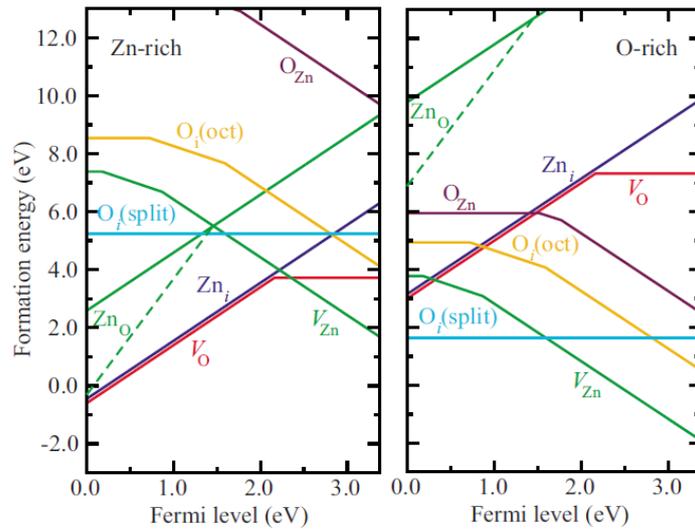


Figura 5: Energias de formação em função da posição do nível de Fermi para defeitos nativos em ZnO. Os resultados para condições ricas em Zn e ricas em O são mostrados. O zero do nível de Fermi corresponde ao máximo da banda de valência. Apenas segmentos correspondentes aos estados de carga de energia mais baixa são mostrados. A inclinação desses segmentos indica o estado da carga. Os desvios nas curvas indicam transições entre diferentes estados de carga, (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Janotti et al. obtiveram os valores da energia de formação (E_f) calculados para $E_F = 0$ (E_F Energia de Fermi) dos defeitos intrínsecos de ZnO em condições ricas em zinco, como pode ser visto na Tabela 2. A inspeção dos resultados, indica que essas medidas de fato concordam com as expectativas intuitivas sobre a natureza dos estados de defeito (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

A energia de formação (E_f) depende do estado de carga do defeito. Quanto mais baixa for a energia de formação do defeito, maior será a probabilidade de ele se formar na estrutura, ver Tabela 2.

Todos esses defeitos formam níveis que podem ser profundos ou rasos dentro do gap ou da banda proibida. A Figura 6 mostra uma representação esquemática dos níveis de transição dentro do gap de energia.

Tabela 2: Energias de formação dos defeitos pontuais nativos de ZnO calculadas em $E_F = 0$ sob a condição rica em zinco. Valores de energia na LDA, LDA + U e os valores corrigidos são também listados. A ocupação n dos estados de defeito no gap, também é fornecida. Todas as energias são dadas em eV. Tabela reproduzida da Ref. (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

| Defect | q | n | E_f^{LDA} | E_f^{LDA+U} | E_f^f | (CB/VB) (%) |
|---------------------|-----|-----|-------------|---------------|---------|-------------|
| V_O | 2+ | 0 | -0.37 | -0.60 | -0.60 | |
| | + | 1 | 0.64 | 0.81 | 1.91 | 62/38 |
| | 0 | 2 | 0.69 | 1.34 | 3.72 | |
| V_{Zn} | 0 | 4 | 5.94 | 6.39 | 7.38 | |
| | - | 5 | 6.02 | 6.49 | 7.55 | 13/87 |
| | 2- | 6 | 6.31 | 6.94 | 8.43 | |
| Zn_i | 2+ | 0 | -0.10 | -0.45 | -0.45 | |
| | + | 1 | 1.32 | 1.56 | 3.20 | 87/13 |
| | 0 | 2 | 2.76 | 3.62 | 6.95 | |
| $O_i(\text{oct})$ | 0 | 4 | 6.36 | 6.83 | 8.54 | |
| | - | 5 | 6.63 | 7.22 | 9.26 | 23/77 |
| | 2- | 6 | 7.49 | 8.28 | 10.86 | |
| $O_i(\text{split})$ | 2+ | 2 | 5.13 | 5.12 | 5.25 | |
| | + | 3 | 5.01 | 5.02 | 5.24 | 03/97 |
| | 0 | 4 | 4.93 | 4.97 | 5.24 | |
| Zn_O | 4+ | 0 | 0.14 | -0.31 | -0.31 | |
| | 3+ | 1 | 0.48 | 0.44 | 1.57 | 54/46 |
| | 2+ | 2 | 0.22 | 0.53 | 2.59 | |
| | + | 3 | 1.81 | 2.74 | 6.49 | 89/11 |
| | 0 | 4 | 3.43 | 4.98 | 10.47 | |
| O_{Zn} | 0 | 4 | 9.94 | 10.04 | 13.15 | |
| | - | 5 | 10.53 | 10.88 | 14.68 | 41/59 |
| | 2- | 6 | 11.08 | 11.76 | 16.45 | |

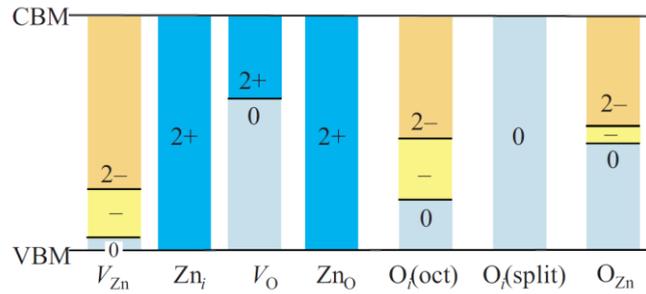


Figura 6: Níveis de transição termodinâmica dos defeitos em ZnO. Esses valores foram corrigidos com base nos cálculos LDA e LDA + U (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Com o objetivo de melhorar as propriedades ópticas e elétricas do ZnO, tem sido sugerida uma nova estratégia de modificar a estrutura através do controle dos defeitos intrínsecos. A introdução intencional de certas imperfeições na rede e a manipulação destes podem ajudar a controlar as propriedades do ZnO, como ajustar o gap numa faixa desejada ou aumentar a concentração de portadores de carga e sua mobilidade (GURYLEV e PERNG, 2021).

2.2.1 Vacâncias de oxigênio (V_O)

A vacância de oxigênio é o defeito mais comum em ZnO relatado na literatura em trabalhos teóricos e experimentais. Existem muitos reportes que discutem a fonte da condutividade no ZnO intrínseco referindo-se principalmente a vacâncias de oxigênio como um defeito doador (LIU, 2016), mas esse debate atualmente ainda continua.

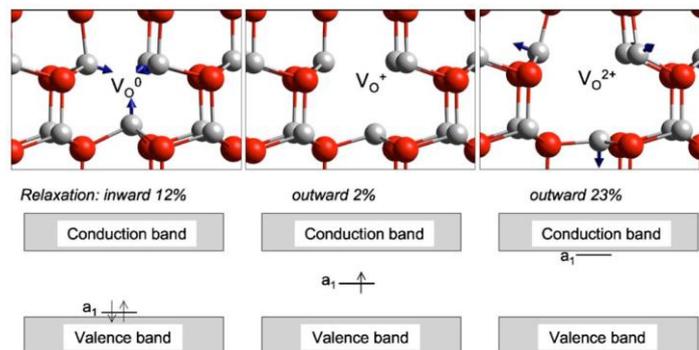


Figura 7: Representação das relaxações atômicas locais em torno de uma vacância de oxigênio nos estados de carga 0, 1+ e 2+, (as bolas e bastões representam os átomos e ligações, respectivamente). A posição do estado a_1 também é mostrada para a configuração de equilíbrio de cada estado de carga (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2005).

Existem três tipos de vacâncias de oxigênio relatados na literatura. Estas são: a vacância de oxigênio neutra (V_O^0), a vacância de oxigênio com carga 1+ (V_O^+) e a vacância de oxigênio com carga 2+ (V_O^{2+}).

Como já mencionado anteriormente, cada átomo de oxigênio está conectado a 4 átomos de zinco e vice-versa. Uma vacância de oxigênio, independente do estado de carga, deixa 4 ligações de átomos de Zn quebradas (incompletas), como pode ser visto na Figura 8.

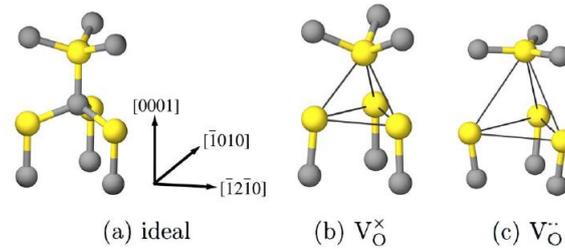


Figura 8: (a) Estrutura hexagonal Wurtzita ideal. (b) Vacância de oxigênio neutra representada por V_O^x . (c) Vacância de oxigênio com carga 2+, representada por V_O^{2+} (ERHART, KLEIN e ALBE, 2005).

Janotti et al. mencionam que essas ligações quebradas geram um estado simétrico chamado a_1 dentro do gap com diferentes posições energéticas, dependendo do estado de carga da vacância de oxigênio. Para V_O^0 , o estado a_1 é ocupado por 2 elétrons da rede. Para V_O^+ , o estado a_1 está ocupado por 1 elétron e para V_O^{2+} , o estado a_1 está desocupado, como pode observar-se na Figura 7 (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2005).

De acordo com a literatura, no caso de V_O^0 , os quatro vizinhos mais próximos são átomos de Zn que se deslocam para o centro do sítio e cujos comprimentos da ligação Zn-O variam de -12% do valor de equilíbrio, enquanto que para V_O^+ e V_O^{2+} os deslocamentos são para fora do centro e os comprimentos Zn-O variam de + 2% e + 23% com relação ao comprimento de equilíbrio, como se mostra na Figura 7 (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2005).

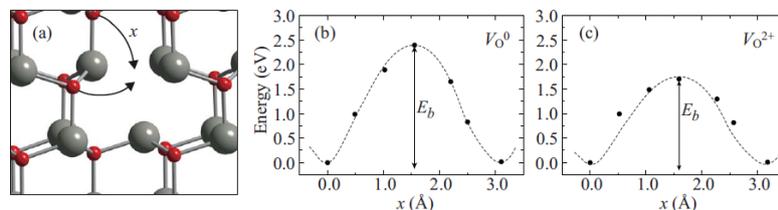


Figura 9: (a) Caminho de migração para vacâncias de oxigênio. Caminhos onde um átomo de oxigênio de um plano basal adjacente ou do mesmo plano basal se move para a vacância são mostrados (b) Energia calculada ao longo do caminho de migração para o

estado de carga neutra de V_O . (c) Energia calculada ao longo do caminho de migração para o estado de carga 2+ de V_O (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

A migração da vacância de oxigênio ocorre quando um átomo de oxigênio vizinho mais próximo na rede de oxigênio salta para a posição da vacância de oxigênio. A barreira de migração depende do estado da carga. Cálculos teóricos preveem uma energia da barreira de migração de 2,4 eV para V_O^0 e 1,7 eV para V_O^{2+} (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007), como mostrado na Figura 9. Isto implica que as vacâncias carregadas podem difundir-se com mais facilidade que as vacâncias neutras.

Erhart et al. também calcularam as barreiras de energias de migração para os 3 tipos de vacâncias de oxigênio. Considerando que a vacância de oxigênio se encontra no plano (0001), existem 6 possíveis primeiros sítios mais próximos equidistantes no plano (0001) e 6 possíveis primeiros sítios equidistantes fora do plano, para onde a vacância pode migrar, como mostrado na Figura 10. Os segundos sítios mais próximos fora do plano (0001) também foram levados em consideração (ERHART e ALBE, 2006). Os resultados demonstraram que a barreira de energia depende do caminho de migração escolhido pela vacância de oxigênio e que a barreira de energia é maior para a vacância de oxigênio neutra (V_O^0) e diminui com o aumento da carga da vacância 1+ e 2+ (ERHART e ALBE, 2006). Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos por Janotti et al. que reportaram que a vacância de oxigênio neutra é mais difícil de difundir-se independentemente do caminho de migração.

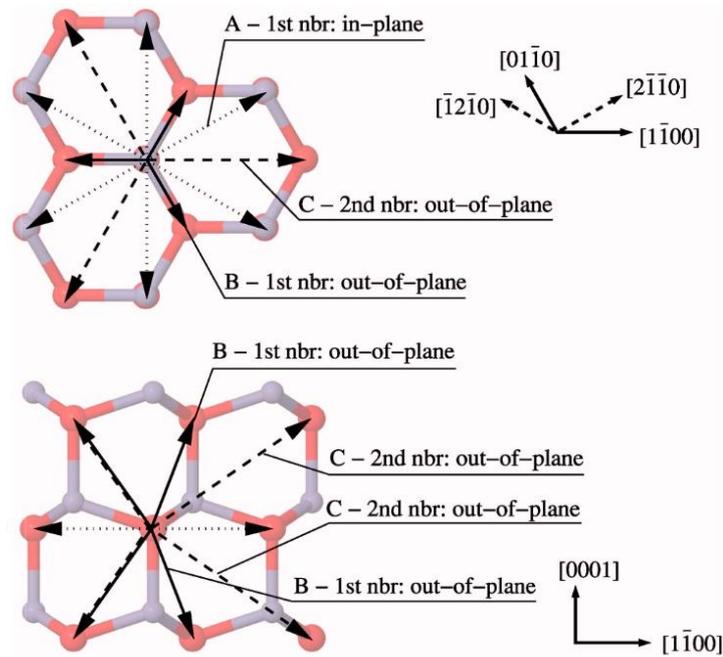


Figura 10: Caminhos de difusão acessíveis das vacâncias de oxigênio na rede Wurtzita por meio de saltos para o primeiro ou segundo sítios de oxigênio mais próximos. Projeções ao longo de $[0001]$ (figura superior) e $[11\bar{2}0]$ (figura abaixo) (ERHART e ALBE, 2006).

Experimentalmente, tem sido determinado através de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) que o ZnO irradiado por elétrons em baixa temperatura, após exposição à luz mostra sinal EPR (VLASENKO e WATKINS, 2005). Este sinal em $g \sim 1,995$ foi associado ao elétron desemparelhado da vacância de oxigênio com carga $1+$ (V_O^+). Já os estados de carga neutro (V_O^0) e $2+$ (V_O^{2+}) são EPR inativos.

O controle adequado desse defeito ajuda a deslocar a região de absorção para o espectro de luz visível, o que leva a uma maior eficiência de vários processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos, como produção de hidrogênio a partir da separação da água ou decomposição de poluentes orgânicos (GURYLEV e PERNG, 2021).

2.2.2 Vacâncias de zinco (V_{Zn})

Uma vacância de zinco na estrutura deixa 4 ligações de oxigênio suspensas e o estado do defeito é posicionado dentro do gap, próximo ao máximo da banda de valência (MBV) (ERHART, ALBE e KLEIN, 2006). Uma vacância de zinco é considerada um defeito do tipo aceitador, ou seja, pode aceitar elétrons adicionais da rede. No óxido de zinco tipo n, este defeito atua como um centro de compensação.

Para as três configurações de estado de carga possíveis V_{Zn}^0 , V_{Zn}^- e V_{Zn}^{2-} , os átomos de oxigênio em torno da vacância de zinco podem relaxar para fora da vacância em $\sim 10\%$ (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

A migração da vacância de zinco (V_{Zn}^{2-}) ocorre quando um átomo de zinco vizinho mais próximo salta para o sítio da vacância deixando uma vacância por trás, como se mostra esquematicamente na Figura 11. Previsões teóricas indicam que a barreira de energia de migração de V_{Zn}^{2-} é de 1,4 eV (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

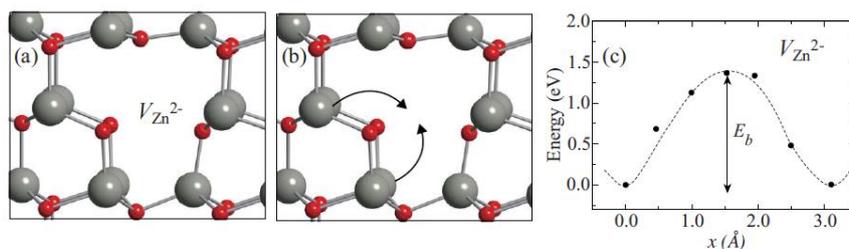


Figura 11 : (a) Representação atômica da vacância de zinco V_{Zn}^{2-} na estrutura hexagonal Wurtzita. (b) Caminhos de migração de V_{Zn}^{2-} . (c) Barreira de energia de migração calculada para o caminho onde um átomo de zinco de um plano basal adjacente migra para a posição da vacância (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Huang et al. realizaram cálculos de barreira de energia de migração nas aproximações GGA (Generalized gradient approximation) e LDA (Local density approximation) para os 3 possíveis estados de carga da vacância de zinco em ZnO. O estudo foi realizado escolhendo 2 caminhos de migração, paralelo e perpendicular ao eixo c . Os resultados mostram que a difusão da vacância de zinco é isotrópica, com barreira de energia de migração de ~ 1 eV, para diferentes caminhos e estados de carga. Também mostrou-se que a vacância do zinco é estável à temperatura ambiente e pode difundir-se pela rede em temperaturas que variam de 300 K a ~ 580 K (HUANG, WANG e WANG, 2009).

Experimentalmente, as vacâncias de zinco V_{Zn}^- podem ser identificadas por EPR, mostrando ressonância em $g \sim 2,002$ (VLASENKO e WATKINS, 2005). Experimentos de aniquilação de pósitrons podem introduzir vacâncias de zinco na estrutura do ZnO, como demonstrado por Tuomisto et al. (TUOMISTO, 2005). Gurylev et al. mencionaram através de uma coleta de informações, que a introdução deste defeito na estrutura do ZnO causa o surgimento de ordem ferromagnética à temperatura ambiente, o que mostra um grande potencial de aplicação na spintrônica, principalmente em sensores ou memórias magneto-resistivas (GURYLEV e PERNG, 2021).

2.2.3 Zinco Intersticial (Zn_i)

O zinco intersticial é considerado outro defeito doador em ZnO. Alguns autores mencionam que este defeito também é responsável pela condutividade em ZnO não dopado. Ao formar-se, este defeito gera um estado de energia posicionado abaixo do mínimo da banda de condução (MBC), o que irá naturalmente conferir um caráter do tipo n ao ZnO (BANDOPADHYAY e MITRA, 2015).

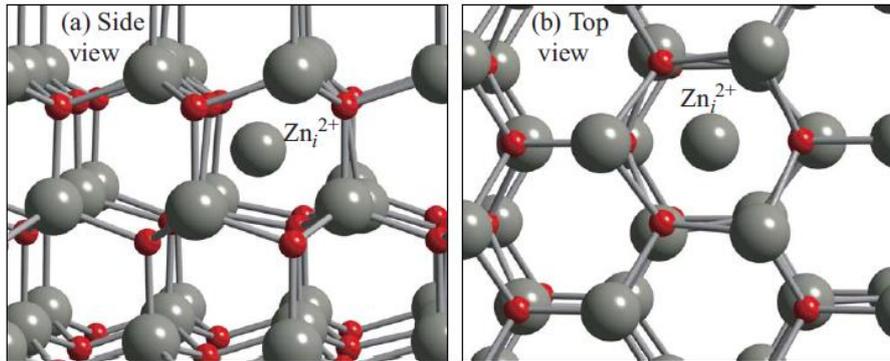


Figura 12: Representação geométrica local do zinco intersticial com carga 2+ (Zn_i^{2+}) num sítio estável octaédrico. (a) Vista lateral paralela ao eixo c. (b) Vista superior perpendicular ao eixo c (ao longo da direção $[000\bar{1}]$) (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

O defeito de zinco intersticial introduz um estado a_1 dentro do gap ocupado por 2 elétrons numa posição logo abaixo do MBC (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). Portanto, o zinco intersticial é considerado com um doador de elétrons de nível raso. Existem 2 tipos de sítio intersticiais na estrutura que o Zn pode ocupar. Um é o sítio tetraédrico e o outro é o sítio octaédrico, dos quais o sítio intersticial octaédrico é o mais estável. O sítio octaédrico é equidistante de três átomos de zinco e três átomos de oxigênio com uma distância de $1,07d_0$ (onde d_0 é o comprimento da ligação Zn-O ao longo do eixo c), como pode ser visto na Figura 12 (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

A migração do átomo de Zn intersticial pela rede cristalina acontece através de um “mecanismo de expulsão”. Nesse mecanismo, um átomo de Zn intersticial se move na direção de um átomo de Zn ocupando um sítio da estrutura e o substitui. O Zn removido do sítio da rede se move para um outro sítio intersticial octaédrico adjacente, que pode estar no mesmo plano basal ou em um plano basal adjacente ao do sítio de zinco intersticial original (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

A barreira de energia de migração deste defeito (Zn_i^{2+}) é de 0,57 eV. Essa barreira de energia de migração baixa indica que os interstícios de zinco podem ser removidos em baixas temperaturas, abaixo da temperatura ambiente, e isso também implica que é altamente improvável

que os Zn intersticiais ocorram como defeitos intersticiais isolados. Ou seja, eles apresentam uma alta tendência de se difundir para fora da amostra ou se combinar com vacâncias de Zn ou com outros defeitos ou impurezas (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Resultados experimentais de ressonância EPR em baixas temperaturas, realizados em amostras de ZnO irradiadas por elétrons mostraram que o Zn_i é de fato um doador superficial, com $g \sim 1,96$ (VLASENKO e WATKINS, 2005). No entanto, o sinal desaparece em temperaturas acima de 170 K. Esses resultados experimentais são consistentes com os cálculos de Janotti et al., que mostraram que o Zn_i possui uma barreira de migração baixa e pode ser considerado móvel à temperatura ambiente. Os Zn intersticiais se difundem pela rede até ficarem presos num sítio defeituoso, na superfície ou podem formar complexos e aglomerados (MCCLUSKEY, 2015).

Huang et al., também realizaram cálculos da barreira de migração para zinco intersticial (Zn_i^{2+}) nas aproximações GGA (Generalized gradient approximation) e LDA (Local density approximation). Nestes cálculos, se consideram dois mecanismos de migração: o mecanismo intersticial (o Zn_i migra diretamente para outro sítio intersticial adjacente da rede) e o mecanismo de expulsão (o Zn_i se move em direção a um átomo de zinco da estrutura e o substitui, o átomo removido do sítio da rede migra para um sítio intersticial adjacente). Os resultados obtidos para os caminhos de migração perpendicular e paralelo ao eixo c mostraram que a barreira de migração do Zn_i é muito pequena entre 0,3 e 0,5 eV, o que indicaria que o Zn_i pode difundir-se isotropicamente e eficientemente pelos 2 mecanismos (HUANG, WANG e WANG, 2009).

2.2.4 Oxigênio Intersticial (O_i)

O oxigênio intersticial é um defeito do tipo aceitador no ZnO. Neste caso, átomos de oxigênio podem ocupar sítios intersticiais octaédricos, tetraédricos ou formar defeitos intersticiais divididos (onde dois átomos de oxigênio “compartilham” um sítio substitucional) como se ilustra na Figura 13.

Janotti et al. determinaram que o sítio tetraédrico para o oxigênio intersticial é instável. Por outro lado, cálculos teóricos de intersticiais divididos de oxigênio ($O_i^{(split)}$) mostraram que este defeito é eletricamente inativo ($O_i^{0(split)}$). Além disso, há uma configuração metaestável para oxigênio intersticial dividido $O_i^{0(split)*}$ (ver Figura 13 (b)). A existência dessas duas configurações quase degeneradas de $O_i^{(split)}$, mostra a imagem do oxigênio intersticial dividido como uma molécula de O_2 embutida no cristal de ZnO (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Os oxigênios intersticiais também podem existir como defeitos intersticiais eletricamente ativos ocupando o sítio octaédrico, $O_i^{2-(oct)}$, como mostrado na Figura 13 (c). O oxigênio

intersticial no sítio octaédrico introduz estados na parte inferior do gap e podem aceitar até dois elétrons. Esses estados fornecem níveis aceitadores profundos acima do MBV. Para o estado de carga $2-$ ($O_i^{2-(oct)}$), as distâncias resultantes O_i -Zn são quase iguais a d_0 e as distâncias O_i -O são aproximadamente $1,2d_0$ (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). A sua barreira de energia de migração é de 0,9 eV para $O_i^{0(split)}$ e 1,1 eV para $O_i^{2-(oct)}$ (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

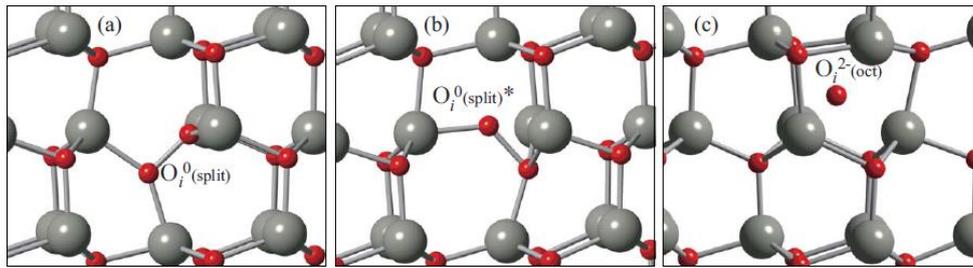


Figura 13: Representação geométrica local do oxigênio intersticial dividido eletricamente inativo (a) na configuração mais estável ($O_i^{0(split)}$) e (b) em uma configuração metaestável ($O_i^{0(split)*}$). (c) Geometria local do oxigênio intersticial eletricamente ativo no sítio octaédrico ($O_i^{2-(oct)}$) (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Erhart et al. também realizaram cálculos da barreira de migração para caminhos e configurações do oxigênio intersticial diferentes aos realizados por Janotti et al. Os caminhos de migração escolhidos foram dentro do plano (0001), e fora do plano (entre as direções [0001] e $[1\bar{1}00]$) (ERHART e ALBE, 2006). Os cálculos foram realizados para todos os possíveis estados de carga de oxigênio intersticial. Os resultados mostraram que a barreira de energia de migração varia de acordo com o caminho utilizado. No entanto, a barreira de energia de migração diminui com a diminuição do estado de carga do interstício (ERHART e ALBE, 2006).

2.2.5 Antissítio de Zinco (Zn_o) e Antissítio de Oxigênio (O_{zn})

Assim como a vacância de oxigênio ou o zinco intersticial, o antissítio de Zinco (Zn_o) é um outro defeito doador do ZnO.

O defeito tipo antissítio de zinco acontece quando um átomo de zinco ocupa um sítio "errado" da rede, ou seja, um sítio que era do oxigênio na estrutura de ZnO. Sabe-se que os antissítios de zinco apresentam energias de formação mais altas de todos os defeitos doadores, portanto, são menos prováveis de se formarem em condições de equilíbrio em ZnO. A barreira de energia de migração para Zn_o^{2+} é de 1,3 eV (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Por outro lado, o antissítio de oxigênio (O_{Zn}) acontece quando um átomo de oxigênio ocupa erroneamente um local na sub-rede de zinco (ver Figura14). Cálculos indicam que os antissítios de oxigênio são defeitos aceitadores profundos com níveis de energia acima do MVB. O_{Zn} é um defeito pontual com uma energia de formação muito alta > 9 eV. Isso torna altamente improvável que O_{Zn} esteja presente na estrutura de ZnO em condições de equilíbrio (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

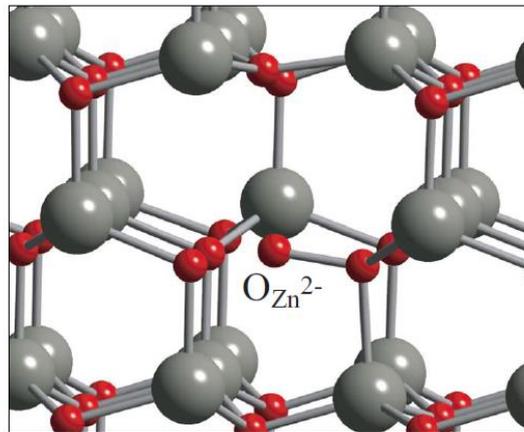


Figura 14: Representação geometria local do antissítio de oxigênio O_{Zn} no estado de carga 2-, mostrando um grande deslocamento do centro do sítio substitucional (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

2.2.6 Estimativa das temperaturas de remoção dos defeitos em ZnO

Através de cálculos teóricos foram estimadas as temperaturas nas quais os defeitos individuais se tornam móveis (migram). De acordo com a teoria do estado de transição, um átomo próximo a uma vacância pode pular para a vacância ou um átomo intersticial pode pular para um próximo sítio intersticial através de uma barreira de energia (E_b) com uma frequência dada por:

$$\Gamma = \Gamma_0 e^{\left(\frac{-E_b}{k_B T}\right)} \quad (2)$$

Onde o pré-fator Γ_0 é a frequência na configuração inicial, k_B é a constante de Boltzmann e T é a temperatura (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). Usando a equação (2), uma estimativa razoável da temperatura de tratamento térmico na qual um defeito se torna móvel pode ser obtida. Na Tabela 3 são apresentadas as temperaturas e as barreiras de energia de migração estimadas para os vários defeitos pontuais em ZnO. Baseado nestes resultados, pode se prever uma eliminação rápida de alguns defeitos que pode ocorrer em temperaturas perto de 200 K para a

sub-rede de Zn e perto de 400 K para a sub-rede de oxigênio (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Os valores apresentados na Tabela 3 indicam que os defeitos de Zn intersticial têm a menor barreira de energia de migração e podem migrar em temperaturas maiores a ~220 K. Outros defeitos como O intersticial e vacâncias de zinco migram pela rede em temperatura de tratamento térmico < 573 K, enquanto as vacâncias de oxigênio só podem ser difundidas em temperaturas mais altas de > 573 K.

Tabela 3: Temperatura de tratamento térmico (T_{anneal}) estimadas para vacâncias e defeitos intersticiais em ZnO tendo como base a teoria do estado de transição (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

| Defect | E_b (eV) | T_{anneal} (K) |
|------------------------|------------|------------------|
| Zn_i^{2+} | 0.57 | 219 |
| V_{Zn}^{2-} | 1.40 | 539 |
| V_O^{2+} | 1.70 | 655 |
| V_O^0 | 2.36 | 909 |
| $O_i^0(\text{split})$ | 0.87 | 335 |
| $O_i^{2-}(\text{oct})$ | 1.14 | 439 |

Como mencionado anteriormente, outros autores como Huang et al. e Erhart et al. também estudaram a barreira de energia de migração de defeitos pontuais de zinco e oxigênio, respectivamente. Huang et al. relataram que o defeito de zinco intersticial tem uma barreira de energia de migração baixa, entre 0,3 e 0,5 eV, o que implica que esse defeito fica móvel em baixas temperaturas. Por outro lado, a barreira de energia de migração para a vacância de zinco é de ~1 eV, o que implica que esse defeito é estável à temperatura ambiente e se difunde com o aumento da temperatura até ~580 K (HUANG, WANG e WANG, 2009).

Erhart et al. realizaram um estudo da barreira de energia de migração para vacâncias de oxigênio e oxigênio intersticial em diferentes estados de carga. Os resultados mostram que os oxigênios intersticiais carregados negativamente têm a menor barreira de energia de migração, o que implica que esses defeitos são mais fáceis de difundir-se. No caso da vacância de oxigênio, obtiveram um aumento na barreira de energia de migração com a diminuição do estado de carga de -2 para 0 (ERHART e ALBE, 2006).

Estudos experimentais suportam os resultados teóricos. Vlasenko et al. estudaram os defeitos intrínsecos do ZnO produzidos por irradiação eletrônica de 2,5 MeV in situ a 4,2 K

através de experimentos de detecção óptica como fotoluminescência e ODEPR (Ressonância Paramagnética Eletrônica Opticamente Detectada). Os experimentos de ODEPR mostram que o sinal associado a defeitos de Zn_i^{2+} desaparece completamente a 200K e o sinal associado a vacâncias de oxigênio permanece estável até uma temperatura de tratamento de 673K. Embora o oxigênio intersticial não seja observado no ODEPR, experimentos de PL mostram o surgimento de uma banda em 680 nm (1,8 eV) com o tratamento térmico entre 160-230 K que pode estar associada à migração do oxigênio intersticial (VLASENKO e WATKINS, 2005).

Além disso, Tuomisto et al. usaram a espectroscopia de aniquilação de pósitrons para introduzir defeitos pontuais como vacância de Zn e O, e estudar a recuperação do cristal com o aumento da temperatura mediante a difusão dos defeitos. Os resultados mostraram que a temperatura de difusão da vacância de zinco se encontra entre 400 e 600 K enquanto a temperatura de migração da vacância de oxigênio acontece a partir de 550 K. O sinal de ambos os defeitos desaparece em 600 K (TUOMISTO, 2005).

2.3 PROPRIEDADES ÓTICAS DO ZnO

2.3.1 Espectroscopia no ultravioleta - visível (UV-Vis)

O óxido de zinco é um semicondutor de gap direto e largo (~ 3,3 eV) (POOJA, 2019). Possui uma faixa de absorção na região próxima ao espectro UV, que pode ser influenciada por defeitos intrínsecos. A mudança na região de absorção para o espectro visível devido à introdução de defeitos intrínsecos pode favorecer processos foto-catalíticos, foto-eletróquímicos, dentre outros (GURYLEV e PERNG, 2021).

Kim et al. sintetizaram nanobastões de ZnO e estudaram o efeito do tratamento em H_2O_2 . As amostras foram caracterizadas por refletância difusa, os resultados mostraram que os nanobastões de ZnO não tratados apenas absorveram luz abaixo de 400 nm (3,37 eV), o que corresponderia à região UV, os nanobastões de ZnO tratados em H_2O_2 mostraram uma borda de absorção que se expandiu para 465 nm (2,67 eV). Esta característica indica que os nanobastões de ZnO tratados podem absorver luz na região visível. Na Figura 15 se mostra a mudança na faixa de absorção no espectro de refletância difusa dos nanobastões de ZnO não tratados e tratados em H_2O_2 . Além disso, se observa que a cor do ZnO tratado em H_2O_2 tornou-se amarelada com relação à amostra não tratada que é branca, como se observa na Figura 15 (KIM, CHOI e YONG, 2015). Os autores determinaram que nanobastões de ZnO tratados com H_2O_2 mostram um grande número de vacâncias de oxigênio na superfície dos nanobastões o que foi evidenciado por medidas XPS e fotoluminescência. As vacâncias de oxigênio na superfície podem afetar as propriedades de

absorção óptica porque formam estados dentro do gap de energia, entre a banda de valência e a banda de condução, que deslocam o umbral de absorção para maiores números de onda.

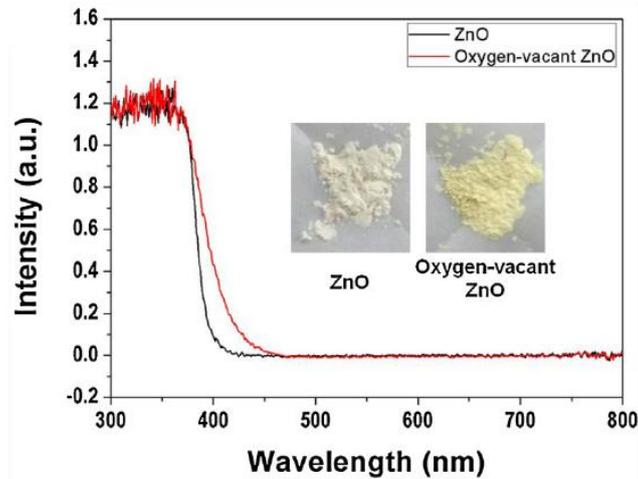


Figura 15: Espectros de refletância difusa de ZnO não tratado e tratado em H_2O_2 . Nas figuras inseridas mostra-se a mudança de cor de branco (amostra não tratada) para marfim (amostra tratada). Reproduzido da Ref. (KIM, CHOI e YONG, 2015).

Na Figura 16 mostra-se uma representação gráfica da diminuição do gap óptico devido ao aumento da concentração de vacâncias de oxigênio. O nível de vacância de oxigênio está posicionada em $< 0,9$ eV abaixo da banda de condução e não tem efeito determinante sobre o valor do gap quando a concentração de defeitos de oxigênio é baixa (Figura 16 (a)). Por outro lado, quando a concentração de vacâncias de oxigênio é abundante, o nível de vacância de oxigênio torna-se deslocalizado e se sobrepõe à borda da banda de condução, resultando no estreitamento do gap (Figura 16 (b)), o que confere ao ZnO uma eficiência maior de absorção na região visível (PENG, 2014).

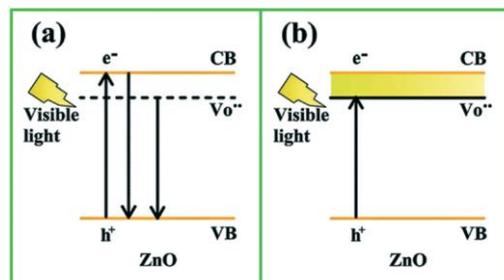


Figura 16: (a) Nível de energia relacionado com vacâncias de oxigênio em concentração baixa (b) banda relacionada com vacâncias de oxigênio em uma concentração alta. CB, banda de condução; VB, banda de valência; V_o^{} , vacâncias de oxigênio. Reproduzido da Ref. (PENG, 2014).**

2.3.2 O método de Tauc

O método Tauc é um método amplamente utilizado para encontrar o gap óptico de materiais semicondutores como ZnO.

Assumindo transições eletrônicas diretas permitidas entre o topo da banda de valência e banda de condução, o gap óptico é calculado a partir da relação seguinte:

$$(\alpha \times hv)^2 = B(hv - E_g)^{1/2} \quad (3)$$

Onde:

B é uma constante

hv é a energia do fóton

E_g é a energia do gap óptico.

O gap óptico foi obtido a partir da extrapolação da parte linear da curva $(\alpha \times hv)^2$ vs hv , quando $(\alpha \times hv)^2 \rightarrow 0$ (LI, 2017).

2.3.3 A energia de Urbach

A dependência espectral do coeficiente de absorção (α) na região de baixas energias do fóton (hv), é conhecida como regra empírica de Urbach. A parte exponencial (Eq. 7) chamada de cauda de Urbach, aparece porque os materiais possuem estados localizados estendidos no gap. Esta dependência é dada pela seguinte equação:

$$\alpha = \alpha_0 e^{\frac{hv}{E_U}} \quad (4)$$

onde α_0 é uma constante e E_U denota a energia da cauda da banda, energia de Urbach. Tomando o logaritmo de ambos lados da equação, pode-se obter uma equação linear dada:

$$\ln(\alpha) = \ln(\alpha_0) + \frac{hv}{E_U} \quad (5)$$

Portanto, a energia da cauda da banda ou energia de Urbach (E_U) pode ser obtida a partir do inverso da inclinação da reta do gráfico de $\ln(\alpha)$ vs. hv (KABIR, 2019).

2.3.4 Propriedades luminescentes

O estudo da fotoluminescência do ZnO tem sido extensivamente estudado, mas ainda continua sendo um grande debate até hoje, principalmente relacionado com a origem das bandas de emissão que surgem em energias inferiores aos correspondentes picos de emissão excitônicos. A compilação das informações da literatura indica que a emissão no espectro visível está relacionada aos defeitos de oxigênio. A maioria dos autores atribui a luminescência na região verde às vacâncias de oxigênio, enquanto a luminescência na região laranja e vermelha estaria principalmente relacionada a defeitos de oxigênio intersticial.

Na Figura 17 se mostra um espectro de fotoluminescência, reproduzido de Ref. (ZAABOUB, 2021), onde se indica além dos picos de alta energia (excitônicos) as emissões na região verde, laranja-amarela e vermelha, denominadas G.B, (O-Y).B e R.B, respectivamente.

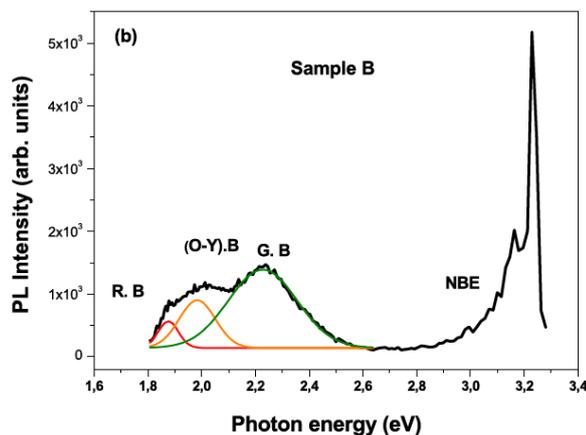


Figura 17: Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente de filme fino de ZnO depositado por DC sputtering. Reproduzido da Ref. (ZAABOUB, 2021).

Vários autores reportaram a fotoluminescência no verde e é atribuída a vacâncias de oxigênio (TIAN, 2015) - (ZAABOUB, 2021) - (CHITHIRA e JOHN, 2017) - (WANG, 2018) - (LI, 1920) - (CHANG, 2019) - (XIE, 2019). De acordo com Quy et al., a emissão no verde é causada pela transição da banda de condução para níveis profundos de vacâncias de oxigênio, como V_o (520–570 nm), V_o^+ (570–620 nm) e V_o^{2+} (620–670 nm) (QUY, 2018). Camarda et al. reportam que a emissão verde em 2,2 eV é devido à recombinação entre um buraco na banda de valência e um elétron preso em uma vacância de oxigênio ionizado (CAMARDA, 2016).

Alguns outros autores atribuem a luminescência no verde às vacâncias de zinco (KE, 2010). A vacância de zinco tem maior probabilidade de formar-se como defeito aceitador e tem

o nível de energia próximo à banda de valência, atribuindo a luminescência verde às transições de elétrons da banda de condução para o nível de vacância de zinco. Também, é possível emitir a luz verde quando os elétrons se transferem do nível de zinco intersticiais para o nível de vacância de zinco. De acordo com Li et al. a luminescência causada pelas vacâncias de zinco estaria na faixa de comprimentos de onda de 483 a 492 nm, que corresponde à energia de 2,5 eV (LI, YANG e ZHU, 2017).

Por outro lado, segundo a literatura a luminescência no laranja ou laranja-amarela é atribuída principalmente a oxigênios intersticiais presentes na rede. Isto porque essa banda de emissão geralmente surge em amostras com processos de síntese com excesso de oxigênio (TIAN, 2015) - (CHANG, 2019) - (KIM, CHOI e YONG, 2015) - (XIE, 2019). Logo esta emissão é relacionada com a transição da banda de condução para os níveis de oxigênio intersticial (QUY, 2018) (KE, 2010).

Também, a luminescência no vermelho ou vermelha-laranja, é atribuída à transição do nível de energia do Zn intersticial para O intersticial (VEMPATI, MITRA e DAWSON, 2012) - (QUY, 2018) - (GANDHI, 2019). Outros trabalhos indicam que também pode ser atribuída ao excesso de oxigênio na superfície (ZAABOUB, 2021). Alguns outros autores atribuem a luminescência no vermelho à presença de vacâncias de oxigênio (KIM, CHOI e YONG, 2015) (TIAN, 2015).

2.3.5 Efeito do tratamento térmico na intensidade das emissões

Filmes finos e nanopartículas de ZnO tratados termicamente em N₂ e vácuo, respectivamente, foram estudados usando fotoluminescência. Ke et al. relataram um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio com o aumento da temperatura até 973 K, evidenciado pela emissão luminescente verde-amarela (KE, 2010). Xiong et al. relataram que o pós-tratamento térmico no vácuo aumenta a concentração de vacâncias de oxigênio, a luminescência verde tende a ser melhor resolvida; os resultados foram confirmados por medições de FTIR e EDX (XIONG, 2006).

Xie et al. mostraram a diferença entre o tratamento térmico em vácuo e oxigênio em filmes de ZnO, eles descobriram que o conteúdo de vacância de oxigênio aumenta claramente com o tratamento térmico em vácuo a 973K, evidenciado pelo aumento da emissão verde (XIE, 2017).

No caso contrário, o tratamento térmico em um ambiente de O₂ ou ar, tende a diminuir a intensidade da luminescência verde. Espera-se que o tratamento térmico de ZnO em uma

atmosfera rica em oxigênio compense as vacâncias de oxigênio originalmente criadas durante a deposição (CAMARDA, 2016) (QUY, 2018).

A Figura 18 mostra a mudança da intensidade nos espectros luminescentes que varia com a atmosfera de tratamento térmico em vácuo e oxigênio (XIE, 2017).

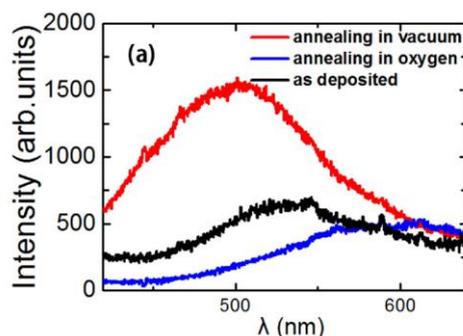


Figura 18: Espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente dos filmes de ZnO crescidos sobre substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si tratados termicamente em vácuo e oxigênio.

Reproduzida da Ref. (XIE, 2017).

2.4 PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE ZnO

O ZnO é estudado por suas boas propriedades elétricas. Os valores da resistividade relatados na literatura estão na faixa desde $10^{-3} \Omega \times cm$ até $10^6 \Omega \times cm$ (BOUDERBALA, 2008) (FERREIRA, 2018). Recentemente Jazmati et al. registraram valores de resistência de $10^{-4} \Omega \times cm$, o que torna ao ZnO um forte concorrente para óxidos condutores como o óxido de índio-estanho (ITO, “*Indium Tin Oxide*”) e até mesmo o óxido de zinco dopado com alumínio (AZO, “*Aluminium Zinc Oxide*”) (JAZMATI, 2019).

Levando em conta que o ZnO pode apresentar defeitos intrínsecos que produzem níveis doadores rasos e/ou profundos, a energia de ativação (E_a) é um fator importante a considerar na condutividade elétrica, devido a que estes níveis de energia gerados pelos defeitos podem facilitar o salto dos elétrons para a banda de condução. A energia de ativação é definida como a energia mínima que vai desde o NMD (nível máximo do defeito doador) até MBC (mínimo da banda de condução).

Bouhssira et al. estudaram as propriedades elétricas de filmes finos de ZnO depositados por evaporação térmica e tratados termicamente em atmosfera de ar em diferentes temperaturas entre 100 e 400 °C. Os resultados mostram uma diminuição da condutividade com o aumento da temperatura de tratamento. Um comportamento oposto se obteve para a energia de ativação das amostras como se mostra na Figura 19. Os autores atribuem essa diminuição da condutividade à diminuição da concentração de portadores de carga, principalmente à diminuição das vacâncias

de oxigênio (defeito doador), devido a que o tratamento térmico em atmosfera de ar produz um efeito oxidativo nas amostras (BOUHSSIRA, 2006).

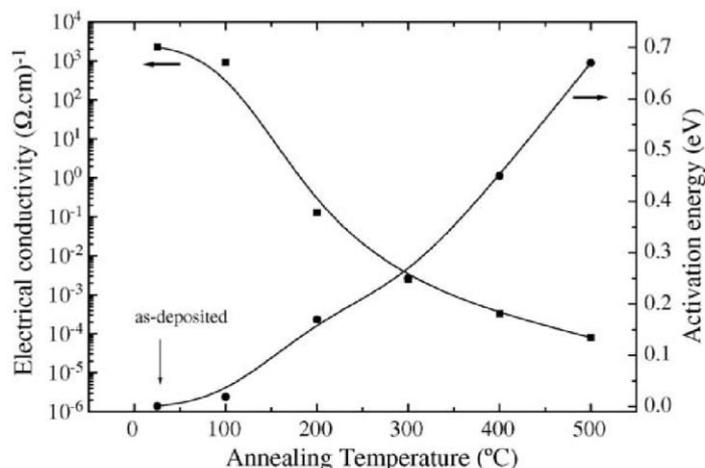


Figura 19: Curva da condutividade elétrica de filmes finos de ZnO e energia de ativação vs. temperatura de tratamento térmico em ar. Reproduzido da Ref. (BOUHSSIRA, 2006).

As vacâncias de oxigênio desempenham um papel crucial na determinação das propriedades elétricas do ZnO, a condutividade elétrica de ZnO depende fortemente da concentração das vacâncias de oxigênio (WANG, 2018). Wang et al. prepararam filmes finos de ZnO contendo diferentes concentrações de vacâncias de oxigênio, obtidas controlando a pressão do gás oxigênio utilizado no processo de deposição por RF magnetron sputtering. Os resultados mostraram que a concentração de vacâncias diminuiu quando a pressão do gás foi aumentada de 0,4 para 1,0 Pa. A resistividade elétrica dos filmes aumentou de 87 para ~ 386 $\Omega \times cm$ (WANG, 2017).

Por outro lado, espera-se que um tratamento térmico em atmosfera deficiente em oxigênio cause um efeito oposto. Dessa forma, Bouderbala et al. observaram uma clara diminuição da resistência em filmes de óxido de zinco quando submetidos a tratamento térmico em vácuo nas temperaturas de 150 a 350 °C. A resistência diminuiu de ~ 10⁻² para ~ 10⁻³ $\Omega \times cm$ com o aumento da temperatura de tratamento. Portanto, o tratamento térmico, em vácuo, remove oxigênio da estrutura criando vacâncias, ou seja, um processo desoxidativo. A geração de vacâncias de oxigênio provoca um aumento na concentração de portadores de carga, portanto a resistência diminui (BOUDERBALA, 2009).

2.4.1 Energia de ativação

Para determinar a energia de ativação em todas as amostras de ZnO, se usou a equação de Arrhenius para a condutividade elétrica.

A energia de ativação é calculada com a seguinte relação (SAVCHENKO, 2020):

$$\sigma = \sigma_0 e^{\left(\frac{-E_a}{k_B T}\right)} \quad (6)$$

Onde:

σ é a condutividade

E_a é a energia de ativação

k_b é a constante de Boltzmann

T é a temperatura

Tomando o logaritmo de ambos os lados da equação:

$$\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right) = -\frac{E_a}{k_B T} \quad (7)$$

A partir da inclinação na região linear do gráfico de $\ln\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)$ vs. $\frac{1}{T}$, pode ser obtida a energia de ativação (E_a) na faixa de temperaturas acima de > 275 K.

2.5 O ZnO COMO SENSOR DE GÁS METANO (CH₄)

O metano é um gás altamente volátil e inflamável, já que quando a concentração de CH₄ no ar varia de 4,9 a 15%, pode causar uma explosão (HAN, 2021). É o principal componente do gás natural e é usado como combustível. Reportes indicam que é um gás de efeito estufa muito mais poderoso do que o dióxido de carbono (MAHMOUD e KIRIAKIDIS, 2009). Portanto, a detecção rápida e eficiente de CH₄ é de vital importância.

Neste sentido, para a detecção de CH₄, foram desenvolvidos sensores baseados em semicondutores de óxidos metálicos (*MOS Metal Oxide Semiconductor*) como ZnO devido às suas vantagens de tamanho pequeno (sendo fabricados como nanoestruturas ou filmes), fácil fabricação e baixo custo (HAN, 2021).

Um fator importante para a detecção de gás é a área superficial específica. Bathi et al. relataram que materiais nanoestruturados aumentam sua capacidade de detecção em comparação com materiais bulk devido à sua grande área superficial. Ou seja, a resposta de detecção de gás geralmente depende da dimensão das nanoestruturas (BHATI, HOJAMBERDIEV e KUMAR, 2020). Quanto menor o tamanho das nanoestruturas, maior a sensibilidade do semicondutor. A

rugosidade também pode influenciar, pois quanto mais rugosa seja a superfície, maior é a área superficial do sensor (KANG, 2021).

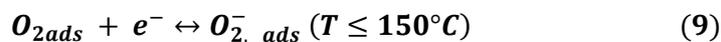
A área superficial do material também depende da estrutura morfológica do material que pode ser regulada durante o processo de síntese (KANG, 2021). A orientação preferencial do material pode melhorar a detecção do gás. Xu et al. mencionam que para o ZnO a orientação preferencial na direção [0001] é mais favorável que a direção [1010], pois a direção [0001] é favorável para a formação de alguns defeitos intrínsecos (XU, 2017).

O tipo de defeito também desempenha um papel na detecção de gás. Defeitos nativos que são doadores e aceitadores desempenham papéis diferentes no transporte de elétrons e seus efeitos nas propriedades de detecção de gás são diferentes. No caso de vacâncias de oxigênio, estas podem servir como sítios ativos para a ligação com moléculas de gás e podem melhorar o desempenho de detecção na superfície (KANG, 2021) (WANG, 2018).

2.6 MECANISMO DE DETECÇÃO DE GÁS METANO (CH_4)

O mecanismo de detecção do sensor de gás é baseado principalmente na captura e liberação de elétrons pela adsorção/dessorção de gases específicos na superfície, respectivamente (WANG, 2018).

No ar, as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície do filme de ZnO e capturam elétrons da banda de condução para formar íons negativos de oxigênio adsorvidos (O_2^- , O^- , O^{2-}), os que se tornam estados aceitadores de superfície. O processo de adsorção de íons de oxigênio pode depender da temperatura e é descrito pelas seguintes equações (KANG, 2021):

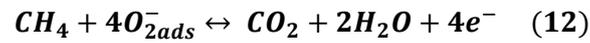


Em baixas temperaturas, os íons O_2^- são quimicamente adsorvidos, enquanto que em temperaturas maiores, são os íons O^- e O^{2-} os que são quimicamente adsorvidos.

Como resultado, uma região de depleção é formada na superfície do grão de ZnO, resultando em uma diminuição na concentração de portadores e na mobilidade eletrônica. Quando

o sensor é exposto a um gás redutor, como o gás metano, etanol, hidrogênio, etc., ele pode reagir com a molécula de oxigênio adsorvida e liberar os elétrons presos de volta para a banda de condução, diminuindo assim a resistência (XU, 2017).

Em baixas temperaturas $\leq 150^{\circ}\text{C}$ o mecanismo de detecção ao gás metano é descrito segundo a seguinte reação (XUE, 2019):



Uma representação esquemática é apresentada na Figura 20.

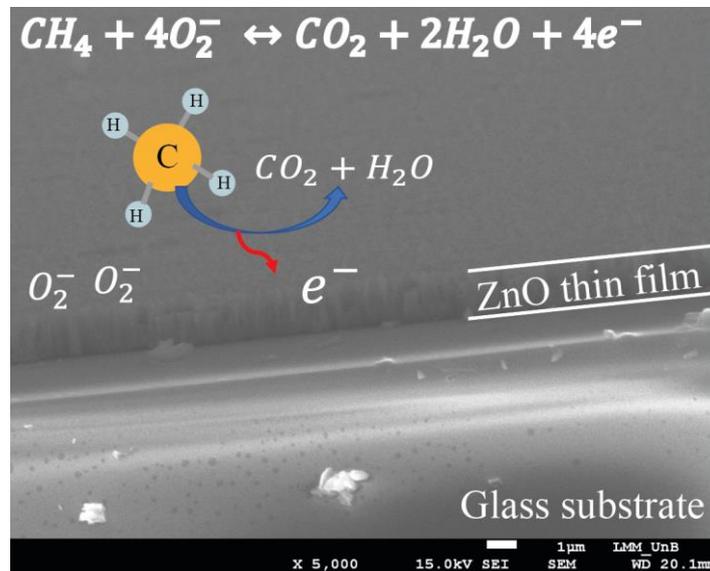


Figura 20: Mecanismo sensorial do filme de ZnO ao gás metano (PAZ-CORRALES, 2021).

CAPÍTULO 3

PROCEDIMENTOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

3.1 PULVERIZAÇÃO CATÓDICA DC (DC SPUTTERING)

Para o crescimento dos filmes, neste trabalho, se usou o método de pulverização catódica (DC Sputtering). Em breves palavras, este método consiste na remoção de material de uma superfície sólida como consequência da transferência de momento entre uma partícula energética, geralmente um íon, e a superfície do alvo. O bombardeio da superfície é normalmente obtido por uma descarga de gás em um espaço confinado entre dois eletrodos. Nesta situação, o eletrodo negativo é continuamente bombardeado pelos íons positivos gerados no plasma. Normalmente o gás empregado é o argônio, portanto, íons de argônio são as espécies que atingem a superfície (GOBBI, 2013). Na Figura 21 se mostra uma representação esquemática da técnica de pulverização catódica.

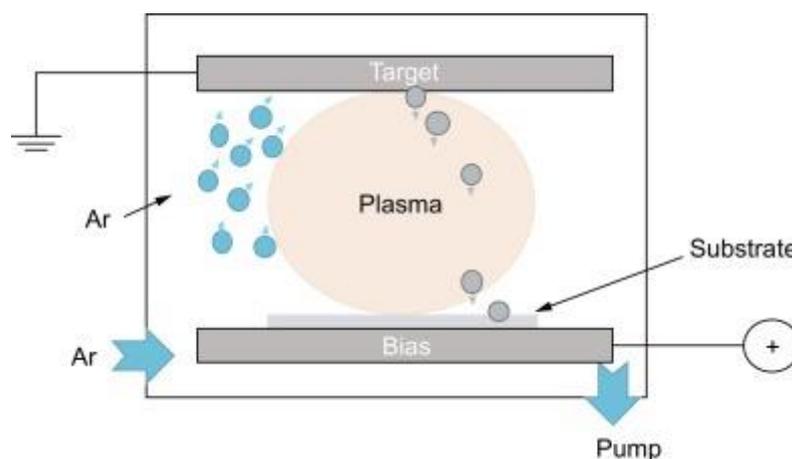


Figura 21: Uma representação esquemática que mostra a técnica de pulverização catódica padrão. Ref. (ZAFAR, 2019).

3.2 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DE ZnO

3.2.1 Preparação dos substratos

Os substratos de vidro usados para o crescimento foram cortados em dimensões de 0,5 x 0,5 cm. Foi realizado previamente um processo de limpeza nesses substratos antes do processo de crescimento dos filmes. Esse processo de limpeza foi realizado usando acetona PA em banho

de ultrassom. Para o qual, os substratos foram colocados em um béquer com acetona, posteriormente o referido béquer foi colocado no ultrassom e a limpeza foi realizada por ~15 minutos.

Os substratos limpos foram afixados sobre a superfície do eletrodo com fita dupla face, cono se ilustra na Figura 22.

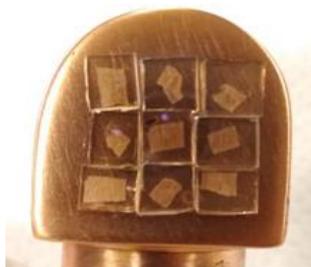


Figura 22: Substratos de vidro previamente limpos e afixados sobre a superfície do eletrodo.

Depois de afixar os substratos de vidro sobre a superfície do eletrodo, o conjunto foi instalado na câmara de vácuo, como se ilustra na Figura 23. Todas as partes da câmara foram previamente limpas com álcool isopropílico.



Figura 23: Montagem dos eletrodos na câmara de vácuo para a deposição.

Assim que os eletrodos foram instalados, a câmara de vácuo foi fechada e a bomba mecânica e posteriormente a bomba difusora foram ligadas para iniciar o bombeamento da câmara para obter o nível de vácuo necessário para iniciar o crescimento dos filmes.

3.2.2 Crescimento dos filmes de óxido de zinco

O crescimento dos filmes foi realizado pela técnica de crescimento de pulverização catódica DC no “Laboratório de filmes finos” da “Universidad Nacional de San Agustín de

Arequipa”, no Peru, coordenado pelo Prof. Dr. David Gregório Pacheco Salazar. Na Figura 24 se ilustra o sistema de deposição dos filmes, câmara e estação de vácuo.



Figura 24: Sistema de deposição usada para crescer os filmes de ZnO.

A câmara de vácuo do sistema de deposição dos filmes de ZnO, é composta por dois eletrodos, um deles constituído pelo alvo (zinco metálico), e no outro eletrodo são colocados os substratos de vidro. Conforme mostrado na Figura 25.

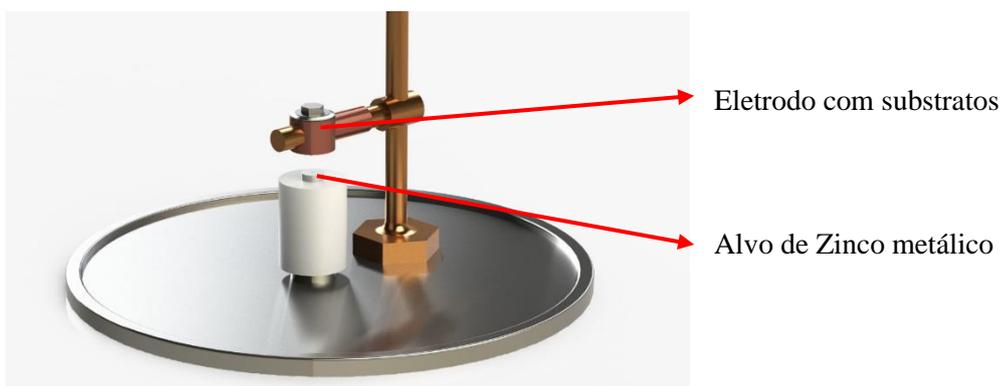


Figura 25: Eletrodos da câmara de vácuo.

Após a correta instalação dos eletrodos, a câmara de vácuo é esvaziada por meio de uma bomba mecânica até atingir uma pressão da ordem de 10^{-2} mbar. Em seguida, se conecta a bomba difusora até atingir uma pressão da ordem de 10^{-6} mbar. Na sequência, a câmara é purgada com gás argônio a uma pressão de $1,0 \times 10^0$ mbar. Logo, então a câmara de vácuo foi novamente esvaziada até atingir uma pressão de $\sim 1,0 \times 10^{-6}$ mbar. O objetivo deste procedimento é para minimizar restos de H_2O , H_2 ou outros possíveis contaminantes que podem estar presentes na câmara de vácuo.

Posteriormente, para o crescimento dos filmes, a pressão de trabalho foi regulada em $1,0 \times 10^{-1}$ mbar com fluxo constante de argônio, conforme mostrado na Figura 26.

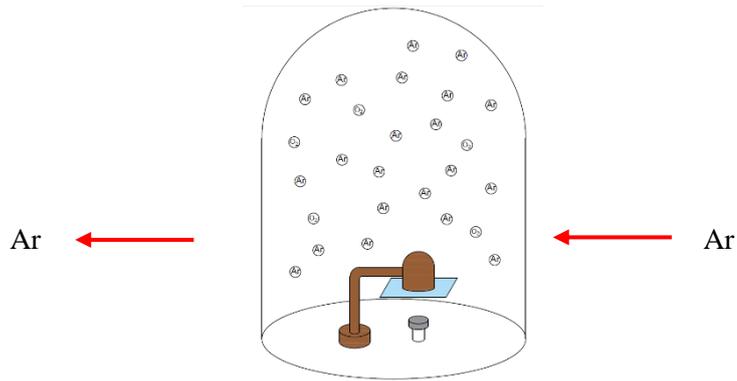


Figura 26: Representação da câmara de vácuo com fluxo de argônio

Uma vez obtida uma pressão constante de $1,0 \times 10^{-1}$ mbar, o crescimento começou com uma diferença de potencial nos eletrodos de aproximadamente 900 V e uma corrente de 3 mA.

Devido a essa diferença de potencial, existe um campo elétrico entre os dois eletrodos que depende da diferença de potencial e da distância de separação dos eletrodos, ver Figura 27.

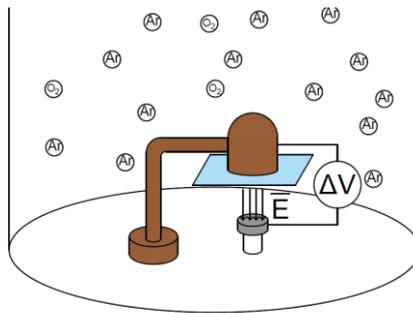


Figura 27: Diferença de potencial e campo elétrico entre os eletrodos.

Essa diferença de potencial entre os eletrodos faz com que os átomos de argônio em torno do alvo de zinco se ionizem, como se ilustra na Figura 28.

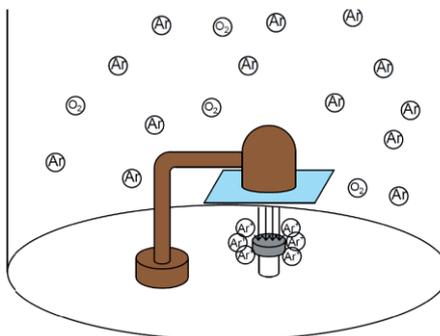


Figura 28 : Átomos de argônio ionizados na câmara de vácuo para deposição.

Esses átomos carregados positivamente são acelerados pelo campo elétrico ganhando energia suficiente para colidir com a superfície do alvo e remover átomos ou moléculas que posteriormente são direcionados e depositados nos substratos. Os átomos de zinco liberados se unem aos átomos de oxigênio restantes na câmara de vácuo durante o processo de deposição, como mostra a Figura 29.

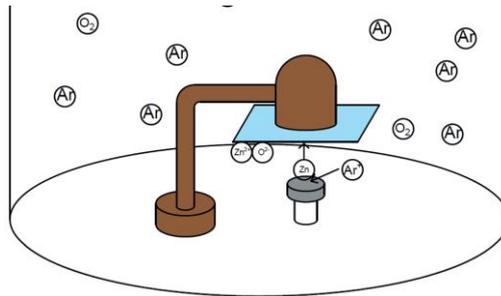


Figura 29: Representação do processo de deposição de óxido de zinco na câmara de vácuo.



Figura 30: Crescimento de filmes de ZnO.

Uma foto obtida durante o processo de deposição é mostrada na Figura 30. A cor violeta é a cor gerada pelo plasma de argônio.

3.2.3 Tratamento térmico em vácuo

Após o crescimento, os filmes foram submetidos a um tratamento térmico em vácuo de $\sim 1,0 \times 10^{-6}$ mbar em diferentes temperaturas (373, 473, 573, 673 e 773 K) durante uma hora. A amostra sem tratamento térmico também foi considerada para a análise.

Esse tratamento térmico em vácuo foi realizado utilizando um tubo de quartzo e um fio de nicromo que é enrolado em volta do tubo, como pode ser visto na Figura 31. Pelo fio se faz circular uma corrente elétrica para aquecer o tubo até atingir a temperatura desejada. O conjunto foi colocado na câmara de vácuo (ver Figura 32).



Figura 31: Tubo de quartzo com fio de nicromo enrolado ao longo do comprimento usado para realizar os tratamentos térmicos.



Figura 32: Montagem para tratamento térmico em vácuo.

Um termopar foi colocado dentro do tubo de quartzo para controlar a temperatura. Posteriormente, a Figura 33 mostra o tratamento térmico na temperatura de 773 K do filme de ZnO.



Figura 33: Tratamento térmico do filme de ZnO na temperatura de 773 K.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES DE ZnO

3.3.1 Caracterização por Raios X

As medidas de difração de Rayos X foram realizadas à temperatura ambiente no Instituto de Geociência da UnB. Para o qual se usou um difratômetro comercial (Rigaku, modelo Ultima IV) com ânodo de cobre e a radiação Cu-K α , ver Figura 34. As medidas foram feitas no intervalo 2θ de 20 a 80°, com um passo de 0,05° e velocidade de 0,5°/min. Para a identificação dos picos foi utilizado o banco de dados *American mineralogist crystal structure database*. Todos os picos foram identificados como pertencentes à fase hexagonal tipo Wurtzita do óxido de zinco.



Figura 34: Difratorômetro comercial Ultima IV, Rigaku. (RIGAKU, 2021).

3.3.1.1 Refinamento Rietveld

Os difratogramas foram refinados usando o método de Refinamento Rietveld para determinar os parâmetros estruturais dos filmes de óxido de zinco. Sabendo-se que os planos cristalográficos obtidos nos difratogramas pertencem à estrutura hexagonal Wurtzita do óxido de zinco, os parâmetros encontrados foram a , c , volume da célula unitária, estresse e tamanho do cristalito.

Esses refinamentos foram realizados utilizando o programa de acesso livre GSAS (General Structure Analysis System) (TOBY e VON DREELE, 2013). Foi utilizado um arquivo com extensão (.cif) da estrutura hexagonal Wurtzita ZnO fornecido pelo *American Mineralogist Structure Database*, que contém todas as informações necessárias da estrutura, como posições atômicas, grupo espacial, ângulos entre os eixos da estrutura e parâmetros de rede da estrutura Wurtzita de ZnO. Os picos de difração foram modelados usando funções Lorentzianas.

Para estimar o tamanho do cristalito $\langle D \rangle$ e o estresse residual $\langle \epsilon \rangle$, foram usadas as seguintes equações:

$$\langle D \rangle = \frac{18000k\lambda}{\pi X} \quad (13)$$

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\pi Y}{18000} \times 100\% \quad (14)$$

Onde:

X e Y representam os parâmetros LX e LY no programa GSAS, associados com o tamanho da partícula e a microtensão, respectivamente.

$K = 0,9$ é a constante de Scherrer ou fator de forma.

$\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$ é o comprimento de onda dos raios-X.

Para determinar o tamanho do cristalito também foi usada a equação de Scherrer.

$$D_{(002)} = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (15)$$

Onde, β representa a largura a meia altura, FWHM (Full Width at Half Maximum) do pico principal (002) e θ é o ângulo de difração.

3.3.2 Caracterização morfológica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Com o objetivo de conhecer a morfologia da superfície e a espessura dos filmes de ZnO, foram realizadas medidas de microscopia utilizando o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 7001 - F, no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB, ver Figura 35.



Figura 35: Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) JEOL, modelo JSM 7001 - F, no Laboratório de Microscopia Eletrônica no Instituto de Ciências Biológicas da UnB.

3.3.3 Caracterização morfológica por Microscopia de Força Atômica (MFA)

Para estudar a superfície e obter a rugosidade e tamanho médio do grão nos filmes de ZnO foram realizadas medidas utilizando o microscópio de força atômica do Núcleo de Física Aplicada do Instituto de Física, Nanosurf, modelo Flex AFM, ver Figura 36.

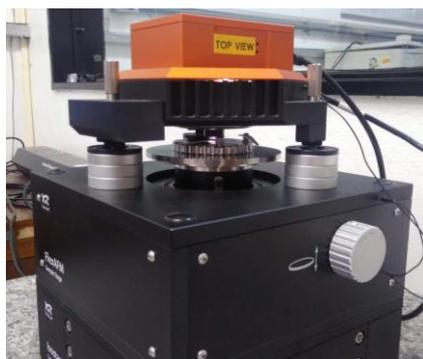


Figura 36: Microscópio de força atômica, Nanosurf, modelo Flex AFM.

Para as medidas de rugosidade e de tamanho médio de grão, foi utilizado o programa Gwyddion, gratuito e de código aberto que processa e analisa os dados 2D (NEČAS e KLAPETEK, 2012).

Para obter o tamanho médio de grão, foi utilizado o método *Mark by Watershed* incorporado no programa. Este método utiliza uma “gota virtual” que cai na superfície dos grãos e preenche os mínimos locais marcando assim o contorno de grão. Desta forma, o programa pode identificar as posições dos grãos e então determinar o volume ocupado por cada grão separadamente.

2.6.1 Caracterização por Espectroscopia no ultravioleta - visível (UV-Vis)

As medidas de transmitância e absorvância foram realizadas à temperatura ambiente no laboratório de caracterização óptica do Núcleo de Física Aplicada (NFA) do Instituto de Física da UnB para todos os filmes de ZnO. Essas medidas foram obtidas usando um espectrômetro comercial Shimadzu, modelo UV-2600, ver Figura 37.



Figura 37: Espectrômetro comercial Shimadzu, Modelo UV-2600.

As medidas de absorvância e transmitância foram realizadas na faixa de comprimento de onda de 200 a 900 nm e resolução de 0,87 nm, utilizando 2 porta-amostras de filmes com cavidade suficiente para a passagem do laser pelo centro das amostras.

Com as medidas feitas por absorvância, foi possível obter o gap óptico pelo método de Tauc, e a energia de Urbach dos filmes de ZnO.

3.3.4 Caracterização por Espectroscopia Raman

As propriedades vibracionais de todos os filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente em temperaturas de 373, 473, 573, 673, 773K foram estudadas.

As medidas foram realizadas a temperatura ambiente no Laboratório de Espectroscopia Raman do NFA do Instituto de Física da Universidade de Brasília. Para o qual se usou o espectrômetro Horiba Scientific, modelo LabRam HR Evolution, ver Figura 38. Os espectros Raman foram obtidos na faixa de 80 a 700 cm^{-1} com resolução de 1cm^{-1} e usando um laser verde de 532 nm e potência de 5mW.



Figura 38: Espectrômetro Raman, LabRam HR Evolution do NFA.

3.3.5 Caracterização por fotoluminescência

A caracterização das propriedades luminescentes foi realizada com o objetivo de estudar os defeitos intrínsecos dos filmes de ZnO depositados por DC Sputtering. As medidas de fotoluminescência à temperatura ambiente foram realizadas na faixa de energias de 1,2 a 2,8 eV usando um laser azul de 405 nm com uma potência de 10 mW. Estas medidas de fotoluminescência foram realizadas no NFA do Instituto de Física da Universidade de Brasília para todos os filmes de ZnO. Para estas medidas também se usou o espectrômetro Horiba Scientific, modelo LabRam HR Evolution (Figura 38).

3.3.6 Caracterização Elétrica

As medidas de resistividade elétrica foram feitas variando a temperatura de 90 a 300K com o objetivo de estimar a energia de ativação usando a equação de Arrhenius. Por causa do alto valor da resistência elétrica, as medidas de resistividade para as amostras tratadas termicamente em 300 e 373K foram feitas na região de 230 a 300 K. Já para as amostras tratadas a 473, 573, 673 e 773K, as medidas de resistividade foram feitas na região de 90 a 300 K. Para isto, foi usado um criostato da Janis Research Company Inc. resfriando com nitrogênio líquido para baixar a temperatura da amostra. A temperatura foi controlada com um controlador Lakeshore, modelo

DRC-92CA. Se usou uma fonte de corrente Keithley 6220 e um nanovoltímetro Keithley 2182A. Estas medidas de resistividade elétrica foram feitas no Laboratório de síntese de Nanomateriais e Caracterização magnética – LSNM, do NFA do Instituto de Física, ver Figura 39.



Figura 39: Estação de medidas elétricas resfriado com nitrogênio líquido

3.4 MEDIDAS DE SENSIBILIDADE A METANO (CH_4)

As medidas de sensibilidade dos filmes de ZnO a gás metano foram realizadas no Laboratório de síntese de nanomateriais e caracterização magnética (LSNCM) do NFA. As medições foram realizadas em diferentes temperaturas de operação (temperatura na qual o teste de sensibilidade foi realizado) como 323, 373, 423, 473 e 523K.

Para o qual, se usou uma pequena câmara montada para este fim que conta com aquecedor e sensor para controlar a temperatura via o controlador Lakeshore, modelo 310 (ver Figura 40). Sobre a amostra são depositados contatos elétricos feitos com tinta de prata. Esses contatos são usados para medir a resistência elétrica da amostra com um multímetro DMM Keithley, modelo 196. A câmara de testes de sensibilidade conta com uma entrada e uma saída de gás. Para a reação, se usou oxigênio puro (>90%), como gás oxidante, e uma mistura de 5% de metano (CH_4) com 95% de argônio, como gás redutor.

A temperatura de operação foi determinada com o controlador de temperatura durante os testes de sensibilidade. O fluxo de gás foi de 100 cc/min, controlado por um fluxômetro. O mesmo fluxo foi usado para todas as amostras.

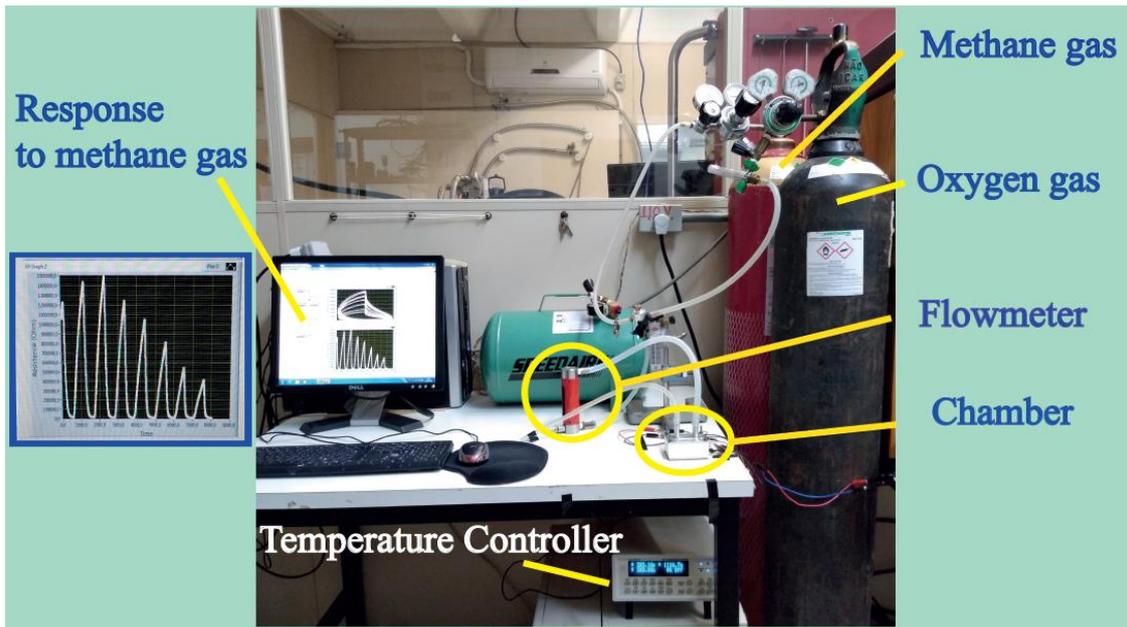


Figura 40: Estação de medidas de sensibilidade usada para os testes de gás metano (PAZ-CORRALES, 2021).

CAPÍTULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTAIS E DISCUSSÃO

4.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

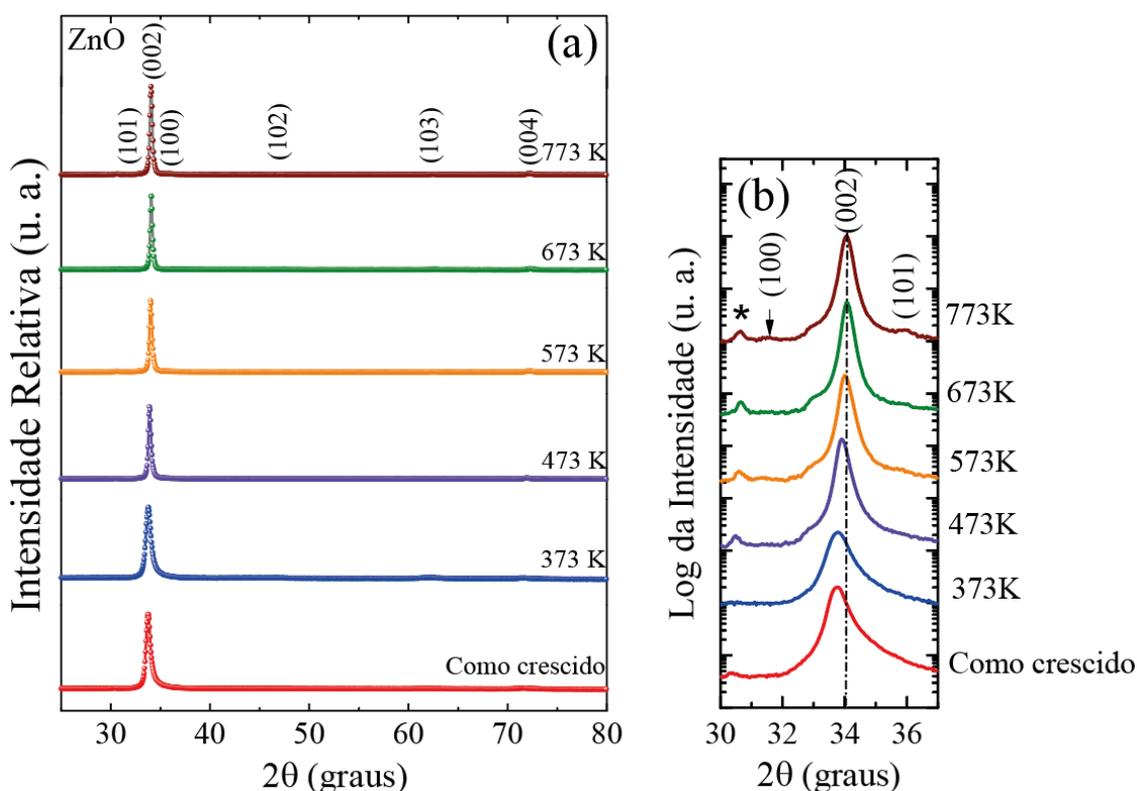


Figura 41: (a) Padrões de difração de raios-X dos filmes de ZnO como crescido (300 K) e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673, 773 K, em vácuo. (b) Deslocamento do pico (002) com o aumento da temperatura.

A Figura 41 (a) mostra os padrões de difração de raios X dos filmes de ZnO como crescido (300 K) e tratados termicamente em 373, 473, 573, 673, 773 K em vácuo. Os picos de difração (100), (002), (101), (102), (103) e (004) correspondem à estrutura hexagonal do tipo *Wurtzita* (grupo espacial $P6_3mc$). Como pode observar-se na Figura 41 (a), a intensidade do pico (002) é muito maior em comparação com a intensidade dos outros picos, tanto que esses outros picos só podem ser visualizados no gráfico em escala logarítmica. Isto indica que todos os filmes apresentam uma forte orientação preferencial ao longo da direção [002], mesmo na amostra como

crescida. Além disso, foi identificado um pico adicional de intensidade fraca, que só pode ser observado em escala logarítmica, e representado por (*) na Figura 41 (b) foi atribuído à difração principal da radiação Cu-K β não filtrada, o qual foi observado também por Varnagiris et al. (VARNAGIRIS, 2021).

A orientação preferencial ao longo do eixo c ou direção [002] foi relatada na literatura por diferentes autores (GONÇALVES, 2018) - (KUMAR, 2019) - (PATIL, NIMBALKAR e PATIL, 2018) - (SÁNCHEZ-MARTÍN, 2021) - (DARMA, 2019) - (PAL, 2017) e pode ser obtida em ZnO tratado termicamente em diferentes atmosferas como O₂, N₂ ou vácuo (WEI, 2007). Essa orientação preferencial no plano (002) perpendicular ao substrato, se deve a que a energia de formação do cristal é menor nessa direção, deixando a superfície polar mais estável em comparação com os outros planos (MORA-FONZ, 2017).

Alguns autores relataram que filmes finos depositados pela técnica sputtering em temperaturas próximas à temperatura ambiente se formam na fase Wurtzita com relativa baixa cristalinidade, a que pode ser melhorada com o aumento da temperatura do substrato ou com o aumento do tempo de deposição (BENSMAINE e BENYOUCEF, 2014) (BANERJEE, 2006).

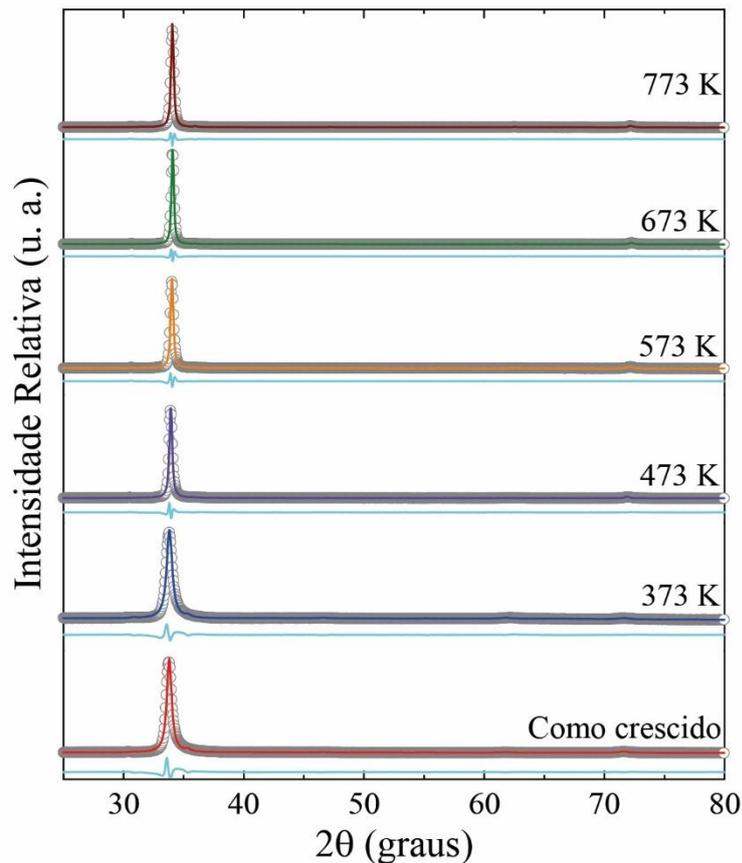


Figura 42: Refinamento Rietveld de filmes de ZnO como crescido (300K) e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773K, em vácuo.

Na Figura 41 (b) se mostra em detalhe o deslocamento do pico principal (002) para maiores ângulos de difração (2θ) ao aumentar a temperatura de tratamento térmico. O 2θ é de $33,77^\circ$ para o filme como crescido e tende para $2\theta=34,4^\circ$ na amostra tratada a 773K, que é o valor esperado para o ZnO bulk (MUCHUWENI, SATHIARAJ e NYAKOTYO, 2017). Este resultado sugere que o tratamento térmico induz relaxamento ou diminuição de tensões na rede cristalina dos filmes, sendo necessário aumentar a temperatura de tratamento até $T\sim 600$ K para obter-se um estado completamente relaxado (ver Figura 41 (b)).

Para uma análise mais detalhada, foi realizado o refinamento de Rietveld para todas as amostras, os quais podem ser observados na Figura 42 (em escala linear) e na Figura 43 (em escala logarítmica). Na Tabela 4 estão listados os diferentes parâmetros obtidos das análises, como os parâmetros da rede **a** e **c**, volume da célula unitária, tamanho do cristalito $\langle D \rangle$ e estresse residual $\langle \epsilon \rangle$. Também, foram incluídos os valores de largura (FWHM) e ângulo (2θ) correspondentes à reflexão (002).

Tabela 4: Parâmetros da rede a e c , volume da célula unitária, tamanho do cristalito $\langle D \rangle$, estresse residual $\langle \varepsilon \rangle$, c/a , FWHM e posição 2θ do pico (002).

| | Como crescido | 373 K | 473 K | 573 K | 673 K | 773 K | Bulk ZnO* |
|---|---------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|
| a | 3,308 | 3,308 | 3,259 | 3,254 | 3,246 | 3,245 | 3,25 |
| c | 5,250 | 5,247 | 5,230 | 5,216 | 5,208 | 5,211 | 5,207 |
| Volume (\AA^3) | 49,757 | 49,715 | 48,11 | 47,835 | 47,509 | 47,532 | 47,63 |
| $\langle D \rangle$ (nm) | 43,724 | 35,518 | 75,395 | 79,602 | 78,340 | 63,778 | - |
| $\langle \varepsilon \rangle$ (%) | 1,582 | 1,746 | 0,760 | 0,692 | 0,461 | 0,490 | - |
| c/a | 1,587 | 1,586 | 1,605 | 1,603 | 1,605 | 1,606 | 1,602 |
| FWHM \rightarrow (002) | 0,466 | 0,544 | 0,248 | 0,233 | 0,187 | 0,219 | - |
| $2\theta \rightarrow$ (002) ($^\circ$) | 33,771 | 33,789 | 33,903 | 34,003 | 34,057 | 34,036 | 34,47 |

A dependência dos parâmetros estruturais sobre a temperatura de tratamento obtidos das análises se mostra graficamente na Figura 44.

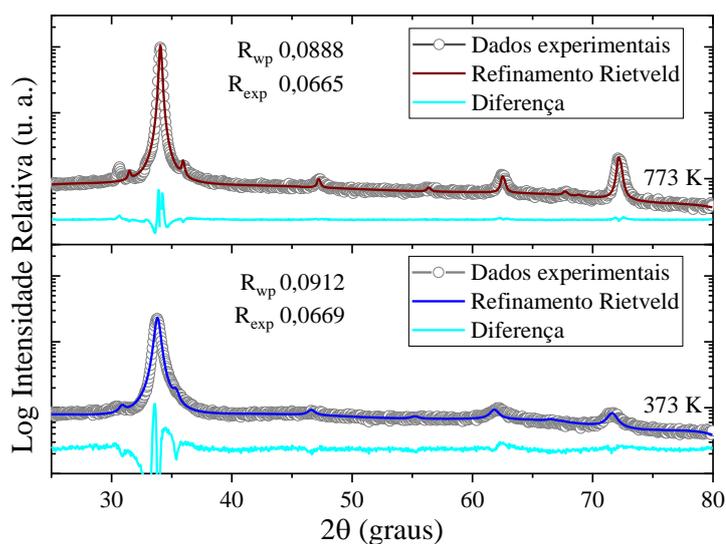


Figura 43: Refinamento de Rietveld dos padrões de raios X dos filmes de ZnO tratados termicamente a 373 e 773K, em vácuo.

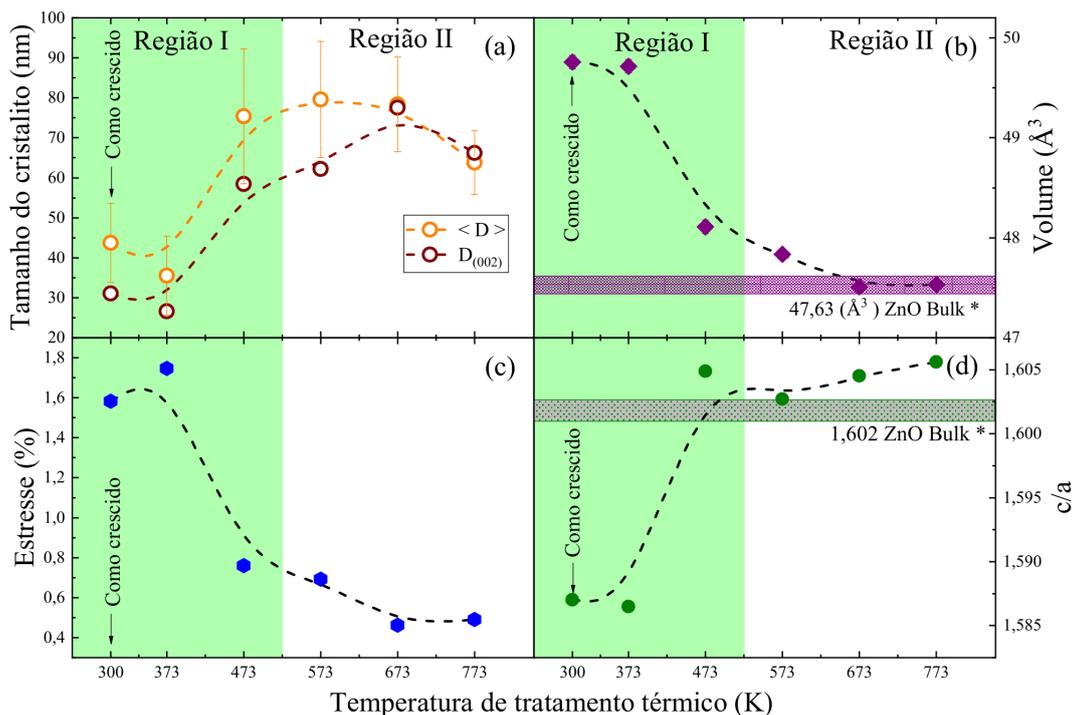


Figura 44: (a) Tamanho do cristalito, (b) volume da célula unitária, (c) estresse e (d) parâmetro c/a dos filmes de ZnO como crescido (300 K) e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo.

Na figura 44 (a) observa-se um aumento do tamanho do cristalito com o aumento da temperatura de tratamento tanto para $\langle D \rangle$ como para $D_{(002)}$. Acredita-se que esta tendência está relacionada com a temperatura de tratamento térmico, em vácuo, que leva à diminuição da região de interface entre os grãos, provocando uma melhora na cristalinidade. Isto é evidenciado pela diminuição da FWHM do pico principal (002) como listado na Tabela 4. No entanto, para tratamentos térmicos em temperaturas acima de 573K, os filmes apresentam uma ligeira diminuição no tamanho do cristalito, $\langle D \rangle$. Este resultado é consistente com reportes na literatura em filmes de ZnO depositados sobre substratos de Si (AL ASMAR, 2005). Esses autores indicam uma melhora na qualidade cristalina de filmes de ZnO após tratamento térmico em ~573 K.

Na figura 44 (b) e (c) se observa que um maior volume da célula unitária e estresse residual são obtidas para a amostra como crescida e esses maiores valores destes parâmetros permanecem nas amostras tratadas em temperaturas baixas (<473K). Tratamentos térmicos em temperaturas maiores levam à diminuição do estresse residual e do volume da célula unitária à medida que se aumenta a temperatura de tratamento.

A amostra como crescida (300 K) pode apresentar diferentes defeitos intrínsecos coexistindo, como interstícios e vacâncias nos sítios cristalinos, que podem se formar durante o processo de deposição. Esses defeitos podem produzir deformações da rede cristalina, portanto,

podem produzir um incremento no estresse residual, assim como um aumento no volume da célula unitária.

Dependendo da temperatura de tratamento térmico em um ambiente de vácuo, alguns desses defeitos cristalinos podem ser removidos. A remoção de defeitos como interstícios e vacâncias, pode causar alterações na estrutura, produzindo um efeito de relaxamento. Esse efeito de relaxamento, pode refletir-se em alterações no volume da célula unitária e no estresse da rede. Este efeito de relaxamento deve estar também relacionado com a tendência mostrada pela razão c/a , a qual tende para o valor esperado para ZnO bulk de 1,602 (MESKINE e MULHERAN, 2011), como se mostra na Figura 44 (d).

Por outro lado, reportes na literatura indicam que o crescimento preferencial de nanoestruturas ao longo do eixo c favorece a formação de defeitos como vacâncias de oxigênio e zinco intersticiais (MONTERO-MUÑOZ, 2020). Além disso, a geração de vacâncias de oxigênio parece ser favorecida com o aumento da temperatura de tratamento térmico em ambiente de vácuo, esperando-se um pico acentuado de desoxidação parcial em nanoestruturas de ZnO para ~ 528 K (WANG, 2018).

Como descrito no Capítulo 2, cada átomo de zinco está ligado a 4 átomos de oxigênio e vice-versa, formando tetraedros tipo ZnO_4 . Reportes indicam que devido à presença de uma vacância de oxigênio num tetraedro de ZnO_4 , o comprimento da ligação $Zn^{2+}-O$ é encurtado (WANG, 2018). Li et al. relataram que a formação de vacâncias de oxigênio pode causar alterações nos parâmetros da rede (LI, 2012). Os autores reportaram um deslocamento do pico (002) para ângulos maiores (o qual foi relacionado com uma redução no estresse residual), que está relacionado com a diminuição do parâmetro de rede em filmes de ZnO tratado termicamente em vácuo. Também, o aumento na intensidade do pico de absorção O 1s do espectro de absorção de fotoelétrons (XPS) foi associado ao aumento da densidade de vacâncias de oxigênio na rede (LI, 2012).

Portanto, são propostos dois processos para explicar a redução do volume da célula unitária e a diminuição do estresse residual com o aumento da temperatura de tratamento térmico em vácuo:

- 1) Remoção dos defeitos da rede cristalina formados durante o crescimento na amostra como crescida (300 K) e a liberação estresse residual à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico.
- 2) Aumento da densidade de vacâncias de oxigênio na rede cristalina devido à alta temperatura de tratamento térmico e o ambiente de vácuo no qual se realiza esse tratamento térmico.

4.2 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA

Na Figura 45 mostram-se as micrografias de superfície de filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente em vácuo a 373, 473, 573, 673 e 773 K. Pode-se observar que a amostra como crescida apresenta grãos de tamanhos variados. Porém, com o aumento da temperatura, o tamanho dos grãos tende a aumentar. Esse aumento do tamanho do grão sugere uma melhora na cristalinidade dos filmes, o que é consistente com reportes na literatura. Segundo Li et al., o aumento da temperatura (> 473 K) melhora a qualidade cristalina dos filmes de ZnO o que se reflete numa menor concentração de defeitos no cristal (LI, YANG e ZHU, 2017).

Imagens de seção transversal obtidas por MEV foram utilizadas para obter a espessura de todos os filmes de ZnO, ver Figura 46. A espessura estimada dos filmes se encontra na Tabela 5. Como pode observar-se, existem diferenças entre os valores da espessura. Esta variação foi associada a inomogeneidades produzidas durante o processo de crescimento dos filmes, os quais foram crescidos ao mesmo tempo e cujos substratos sobre os quais foram depositados ocuparam posições diferentes com relação ao alvo na câmara sputtering (ver capítulo 3, Deposição dos filmes de ZnO). Sabe-se que as posições dos substratos com respeito ao alvo podem produzir variações na espessura dos filmes de ZnO quando depositados pela técnica DC sputtering como o reportado por Bakar et al. (BAKAR, 2009).

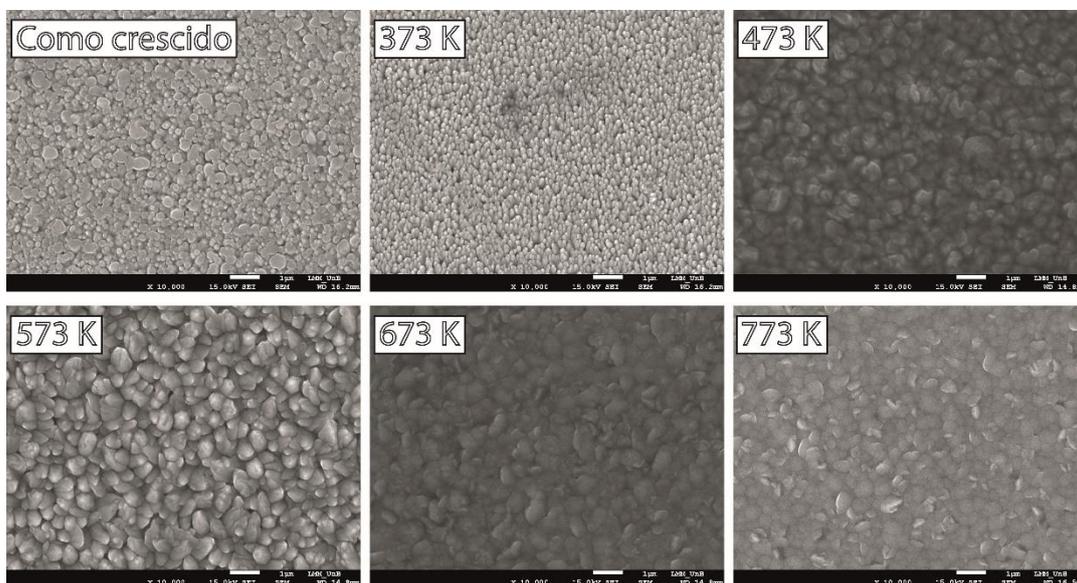


Figura 45: Imagens MEV da superfície dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773K, em vácuo.

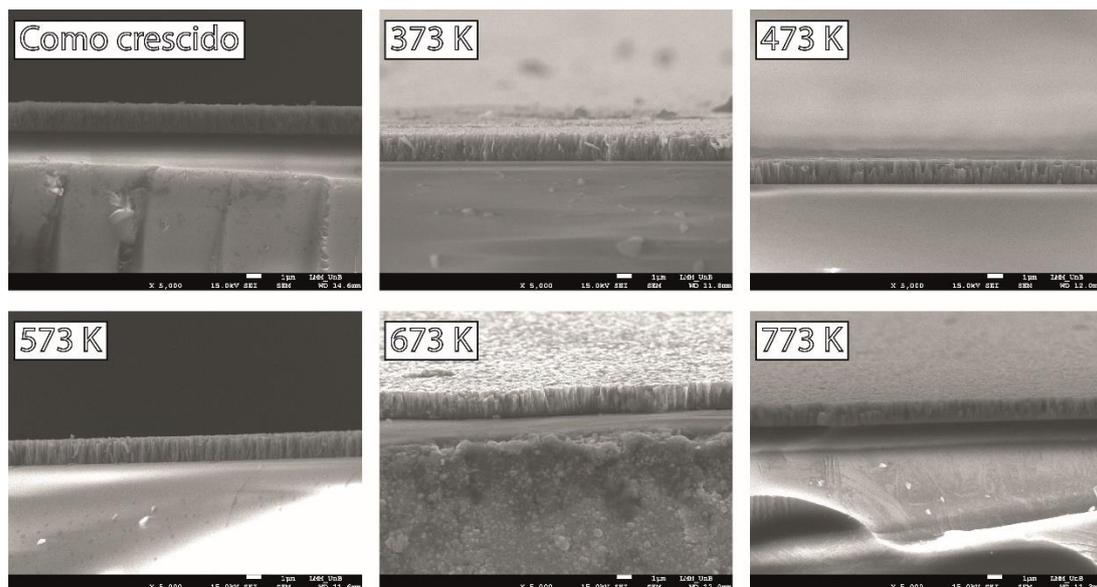


Figura 46: Imagens MEV da seção transversal dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo.

Na Figura 46 mostra-se que os filmes de ZnO apresentam um crescimento colunar perpendicular à superfície do substrato. Essa direção colunar foi associada com o eixo c (a direção [002]) da estrutura hexagonal (Wurtzita) do ZnO. Segundo a literatura, este tipo de crescimento colunar é característico de filmes de ZnO depositados por sputtering (NANDI e MAJOR, 2017).

Tabela 5: Espessura determinada das imagens MEV, rugosidade e tamanho médio do grão determinada por MFA dos filmes de ZnO.

| | Como crescido | 373 K | 473 K | 573 K | 673 K | 773 K |
|---|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Espessura (μm) | 1,91 | 1,87 | 1,52 | 1,67 | 1,83 | 1,58 |
| Rugosidade (nm) | 17,0 | 12,2 | 15,7 | 15,1 | 36,6 | 22,3 |
| Tamanho médio de grão (nm) | 82,6 | 59,2 | 70,8 | 72,6 | 92,9 | 88,1 |

Na figura 47 são mostradas as imagens obtidas por Microscopia de Força Atômica (MFA) e utilizadas para determinar a rugosidade e o tamanho médio do grão dos filmes de ZnO, como descrito no Capítulo 3. Os valores da rugosidade e tamanho médio de grão são listados na Tabela 5.

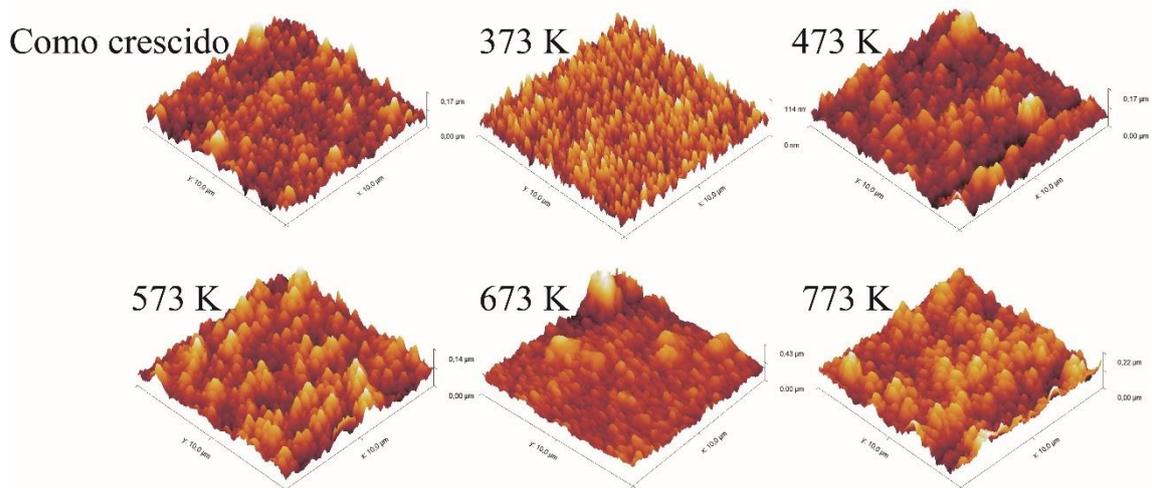


Figura 47: Imagens obtidas por MFA da superfície dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo.

Podemos observar novamente as características de um crescimento colunar perpendicular à superfície do substrato que se destacam pelas cúspides observadas na Figura 47, consistente com as imagens obtidas por MEV.

Como se observa na Tabela 5, o tamanho médio de grão mostra uma dependência com a temperatura de tratamento térmico. O tamanho do grão aumenta com a temperatura de tratamento térmico, com exceção do filme como crescido que mostra um tamanho de grão maior, o que deve estar associado com a natureza do filme como crescido. Esse filme, mostra bastantes defeitos, o que se reflete numa superfície bastante irregular. O tratamento térmico provoca uma melhora na distribuição de tamanho dos grãos, como pode ser visto através das imagens MEV (Figura 45) e corroborado pelas medidas de MFA.

Os valores de rugosidade encontrados na tabela 5 estão de acordo com o valor de rugosidade de 47 nm reportado na literatura para um filme como crescido, altamente orientado ao longo do eixo c de ZnO e depositado por RF sputtering sobre vidro (DANIEL, 2010). Já Fang et al. relataram valores de rugosidade na faixa de 1 - 8 nm para filmes de ZnO orientados ao longo do eixo c, depositados por RF sputtering sobre substratos de Si e tratados em ar em diferentes temperaturas (FANG, 2005).

Como se observa na Tabela 5, não se encontrou uma tendência clara da rugosidade com o aumento da temperatura de tratamento térmico. No entanto, pode-se observar claramente uma heterogeneidade nas características da superfície dos filmes. Essa heterogeneidade foi relacionada com as distorções na rede cristalina causadas pela formação de defeitos (KUMAR, 2017). Devemos mencionar que a rugosidade é um fator de suma importância e deve ser levada em conta, principalmente para as aplicações que envolve propriedades superficiais como sensores resistivos de gás, já que a rugosidade pode aumentar a área superficial dos filmes. Uma área superficial

maior implica aumento na resposta do sensor, devido ao aumento da área de contato do filme com o gás a ser detectado (BHATI, 2018).

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

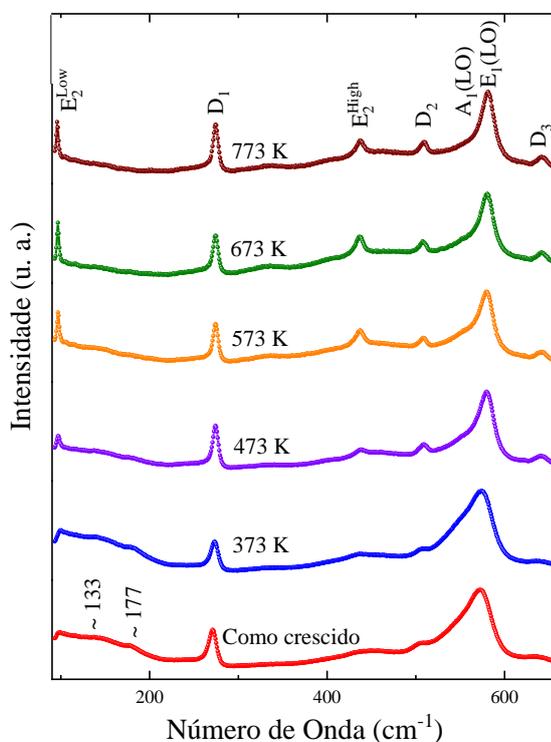


Figura 48: Espectros Raman dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo.

A Figura 48 mostra os espectros Raman dos filmes de ZnO, tanto do filme como crescido, como dos filmes tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em ambiente de vácuo. Como se mostra na figura, foram identificados picos nas posições ~ 98 , ~ 274 – 455 , ~ 510 , ~ 550 , ~ 574 , ~ 643 cm^{-1} na amostra como crescida, além de uma banda larga na região de ~ 80 a ~ 220 cm^{-1} . Essa banda larga foi associada à desordem estrutural, defeitos formados durante a deposição à frio (substrato à temperatura ambiente) dos filmes de ZnO (XU, 2001). Segundo a teoria de grupos (ver Capítulo 2), os picos em ~ 98 , ~ 455 , ~ 550 , ~ 574 cm^{-1} podem ser identificados como sendo os modos canônicos E_2^{Low} , E_2^{High} , $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ da estrutura Wurtzita de ZnO, o que confirma a formação desta fase nos filmes de ZnO. Como foi mencionado anteriormente, o modo não polar E_2^{Low} está associado ao movimento dos átomos da sub-rede de zinco. Já o modo E_2^{High} está associado às vibrações da sub-rede de oxigênio (KUMAR, 2012). A fraca intensidade destes modos na amostra como crescida parece estar relacionada com a formação da fase Wurtzita no

filme depositado com o substrato à temperatura ambiente (XU, 2001) e a estabilização de defeitos estruturais que afetam a intensidade destes modos não polares, em especial o modo E_2^{High} que está associado com as vibrações da sub-rede de oxigênio, uma vez que o filme foi depositado num ambiente pobre em oxigênio. Já os modos A_1 e E_1 são modos polares, suas vibrações polarizam os íons da célula unitária, resultando na criação de um campo eletrostático e dividindo os modos polares em componentes ópticos longitudinais (LO) e transversais (TO) (BERGMAN, 2005). Os fônons do modo A_1 são polarizados ao longo da direção z (eixo c), enquanto os fônons do modo E_1 são polarizados no plano xy da estrutura Wurtzita e sua observação depende da geometria de espalhamento (SANDER, 2012). No caso de geometria de retroespalhamento usada para as medidas deste trabalho, a incidência e espalhamento de luz é paralelo ao eixo c , uma vez que os filmes mostram um crescimento colunar ao longo deste eixo c , o qual se encontra perpendicular à superfície do substrato. Isto favorece a observação do modo $A_1(LO)$, além dos modos E_2 (DAS e MONDAL, 2014). A observação do modo $E_1(LO)$ reflete a desordem estrutural, favorecido pelo ambiente pobre em oxigênio durante o crescimento do filme que leva à quebra de ligações Zn-O nas interfaces dos grãos o que pode provocar uma amplificação ressonante da intensidade dos fônons LO (MONTENEGRO, 2013).

Como se observa na Figura 48, os espectros Raman das amostras tratadas mostram picos bem mais resolvidos à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Já a banda na região de baixo número de onda (~ 80 a ~ 220 cm^{-1}) fica menos intensa chegando praticamente desaparecer nos filmes tratados termicamente em temperaturas acima de 473K, sugerindo a remoção progressiva da desordem estrutural estabelecida durante o crescimento dos filmes.

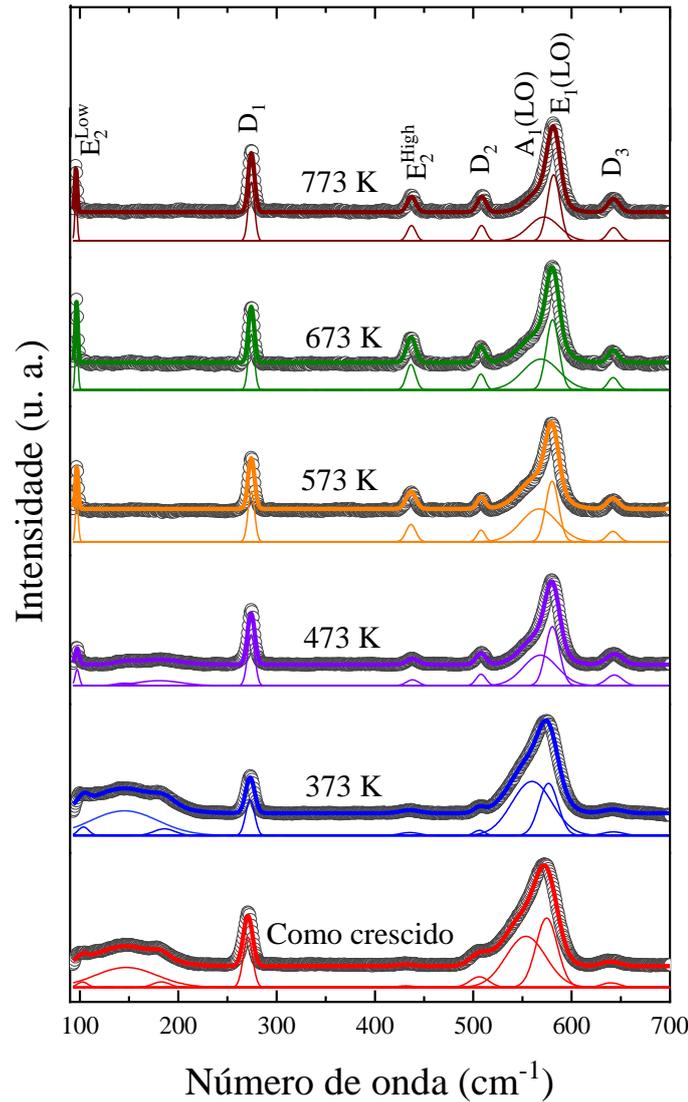


Figura 49: Ajuste dos espectros Raman com picos gaussianos dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773 K, em vácuo.

Para uma análise mais detalhada do efeito do tratamento térmico sobre as características dos modos Raman, foi realizado um ajuste dos espectros considerando picos gaussianos, como se mostra na Figura 49. Uma característica em comum de todos os picos é a sua melhor definição (larguras dos picos cada vez mais estreitas) à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico como se exemplifica na Figura 50 para o modo E_2^{High} . Como se observa, a largura do pico (FWHM) é de $\sim 20 \text{ cm}^{-1}$ na amostra como crescida. Esta largura fica mais fina (pico estreito) com o incremento da temperatura de tratamento térmico atingindo um valor de $\sim 10 \text{ cm}^{-1}$ na temperatura de 473K. Acima desta temperatura, a largura do pico permanece inalterado, indicando uma mudança de regime relacionada com a temperatura de tratamento em $\sim 473\text{K}$. Essa diminuição da largura a meia altura com o aumento da temperatura de tratamento térmico, implica

uma melhora na cristalinidade dos filmes de ZnO (MUCHUWENI, SATHIARAJ e NYAKOTYO, 2017). Este resultado é consistente com os resultados obtidos por difração de raios X, que indica uma eliminação progressiva de defeitos estruturais que provocam tensões na rede e recristalização em tratamento térmico com temperaturas de até 473 K. Para tratamentos acima dessa temperatura, a rede parece ter atingido um estado mínimo de relaxação estrutural.

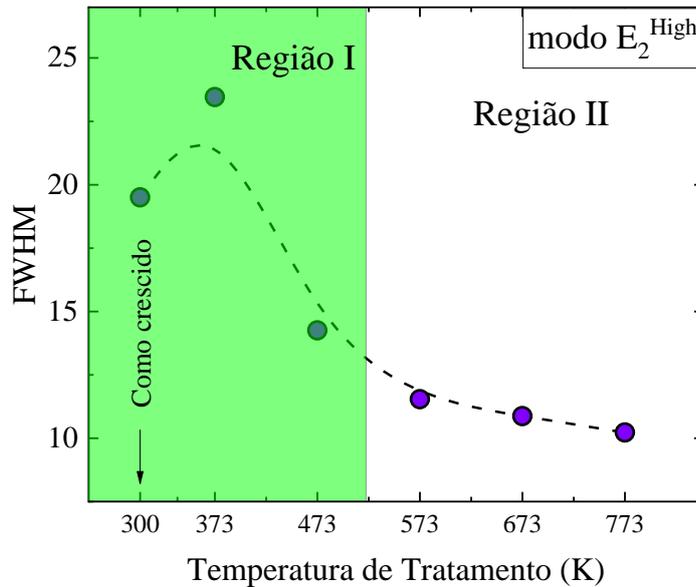


Figura 50: Largura a meia altura (FWHM) do modo E_2^{High} de ZnO em função da temperatura de tratamento, em vácuo.

Por outro lado, a dependência das posições dos picos E_2^{Low} , E_2^{High} , $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ na temperatura de tratamento térmico é mostrado na Figura 51 (a). O tratamento térmico a 373 K provoca um deslocamento para maiores números de onda do pico E_2^{High} , o qual fica menos evidente para o pico E_2^{Low} . Segundo a literatura, o modo E_2 é sensível a distorções na rede. Šćepanović et al. observaram que o modo E_2^{High} se deslocava para menores números de onda na presença de tensões (compressão) ao longo do eixo c. Esse deslocamento do modo vibracional para energias menores foi associado ao aumento de desordem estrutural induzido durante a moagem de ZnO em pó (ŠĆEPANOVIĆ, 2010). Fukushima et al. mostraram que esse deslocamento para menores energias está relacionado com a presença de vacâncias de oxigênio (FUKUSHIMA, 2017). Otieno et al. também atribuíram esse deslocamento para menores energias (“redshift”) do modo E_2^{High} ao aumento na concentração de vacâncias de oxigênio em filmes finos de ZnO (OTIENO, 2019).

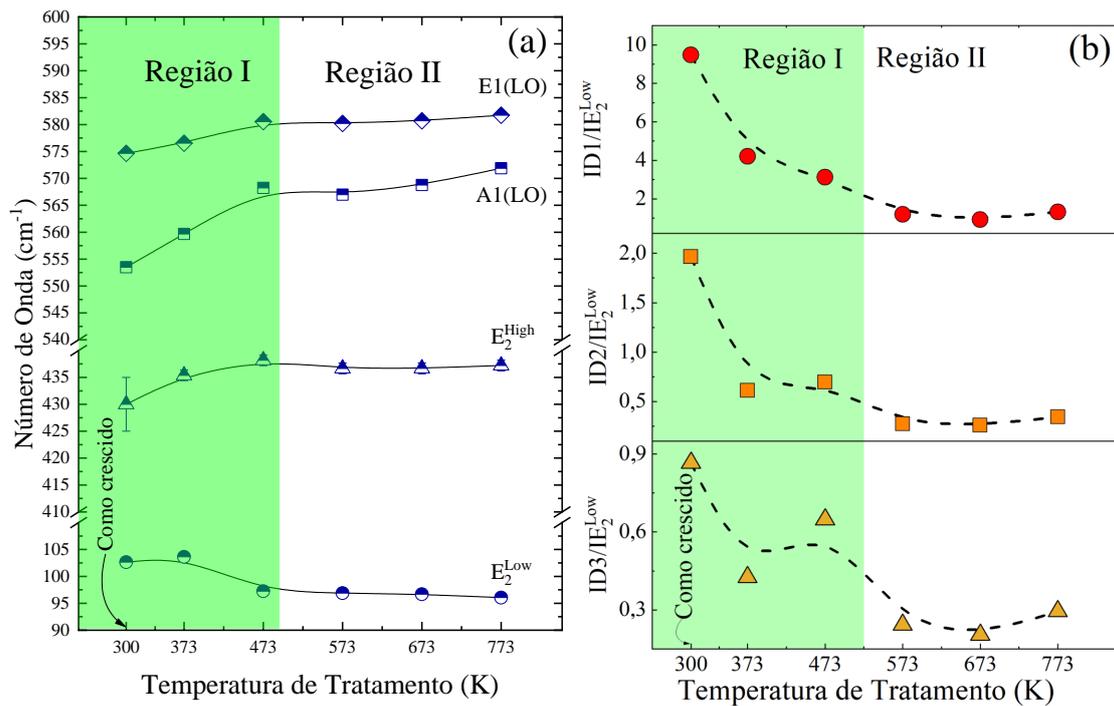


Figura 51: (a) Posições dos modos vibracionais dos filmes finos de ZnO em função da temperatura de tratamento em vácuo. (b) Variação da intensidade relativa dos modos (D_1 , D_2 , D_3) atribuídos a defeitos.

Segundo os resultados estruturais, a amostra como crescida mostra uma compressão ao longo do eixo c , a qual tende a ser eliminada à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Isto explica a posição do modo E_2^{High} em menor energia na amostra como crescida, o que sugere que o modo relacionado com vibrações de oxigênio na rede é mais sensível a efeitos de relaxação (eliminação de defeitos no cristal e eliminação de tensões). Tratamentos térmicos acima de 473K não provocam mais deslocamentos nos modos E_2 , cujas posições são compatíveis (~ 437 e $\sim 96 \text{ cm}^{-1}$, respectivamente) com os valores reportados para filmes de ZnO com $20 \mu\text{m}$ de espessura (DECREMPS, 2002).

Os modos polares: $A_1(LO)$, $E_1(LO)$ mostram uma forte dependência com a temperatura de tratamento térmico. Ambos modos mostram um deslocamento para maiores números de onda que fica acentuado até a temperatura de $\sim 473\text{K}$. Após esta temperatura, o modo $E_1(LO)$ mostra uma desaceleração até atingir o valor de $\sim 581\text{cm}^{-1}$ para o tratamento térmico em 773K. Já o modo $A_1(LO)$ fica aproximadamente constante em $\sim 560 \text{ cm}^{-1}$. Podemos dizer que os deslocamentos desses modos Raman para valores esperados de ZnO bulk provocado pelo aumento da temperatura de tratamento sugerem a tendência ao estado de relaxamento; ou seja, a redução de tensões e eliminação de defeitos estruturais estabilizados na amostra como crescida, sendo necessário somente uma temperatura de tratamento térmico de $\sim 473 \text{ K}$. Segundo reportes

na literatura (ŠĆEPANOVIĆ, 2010), o modo $E_1(LO)$ é sensível à presença de defeitos na rede. Neste sentido, o deslocamento para maiores energias observado para temperaturas acima de 473K implica um aumento progressivo na densidade de defeitos, principalmente vacâncias de oxigênio, à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico. Isto é esperado uma vez que tratamentos térmicos em temperaturas acima de 528 K (255 °C) em vácuo, levam a um processo de desoxidação parcial no sistema ZnO (WANG, 2018), o que está de acordo com o discutido na seção de caracterização estrutural. Ou seja, a região de tratamentos térmicos em temperaturas acima de 473K e em vácuo (região II, na Figura 50 e 51), conduz a geração de uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio na estrutura de ZnO, o que deve refletir-se em alteração das propriedades ópticas.

A presença de outros picos não canônicos da estrutura Wurtzita também são observados em todas as amostras. As posições destes picos são em 270, ~ 500, ~ 630 cm^{-1} para amostra como crescida e sofrem um deslocamento para maiores energias, ficando constantes em ~ 274, ~ 510, ~ 643 cm^{-1} para tratamentos térmicos acima de 573K. Outra característica destes modos é que as suas intensidades relativas (com relação ao modo E_2^{Low}) decaem ligeiramente com o aumento da temperatura de tratamento térmico até ~573 K. Acima desta temperatura, as intensidades destes modos não muda, permanecendo quase constantes (ver Figura 51(b)). Segundo a literatura, foram observados picos nas mesmas posições por Montenegro et al. em nanobarras de ZnO crescidas sobre substrato de safira. Segundo os autores, estes picos estão ausentes quando o crescimento das nanobarras é realizado sobre um “buffer” de ZnO (MONTENEGRO, 2013). Por esta razão, os autores associaram esses picos com modos vibracionais ativados por defeitos. De igual forma, Gluba et al. associaram o pico anômalo em ~ 274 cm^{-1} com vibrações de aglomerados de zinco intersticiais (GLUBA, NICKEL e KARPENSKY, 2013). Por outro lado, Manjón et al. reportaram modos anômalos nas posições 276, ~510 e 646 cm^{-1} assignados aos modos silenciosos B_1^{Low} , $2B_1^{Low}$ e $(TA + B_1^{High})$, respectivamente, os quais ficam Raman ativos devido à quebra da simetria do cristal induzida por defeitos e impurezas (MANJÓN, 2005) (VENKATESH, RAMAKRISHNAN e JEGANATHAN, 2016). Seja qual for a origem destes modos, os defeitos que os provocam podem estar localizados na região de interface entre as colunas e o substrato (MONTENEGRO, 2013), e se estabilizam para permitir o crescimento colunar de ZnO de estrutura Wurtzita sobre o substrato de vidro, à temperatura ambiente. Estes defeitos permanecem nessas regiões de interface da estrutura e resistem ao aumento da temperatura de tratamento térmico, já que fazem parte dos pilares das colunas de ZnO crescidas sobre o substrato.

Também, foram observados outros picos Raman perto do modo E_2^{Low} , nas posições ~133 e ~177 cm^{-1} com mais clareza na amostra como crescida. Estes picos ficam enfraquecidos à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico, chegando a desaparecer para temperaturas inferiores a 573 K. Esses modos também podem estar relacionados com defeitos

nativos e tensões na rede cristalina presentes na amostra como crescida devido ao crescimento dos filmes com o substrato à temperatura ambiente. Com a remoção progressiva dos defeitos (recristalização) provocada pelo de tratamento térmico em temperaturas de $\sim 573\text{K}$, estes modos tendem a desaparecer.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES ÓPTICAS POR ESPECTROSCOPIA UV-Vis

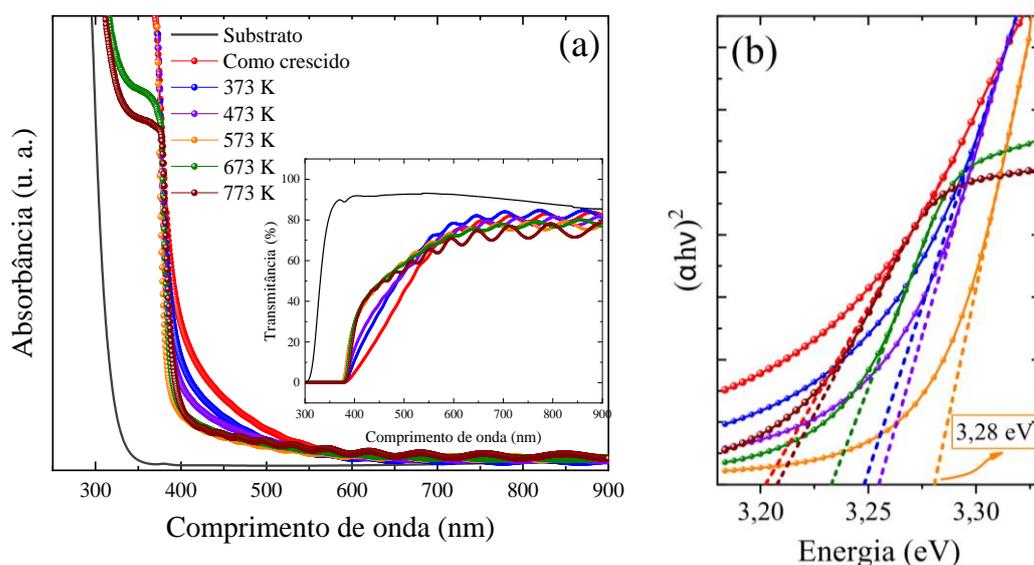


Figura 52: (a) Absorbância em função do comprimento de onda dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente a 373, 473, 573, 673 e 773K em vácuo. Na figura inserida se mostra a transmitância vs. o comprimento de onda. (b) Gráfico de Tauc usado para encontrar o gap de energia óptico dos filmes de ZnO.

A Figura 52 (a) mostra a absorbância dos filmes de ZnO em função do comprimento de onda na faixa de 200 a 900 nm e na figura inserida se apresenta o gráfico da transmitância em função do comprimento de onda. Como se observa, a transmitância mostra um comportamento oscilante para comprimentos de onda acima de 600nm , essas oscilações nos espectros de transmitância estão associadas a efeitos de interferência que aparecem quando a espessura do filme não é uniforme (SWANEPOEL, 1983). Este resultado é consistente com as medidas de rugosidade determinadas através de MFA. Apesar desse comportamento oscilante, os valores de transmitância se encontram na faixa de 65 a 85% para comprimentos de onda maiores que 600 nm .

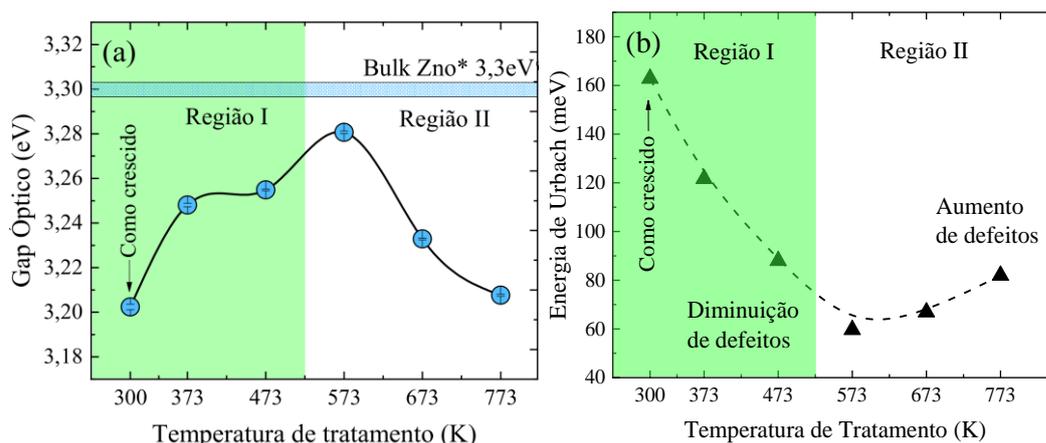


Figura 53: (a) Gap de energia óptico e (b) Energia de Urbach em função da temperatura de tratamento térmico, em vácuo.

Com o objetivo de determinar o gap de energia (E_g), se usou o método Tauc. Na Figura 52 (b) se mostra os gráficos de Tauc. O valor do gap de energia óptico em função da temperatura de tratamento obtido para todas as amostras se mostra na Figura 53 (a).

Como se observa, todas as amostras possuem um grande gap óptico acima de 3 eV. Uma característica interessante para aplicações optoeletrônicas. Por outro lado, apesar dos filmes mostrarem um gap largo, nenhum deles atinge o gap óptico do material ZnO bulk que é de ~3,3 eV (POOJA, 2019). O gráfico da Figura 53 (a) mostra que o gap de energia óptico depende da temperatura do tratamento térmico. Se observam claramente duas regiões de comportamento. Para tratamentos térmicos realizados em temperaturas inferiores a ~573K, o gap de energia aumenta com o aumento da temperatura de tratamento até atingir um valor máximo de 3,28 eV na amostra tratada em 573K. Tratamentos térmicos em temperaturas maiores a 573K provocam o fechamento progressivo do gap de energia até o valor de 3,20 eV para a amostra tratada em 773K.

Por outro lado, como descrito no Capítulo 2, a energia de Urbach é um parâmetro usado para estimar o nível de cristalinidade e o grau de desordem ou concentração de defeitos estruturais presentes nos materiais (KABIR, 2019). A Figura 53 (b) mostra a energia de Urbach determinada das curvas de absorvância vs. $h\nu$ para as amostras tratadas em diferentes temperaturas, em vácuo. Como se observa, a energia de Urbach mostra um comportamento similar ao do gap de energia. Uma diminuição na região I (região de recristalização) até atingir um valor mínimo para a amostra tratada em 573 K, o que implica uma diminuição considerável na concentração de defeitos com o aumento da temperatura. Na região de amostras tratadas em temperaturas > 573 K (região II), o aumento da energia de Urbach com a temperatura de tratamento sugere um ligeiro aumento na concentração de defeitos, que depende da temperatura de tratamento térmico. Resultados semelhantes foram encontrados em filmes finos de ZnO tratados termicamente por Chaitra et al.

Esses autores mostraram que para tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 573 K a energia de Urbach aumenta, e esse aumento foi atribuído à desordem estrutural induzida em altas temperaturas (CHAITRA, KEKUDA e RAO, 2017). Também, em outro estudo de filmes finos de óxido de zinco dopado com Al, tratados em ar a diferentes temperaturas mostraram uma diminuição na energia de Urbach com o aumento da temperatura até 723 K. Os autores sugeriram que essa diminuição está associada com redução da desordem estrutural até 723 K. Já ao aumentar a temperatura de tratamento até 773 K, se observou um aumento na energia de Urbach, o que foi relacionado a distorções na estrutura causadas por defeitos de oxigênio (KABIR, 2019).

Os resultados obtidos para os nossos filmes de ZnO tratados em vácuo e em diferentes temperaturas são consistentes com os resultados obtidos das caracterizações estruturais e vibracionais, uma vez que a variação do gap óptico pode ser explicado através de dois processos diferentes em duas regiões de ação do tratamento térmico:

- 1) O aumento do gap óptico com a temperatura de tratamento na região I (temperatura de tratamento < 573 K) até atingir o valor máximo (3,28 eV) está relacionado com os efeitos de relaxação da rede cristalina de ZnO (processo de recristalização); ou seja, a remoção de tensões e eliminação de defeitos com energia de formação baixa, como se determinou por difração de raios X e espectroscopia Raman. Estes defeitos se manifestam através de níveis de energia rasos perto do mínimo da banda de condução ou topo da banda de valência, que levam ao fechamento do gap de energia. Dependendo da temperatura de tratamento térmico, esses defeitos (vacâncias de O e/ou Zn e O e Zn ocupando sítios intersticiais) são removidos, regularizando a rede cristalina e levando ao aumento do gap de energia. Este resultado é consistente com reportes da literatura (LIM, 2021). Por outro lado, a presença de tensões na rede de ZnO na amostra como crescida deve contribuir com o fechamento do gap. Essas tensões são removidas com o aumento da temperatura de tratamento térmico, levando ao aumento do gap de energia.
- 2) O fechamento do gap de energia óptico na região II (temperaturas de tratamento > 573 K) está relacionado com a geração de defeitos, principalmente vacâncias de oxigênio, que são geradas devido ao ambiente de vácuo e à energia térmica relacionada com o valor da temperatura de tratamento térmico, uma vez que o processo de desoxidação parcial em ZnO acontece em ~528K (255 °C) (WANG, 2018). Por tanto, a redução progressiva do gap de energia com a temperatura de tratamento térmico, sugere a geração de vacâncias de oxigênio, que se manifestam através do aparecimento de níveis rasos dentro do gap de energia, cuja densidade (de vacâncias) aumenta com o incremento da temperatura de tratamento térmico. Este resultado é consistente com reportes na literatura (LI, 2017) (WANG, 2012) (PENG, 2014).

4.5 CARACTERIZAÇÃO POR FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

Medidas de fotoluminescência (PL) à temperatura ambiente foram feitas para todas as amostras na faixa de comprimentos de onda desde 427 até 1030 nm ($E = 1,2$ a $2,9$ eV). Na Figura 54 mostram-se as curvas de PL vs E para a amostra como crescida. Para comparação também se inclui a curva obtida para o substrato sem filme. Como pode ser visto, o substrato não mostra sinal fotoluminescente na região de energias medida. O Filme de ZnO como crescida, apresenta bandas largas na região do espectro visível, sugerindo a superposição de emissões no vermelho, laranja e verde como indicado na Figura 54. Emissões nessa região do espectro foram atribuídas a defeitos intrínsecos em ZnO (KE, 2010). Espectros similares foram reportados para filmes de ZnO depositados por DC sputtering (ZAABOUB, 2021) e para nanoestruturas de ZnO com tratamento térmico, em vácuo (CHITHIRA e JOHN, 2017), em ar (QUY, 2018), O_2 e He (CAMARDA, 2016).

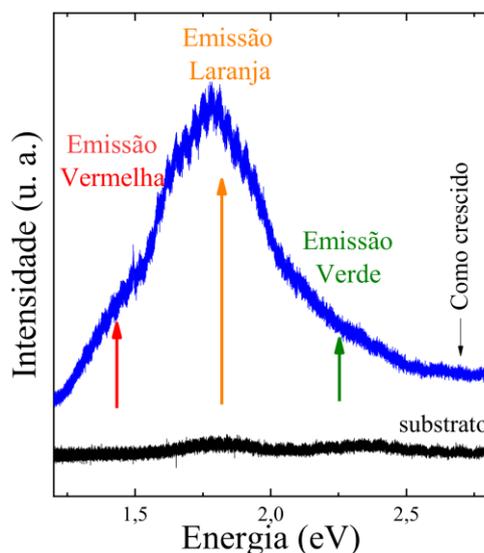


Figura 54: Espectro PL do filme de ZnO como crescida e do substrato sem filme.

Para estudar o efeito provocado pelo tratamento térmico nessas emissões, na Figura 55 mostram-se os espectros PL do filme como crescida e dos filmes tratados termicamente em temperaturas de 373, 473, 573, 673, 773 K. Como se observa, todas as amostras apresentam as bandas largas observadas na amostra como crescida. No entanto, existem características diferentes nos espectros que mudam com o aumento da temperatura de tratamento. Na faixa entre 2 e 2,5 eV, pode-se observar que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, pequenos ombros, relacionados com a emissão verde, começam a aumentar em intensidade para temperaturas superiores a 573 K.

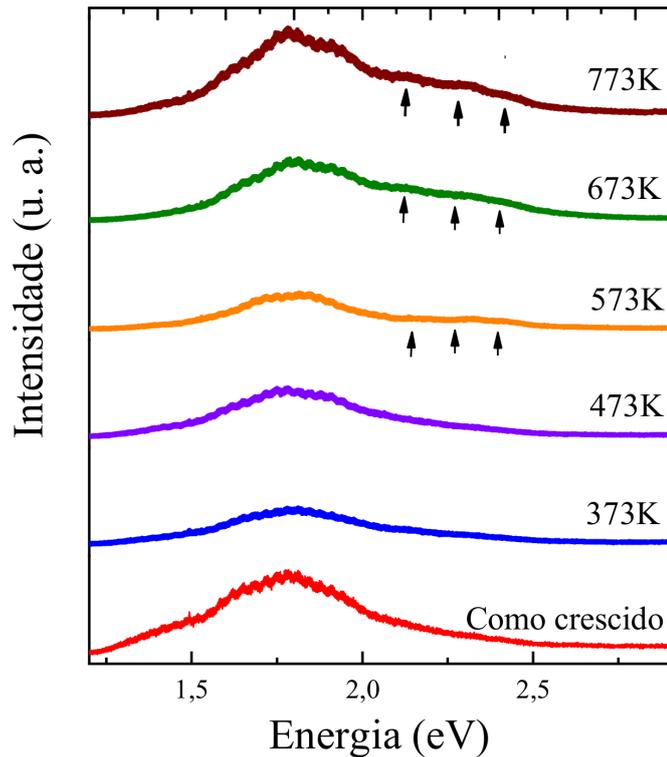


Figura 55: Espectros PL obtidos à temperatura ambiente para as amostras de ZnO como crescida e tratadas termicamente, em vácuo, nas temperaturas indicadas.

Segundo a literatura, a luminescência no verde na região determinada neste trabalho (de ~2,0 a 2,5 eV) é atribuída a vacâncias de oxigênio (TIAN, 2015) - (ZAABOUB, 2021) - (CHITHIRA e JOHN, 2017) - (WANG, 2018) - (LI, 1920) - (CHANG, 2019) - (XIE, 2019) e não a outros defeitos como vacâncias de Zn, cuja energia de emissão está perto de 2,5 eV (LI, YANG e ZHU, 2017). O tratamento térmico em vácuo realizado nas nossas amostras, que simula um ambiente pobre em oxigênio, favorece à emissão atribuída às vacâncias de oxigênio, cuja densidade pode ser aumentada para temperaturas de tratamento térmico acima de 573K, devido ao favorecimento do processo de desoxidação de ZnO, em concordância dos resultados obtidos por difração de raios X e espectroscopia Raman. Da mesma forma, a emissão no laranja (~ 1,8 eV) pode estar associada com a presença de oxigênios intersticiais na rede, e se origina na transição da banda de condução para os níveis de oxigênio intersticial (QUY, 2018) (KE, 2010). Já a emissão no vermelho (~ 1,5 eV) pode ser atribuída a transições do nível de energia de Zn intersticial para O intersticial (VEMPATI, MITRA e DAWSON, 2012) (QUY, 2018) (GANDHI, 2019). No entanto, esta emissão também pode estar associada com a presença de vacâncias de oxigênio segundo a literatura (KIM, CHOI e YONG, 2015) (TIAN, 2015).

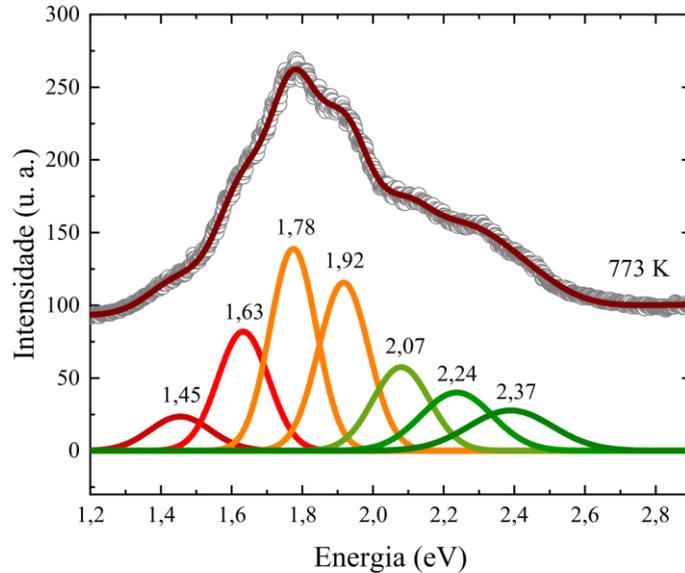


Figura 56: Ajuste do espectro PL obtido à temperatura ambiente da amostra de ZnO tratada em 773K.

Para uma análise mais detalhada sobre a relação das emissões e os possíveis defeitos gerados com o tratamento térmico, em vácuo, foram realizados ajustes das curvas de PL das amostras considerando 7 gaussianas. Na Figura 56 se mostra o ajuste obtido para a amostra tratada a 773K. Como se observa, 2 gaussianas se encontram na faixa de energia da emissão vermelha, outras 2 gaussianas se encontram na faixa de energia da emissão laranja e as outras 3 gaussianas se encontram na faixa da emissão verde. As áreas espectrais das diferentes regiões de emissão (verde, laranja e vermelha) obtidas dos ajustes nos permitiu estimar a concentração de defeitos relacionados com estas emissões. Na Figura 57 mostra-se a razão de área espectral $E_{verde}/(E_{laranja} + E_{vermelha})$ dos filmes de ZnO em função da temperatura de tratamento térmico, em vácuo. A figura mostra um aumento na concentração de defeitos que emitem luz verde (principalmente vacâncias de oxigênio) e uma diminuição nos defeitos que emitem luz laranja e vermelha (principalmente oxigênios intersticiais). Os resultados obtidos mostram um aumento da área espectral da emissão no verde com relação às outras emissões. Isto sugere um aumento na concentração de vacâncias de oxigênio à medida que se aumenta a temperatura de tratamento térmico.

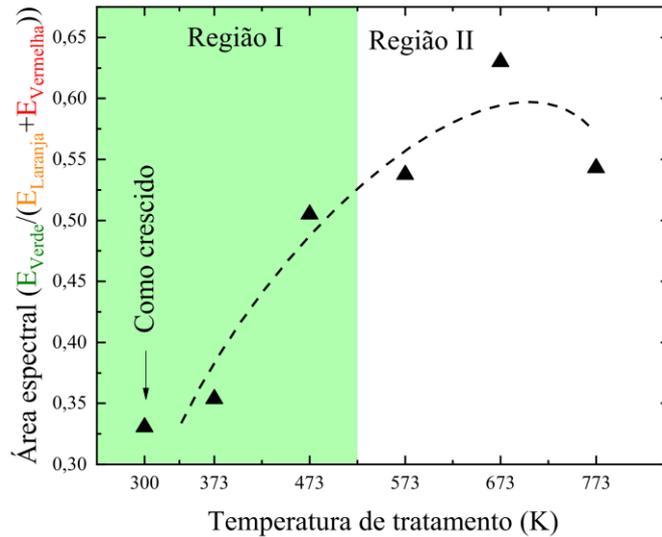


Figura 57: Razão da Área espectral $E_{Verde} / (E_{Laranja} + E_{Vermelha})$ dos filmes de ZnO.

Reportes na literatura (WANG, 2018) indicam que defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio são facilmente formados em ZnO sometido a tratamento térmico em ambientes deficientes em oxigênio (ou ricos em Zn), como é o caso das nossas amostras tratadas em vácuo. O aumento na densidade de vacâncias de oxigênio é favorecido ao aumentar a temperatura de tratamento térmico e se reflete num aumento da intensidade da emissão no verde (KE, 2010), (XIONG, 2006).

Reportes na literatura (WANG, 2018) indicam que defeitos intrínsecos como vacâncias de oxigênio são facilmente formados em ZnO sometido a tratamento térmico em ambientes deficientes em oxigênio (ou ricos em Zn), como é o caso das nossas amostras tratadas em vácuo. O aumento na densidade de vacâncias de oxigênio é favorecida ao aumentar a temperatura de tratamento térmico e se reflete num aumento da intensidade da emissão no verde (KE, 2010), (XIONG, 2006), (XIE, 2017). Já a ligeira diminuição da área espectral relativa na amostra tratada a 773K, sugere que a emissão no verde fica enfraquecida provavelmente devido a que nessa temperatura surjam defeitos compostos que comecem a manifestar-se através de perdas de energia não radiativas, em detrimento de emissões radiativas.

4.6 MEDIDAS DE RESISTIVIDADE ELÉTRICA EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

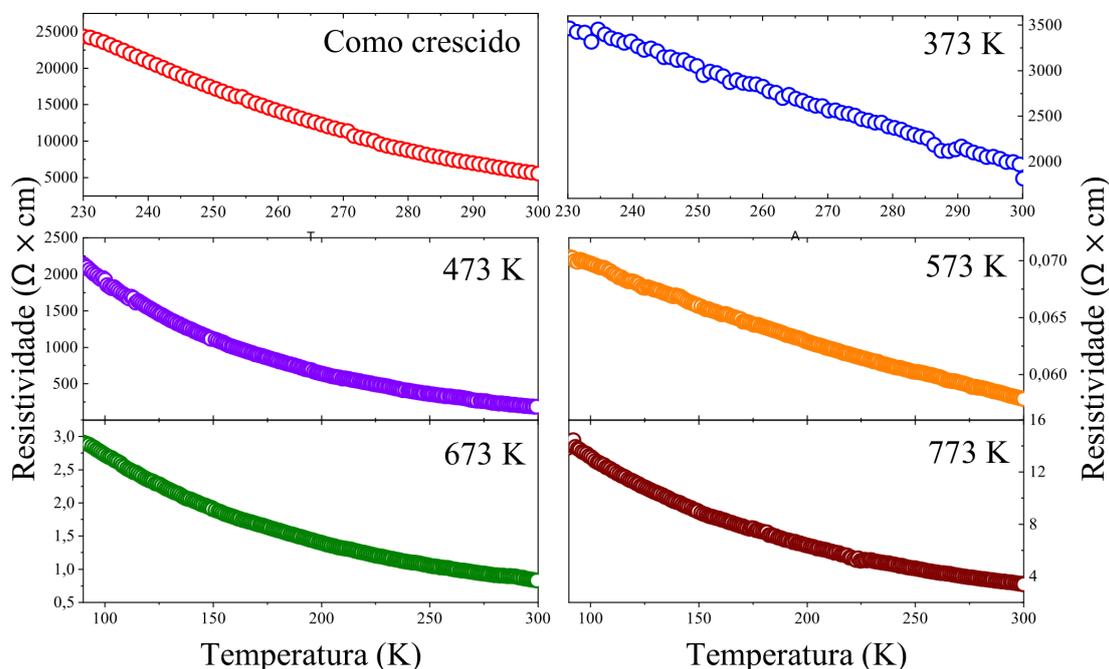


Figura 58: Resistividade em função da temperatura dos filmes de ZnO como crescido e tratados termicamente, em vácuo.

Medidas de resistividade elétrica em função da temperatura foram realizadas para todos os filmes de ZnO. Essas medidas são mostradas na Figura 58. Devido ao valor alto da resistência ao diminuir a temperatura, os filmes como crescido e tratado a 373K foram medidos na região de 230 a 300 K. Já nas outras amostras, foi possível obter as medidas na região de 90 a 300 K.

Como pode observar-se na Figura 58, a resistividade aumenta ao diminuir a temperatura, ou seja, tende a diminuir com o aumento da temperatura. Esse comportamento é típico de um material semicondutor. Outra característica observada é que todas as amostras apresentam mudanças de diferentes ordens de grandeza na resistência. Devemos mencionar que para ter condução elétrica nos filmes de ZnO é necessário vencer a chamada de energia de ativação (E_a), definida como a energia mínima que vai desde o NMD (nível máximo do defeito doador) até MBC (mínimo da banda de condução). O ZnO pode apresentar níveis doadores rasos e/ou profundos. Neste caso, a condutividade elétrica depende significativamente da concentração desses portadores (n), que aumenta com a excitação térmica (DEVASIA, 2018).

Para determinar os mecanismos de ativação para a condução nos filmes, se usou a relação de Arrhenius, válida para região de altas temperaturas (descrita no Capítulo 2), para determinar a

energia de ativação. Na Figura 59 mostra-se os ajustes realizados na região de maiores temperaturas.

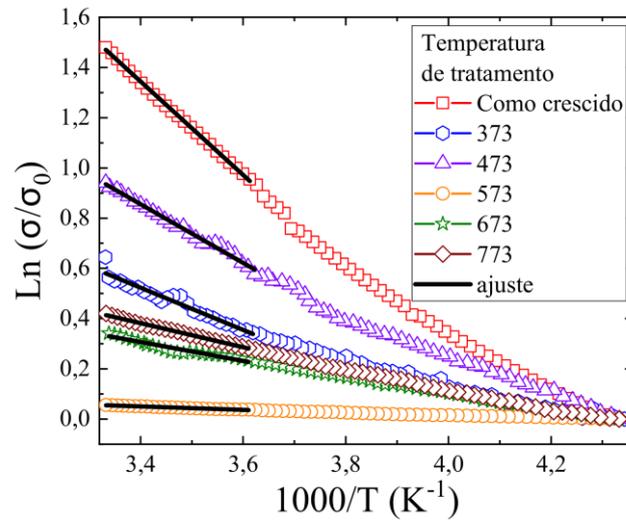


Figura 59: Gráfico da condutividade relativa ($\ln(\sigma/\sigma_0)$) em função do inverso da temperatura (T) mostrando os ajustes com a relação de Arrhenius dos ZnO como crescido e tratados, em vácuo, nas temperaturas indicadas.

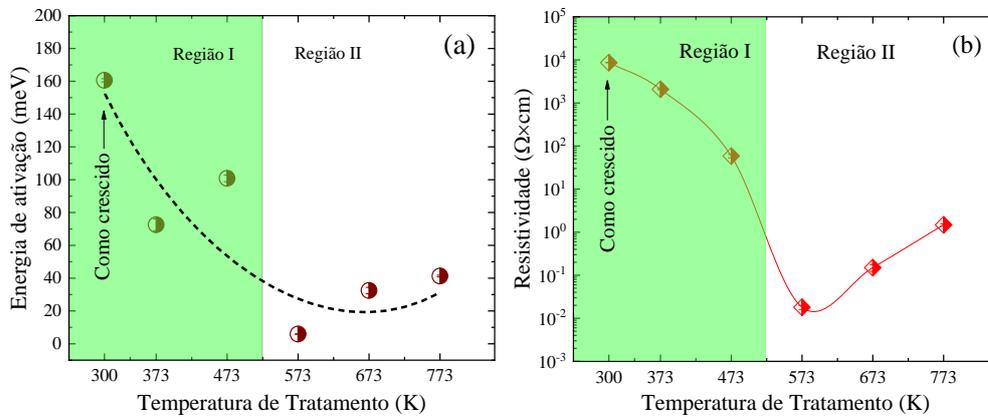


Figura 60: (a) Energia de ativação (E_a) e (b) resistividade em função da temperatura de tratamento térmico, em vácuo, dos filmes de ZnO.

Na Figura 60 (a) mostra-se a energia de ativação (E_a) em função da temperatura de tratamento térmico dos filmes de ZnO. Como se observa, os valores de energia de ativação mostram uma dependência na temperatura de tratamento térmico, sendo maior para o filme como crescido (~ 160 meV). Esta energia de ativação mostra um mínimo de ~ 6 meV para o filme tratado em 573K e tende a aumentar para os filmes tratados a temperaturas maiores. De acordo com a

literatura, os valores de E_a para ZnO estão na ampla faixa de 370 e 20 meV (VON WENCKSTERN, 2007). No entanto, em alguns casos, como em filmes finos de ZnO dopados com alumínio tratados termicamente em vácuo, pode ser de $E_a \sim 1$ meV (DEVASIA, 2018). Segundo Seghier et al. a energia de ativação média para defeitos doadores rasos em ZnO varia entre 30 e 60 meV (SEGHIER e GISLASON, 2007). Isto é consistente com os valores de E_a mostrados na Figura 60 (a) na região de temperaturas de tratamento acima de 573 K.

Devemos mencionar que a energia de ativação tem uma relação inversa com a variação da concentração de portadores de carga e com a condutividade elétrica do material; ou seja, quanto menor é a energia de ativação, maior será a condutividade do material. Neste sentido, a diminuição de E_a com o aumento da temperatura de tratamento até 573K, observado na Figura 60 (a), sugere um aumento na concentração de níveis doadores com o aumento da temperatura de tratamento, já que esse aumento desloca o nível de Fermi para cima no gap, o que resulta na diminuição da energia de ativação (DEVASIA, 2018). Esse aumento de dopagem tipo n nesta região de tratamentos térmicos (abaixo de 573K), pode ser resultado de um processo de eliminação de defeitos que provocam níveis aceitadores como vacâncias de Zn e O intersticial que certamente estão presentes no filme de ZnO como crescido e que provocam compensação de carga. Essa diminuição desses defeitos leva a um aumento efetivo da concentração de portadores do tipo n. Ou seja, defeitos que provocam dopagem tipo n como vacâncias de oxigênio e zinco intersticiais (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009) (AHMAD, 2019) parecem ser preservados nos filmes de ZnO na região de tratamento térmico em temperaturas menores que 573K. Já o ligeiro aumento de E_a na região de tratamentos térmicos acima de 573K, na qual espera-se um aumento adicional de vacâncias de oxigênio, devido ao processo de desoxidação esperado no ambiente do tratamento térmico, em vácuo, parece estar relacionado com a formação de níveis de energia cada vez mais profundos, os que dificultam a condução do material.

Na Figura 60 (b) se mostra o gráfico da resistividade medida à temperatura ambiente para as diferentes amostras tratadas termicamente em vácuo. Como pode observar-se, a resistividade medida à temperatura ambiente dos filmes de ZnO depende da temperatura de tratamento térmico e variam desde $\sim 10^4$ para a amostra como crescida até $\sim 10^{-2} \Omega \times \text{cm}$ para a amostra tratada a 573K. Esses valores estão na faixa de resistividades relatadas na literatura para ZnO desde $10^{-3} \Omega \times \text{cm}$ até $10^6 \Omega \times \text{cm}$ (BOUDERBALA, 2008) (FERREIRA, 2018). Como se esperava, a resistividade mostra um comportamento similar ao determinado para a energia de ativação. Esta diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico nas amostras até atingir um valor mínimo para a amostra tratada em 573K e, depois disso, tende a aumentar ligeiramente ao aumentar a temperatura de tratamento até um valor de $\sim 10^0 \Omega \times \text{cm}$ para amostra tratada em 773 K.

Reportes na literatura indicam que as propriedades elétricas são dependentes da morfologia do material. Bouderbala et al. relacionaram as propriedades elétricas com as propriedades estruturais de filmes de ZnO tratados termicamente em vácuo. Se determinou um aumento no tamanho do cristalito e diminuição da resistividade com o aumento da temperatura de tratamento térmico até atingir um mínimo no valor da resistividade. Para temperaturas de tratamento superiores a 573 K, os autores determinaram um ligeiro aumento na resistividade das amostras, o que foi associado com uma ligeira diminuição do tamanho de cristalito (BOUDERBALA, 2009).

Por outro lado, as propriedades elétricas podem estar relacionadas com a presença de defeitos intrínsecos no material. Para entender melhor o efeito nas propriedades elétricas produzidas pelos defeitos no ZnO, Janotti et al. realizaram um estudo sobre a barreira energia de migração dos defeitos intrínsecos para diferentes temperaturas de tratamento térmico. Dependendo da temperatura de tratamento térmico, estes defeitos podem se difundir através do cristal e mesmo serem removidos (aniquilados). Segundo os autores, os defeitos de Zn_i podem difundir-se através do cristal à temperatura ambiente. Os oxigênios intersticiais (O_i^0 , O_i^{2-}) podem se difundir em temperaturas de até 473 K. Já as vacâncias de Zn (V_{Zn}^{2-}) se difundem em temperaturas entre 473 e 573 K. No caso das vacâncias de oxigênio V_O^{2+} podem ser removidas em temperaturas entre 573 e 673 K. Enquanto que as vacâncias de oxigênio V_O^0 só são removidas em temperaturas muito altas > 909 K (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007).

Portanto, acreditamos que a variação da resistência observada na Figura 60 (b), para amostras de ZnO tratadas em vácuo a diferentes temperaturas está relacionada com a mudança na concentração de defeitos cristalinos, causada pela remoção de defeitos presentes no filme de ZnO como crescido, através de dois processos:

- 1) Na região de tratamentos térmicos em temperaturas inferiores a 573K (região I), a resistividade das amostras diminui até atingir seu valor mínimo em 573 K. Esta diminuição, pode estar relacionada à remoção de defeitos formados durante o crescimento a frio do filme de ZnO. Esses defeitos podem ser O_i e V_{Zn} que podem ser removidos em temperaturas baixas devido a sua menor barreira de energia de migração (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2007). Como estes dois defeitos geram carga do tipo p, a diminuição na sua concentração leva a um aumento efetivo de carga tipo n, por conseguinte, diminuindo a resistividade do material até um valor mínimo correspondente com a estabilização da concentração efetiva dos portadores de carga.
- 2) Na região de temperaturas maiores a 573 K (região II), a resistividade tende a aumentar. Isto porque nestas temperaturas de tratamento térmico em vácuo, o processo de desoxidação parcial de ZnO é dominante, o que gera mais vacâncias de oxigênio e cuja

concentração aumentam com o incremento da temperatura de tratamento térmico. De acordo com os resultados experimentais obtidos, acreditamos que em temperaturas perto de 573K sejam criadas as vacâncias V_O^{2+} e em temperaturas superiores, parte destas vacâncias podem mudar de estado de valência para V_O^0 . Isto explicaria a diminuição do gap de energia para menores valores com o aumento da temperatura de tratamento observado através de medidas UV-Vis.

4.7 TESTES DE SENSIBILIDADE DOS FILMES DE ZnO A GÁS METANO (CH₄)

Testes de sensibilidade dos filmes de ZnO tratados em vácuo foram realizados em diferentes temperaturas. Estes testes foram realizados medindo a variação da resistência elétrica na presença de gás metano e na presença de oxigênio, que foram mudados alternadamente. Os testes foram realizados em temperaturas de operação de 323, 373, 473 y 573 K.

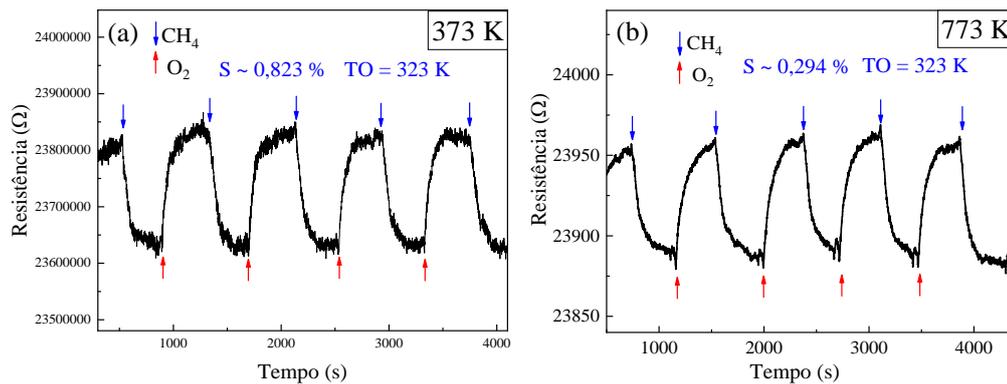


Figura 61: Medidas de sensibilidade ao gás metano na temperatura de operação (TO) de 323 K do filme de ZnO (a) tratado a 373 K e (b) tratado a 773 K, em vácuo.

A Figura 61 mostra os testes de sensibilidade de pelo menos 5 ciclos, obtidas na temperatura de operação de 323 K para as amostras tratadas termicamente em 373 K e 773 K. Pode observar-se que na presença do gás metano, as amostras tendem a diminuir sua resistência, enquanto que na presença do gás oxigênio ocorre o processo inverso. Isso se deve a que na presença de oxigênio, a superfície de um grão de ZnO reage com os átomos de oxigênios adsorvendo-os de tal forma que capturam um elétron do material sensor (ZnO), aumentando sua resistência elétrica. Já na presença do gás metano, as moléculas de metano reagem com os oxigênios adsorvidos na superfície de ZnO para formar óxido de carbono e nesse processo, os

elétrons capturados pelo oxigênio são devolvidos para o material sensor, diminuindo sua resistência.

Tabela 6: Primeira medição de sensibilidade realizada em filmes de ZnO tratados em vácuo.

| Amostra | S% | | | | |
|---------|-------------------------|----------|----------|---------|---------|
| | Temperatura de Operação | | | | |
| | 323 K | 373 K | 423 K | 473 K | 523 K |
| 373 K | 0,96 (9) | | | | |
| 473 K | 0,64 (2) | 2,7 (2) | | | |
| 573 K | 0,09 (1) | 0,26 (3) | 1,8 (4) | | |
| 673 K | 0,20 (5) | 2,8 (6) | 3,42 (8) | 8 (2) | |
| 773 K | 0,28 (2) | 1,34 (5) | 2,27 (3) | 3,9 (2) | 6,2 (1) |

Tabela 7: Segunda medição de sensibilidade realizada em filmes de ZnO tratados em vácuo.

| Amostra | S% | | | | |
|---------|-------------------------|---------|---------|---------|---------|
| | Temperatura de Operação | | | | |
| | 323 K | 373 K | 423 K | 473 K | 523 K |
| 373 K | 0,82 (2) | | | | |
| 473 K | 0,58 (6) | 3,0 (3) | | | |
| 573 K | 0,4 (1) | 0,7 (1) | 3,6 (8) | | |
| 673 K | 0,2 (1) | 1,5 (2) | 3,2 (1) | 5,8 (3) | |
| 773 K | 0,29 (3) | 1,5 (1) | 2,4 (1) | 3,5 (1) | 4,7 (7) |

Para verificar a reprodutibilidade do sensor, as medidas de sensibilidade foram realizadas novamente depois de 2 meses. O valor da resistência no gás de detecção (CH₄) foi medido após 5 minutos da injeção do gás.

O valor da sensibilidade (S) foi determinado da seguinte equação:

$$S (\%) = \left(\frac{R_{O_2} - R_{CH_4}}{R_{O_2}} \right) * 100 \% \quad (16)$$

R_{O_2} : Resistencia do filme de ZnO na presençia do gás de oxigênio.

R_{CH_4} : Resistencia do filme de ZnO na presençia do gás de metano.

As Tabelas 6 e 7 mostram as medidas de sensibilidade feitas em diferentes temperaturas de operação. Como se observa nas Tabelas 6 e 7, a sensibilidade aumenta com a temperatura de operação em todos os filmes de ZnO, o que está de acordo com o reportado na literatura para amostras ZnO depositadas por diferentes métodos (TEIMOORI, KHOJIER e DEHNAVI, 2016).

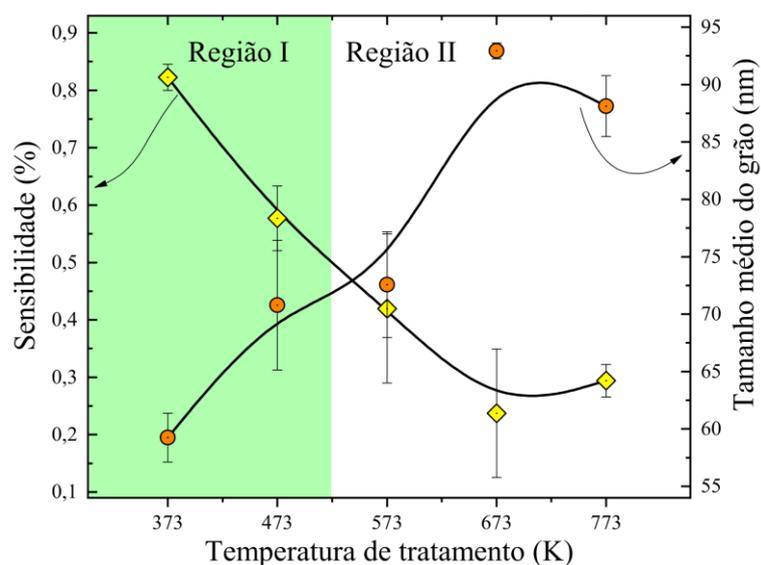


Figura 62: Sensibilidade determinada na temperatura de operação (TO) de 323 K e tamanho médio do grão, em função da temperatura de tratamento dos filmes de ZnO.

A Figura 62 mostra a dependência da sensibilidade determinada na temperatura de operação de 323 K para todos os filmes de ZnO tratados termicamente. Como se observa, a sensibilidade diminui com a temperatura de tratamento. Para explicar este resultado, devemos considerar alguns fatores que podem influenciar na sensibilidade de um semiconductor. Sabe-se que a resposta sensorial depende do tamanho das nanoestruturas (BHATI, HOJAMBERDIEV e KUMAR, 2020). Isto significa que o aumento do tamanho do grão com a temperatura de tratamento determinado na caracterização estrutural pode explicar a diminuição de sensibilidade determinada na Figura 62. O aumento do tamanho do grão com o aumento da temperatura do tratamento térmico provoca uma diminuição da área superficial, o que se reflete numa menor área de contato com o gás, o que provoca uma diminuição da resposta sensorial.

Por outro lado, a rugosidade também pode influenciar a resposta sensorial dos filmes, já que quanto mais rugosa uma superfície, maior será a área superficial do sensor (KANG, 2021). Apesar de termos estimado a rugosidade dos filmes de ZnO estudados, não foi determinada uma tendência clara da rugosidade com a temperatura de tratamento térmico, o que não poderia explicar a diminuição da sensibilidade.

CONCLUSÕES

Filmes de ZnO com estrutura hexagonal compacta tipo Wurtzita, com ~ 2 μm de espessura foram depositados com sucesso sobre substratos de vidro pela técnica de DC sputtering e tratados termicamente em vácuo a diferentes temperaturas.

Os resultados obtidos por difração de raios X indicam que todos os filmes estão altamente orientados na direção [002]. O filme como crescido apresenta um alto grau de estresse e um maior volume da célula unitária o que foi associado com uma alta concentração de defeitos estruturais formados na deposição do filme sobre substrato de vidro. Com o tratamento térmico em vácuo, tanto o estresse quanto o volume da célula diminuem com o aumento da temperatura. Este efeito de relaxamento (*c/a* tendendo ao valor de ZnO bulk e melhora na cristalinidade) provocado pelo tratamento térmico foi associado com a remoção de defeitos da estrutura que fica mais acentuado ao aumentar a temperatura de tratamento até 573 K (região I). Já para tratamentos térmicos em temperaturas superiores a 573 K (região II), se determinou uma ligeira diminuição do tamanho do cristalito, o que sugere um ligeira perda de cristalinidade associada com a geração de vacâncias de oxigênio como resultado do processo de desoxidação do ZnO devido ao tratamento térmico, em vácuo.

As imagens obtidas por MEV mostram filmes de ZnO com crescimento colunar perpendicular ao substrato e um aumento progressivo do tamanho do grão com a temperatura de tratamento térmico. Já as imagens obtidas por MFA mostram que todos os filmes apresentam superfícies não homogêneas e rugosidade superficial sem tendência clara com a temperatura de tratamento térmico.

Os resultados obtidos por espectroscopia Raman mostraram modos vibracionais E_2^{High} , E_2^{Low} , $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ consistentes com a estrutura Wurtzita do ZnO e cujas posições se deslocam para as posições esperadas para o ZnO bulk com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isto sugere um efeito de relaxação provocado pelo aumento da temperatura de tratamento em vácuo. Os resultados também mostram uma diminuição da largura dos picos, principalmente do modo E_2^{High} , o que sugere uma diminuição das tensões e uma melhora gradual da cristalinidade com o aumento da temperatura de tratamento, em consistência com os resultados obtidos por difração de raios X. Também foram observados outros modos Raman não canônicos (D_1 , D_2 , D_3) nas posições 274, ~ 510 , ~ 643 cm^{-1} que foram associados com defeitos estruturais que, segundo a literatura, podem formar-se na região de interface entre o substrato e o filme. Outros modos largos nas posições 133 e 177 cm^{-1} , perto do modo E_2^{Low} , observados na amostra como crescida, tendem a desaparecer com o aumento da temperatura de tratamento. O que sugere que esses modos podem estar relacionados à alta desordem estrutural da amostra como crescida.

Os resultados obtidos por caracterização óptica mostraram que todos os filmes possuem um gap de energia largo (> 3 eV). Este gap de energia de 3,2 eV para a amostra como crescida tende a aumentar até atingir o valor máximo de 3,28 eV para o filme tratado em 573 K. Para tratamentos térmicos a maiores temperaturas, o gap começa a se fechar novamente. A análise dos resultados experimentais indica que o aumento do gap óptico até a temperatura de 573 K está relacionado com a remoção progressiva de defeitos intrínsecos formados no filme como crescido com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Já em temperaturas de tratamento maiores, a criação de defeitos por desoxidação (vacâncias de oxigênio) favorecido pelo tratamento térmico em vácuo e altas temperaturas provoca o ligeiro fechamento do gap.

Os resultados obtidos por fotoluminescência mostraram bandas de emissão largas na região do espectro visível em todas as amostras. Determinou-se um aumento da emissão no verde (entre 2 e 2,5 eV) com o aumento da temperatura de tratamento térmico acima de 573 K. Este resultado indica que o surgimento desta banda está associado com o aumento na concentração de vacâncias de oxigênio favorecido pelo tratamento térmico em vácuo, o que é consistente com o fechamento do gap óptico em temperaturas superiores a 573 K.

Medidas de resistividade em função da temperatura mostraram uma tendência a diminuir da energia de ativação com o aumento da temperatura de tratamento até atingir um mínimo na temperatura de 573 K. Isto sugere um aumento progressivo na concentração de defeitos doadores provocado pelo aumento da temperatura de tratamento térmico em vácuo. Já para tratamentos térmicos em temperaturas maiores, a energia de ativação aumenta ligeiramente, o que sugere a formação de níveis doadores mais profundos, que dificultam a condutividade. Uma tendência similar foi determinada para a resistividade. A diminuição da resistividade com o aumento da temperatura de tratamento até atingir um valor mínimo em 573 K (região I), sugere uma melhora da cristalinidade devido à remoção de defeitos que proporcionam principalmente carga do tipo p como O_i e V_{Zn} . O aumento da resistividade em filmes tratados em maiores temperaturas (região II) indica um aumento na concentração de defeitos como vacâncias de oxigênio ocupando níveis mais profundos dentro do gap como V_o^0 .

Os testes de resposta sensorial a gás metano mostraram que a sensibilidade diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isto foi associado com o aumento do tamanho do grão, o que provoca uma diminuição na área de contato entre os grãos do material sensor e o gás a ser detectado.

Como trabalhos futuros podemos mencionar que deve-se:

- Realizar um estudo mais detalhado sobre os picos associados aos defeitos observados nos espectros Raman dos filmes de ZnO para determinar sua exata origem.
- Realizar um estudo mais detalhado sobre o fechamento do gap nos filmes tratados acima de 573K com o objetivo de determinar o tipo de defeito associado, o que deve também explicar o aumento na resistividade elétrica.
- Realizar tratamento térmico em ar ou oxigênio para estudar o efeito do tratamento térmico em um ambiente oxidante sobre as propriedades estruturais, ópticas, elétricas e sensoriais dos filmes.
- Realizar testes sensoriais com outros tipos de gases como acetona, etanol, CO₂, H₂, etc. para estudar a seletividade do sensor.

REFERÊNCIAS

- ABEBE, B. et. al. A review on enhancing the antibacterial activity of ZnO: Mechanisms and microscopic investigation. **Nanoscale research letters**, v. 15, n. 1, p. 1-19, 2020.
- AHMAD, M. P. et. al. Particle size effect on the dielectric properties of ZnO nanoparticles. **Materials Chemistry and Physics**, v. 224, p. 79-84, 2019.
- AL ASMAR, R. et. al. Fabrication and characterisation of high quality ZnO thin films by reactive electron beam evaporation technique. **Microelectronics journal**, v. 36, n. 8, p. 694-699, 2005.
- BAKAR, M. A. et. al. The Effect of Substrate Position of Zinc Oxide Growth by Thermal Evaporation. **In AIP Conference Proceedings American Institute of Physics**, v. 1136, n. 1, p. 51-55, 2009.
- BANDOPADHYAY, K.; MITRA, J. Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal? **Rsc Advances**, v. 5, n. 30, p. 23540-23547, 2015.
- BANERJEE, A. N. et. al. Low-temperature deposition of ZnO thin films on PET and glass substrates by DC-sputtering technique. **Thin solid films**, v. 496, n. 1, p. 112-116, 2006.
- BEITOLLAHI, H. et. al. Recent advances in ZnO nanostructure-based electrochemical sensors and biosensors. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 8, n. 27, p. 5826-5844, 2020.
- BENSMARINE, S.; BENYOUCEF, B. Effect of the temperature on ZnO thin films deposited by rf magnetron. **Physics Procedia**, v. 55, p. 144-149, 2014.
- BERGMAN, L. et. al. Raman scattering of polar modes of ZnO crystallites. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 9, p. 093507, 2005.
- BHATI, V. S. et. al. Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 255, p. 588-597, 2018.
- BHATI, V. S.; HOJAMBERDIEV, M.; KUMAR, M. Enhanced sensing performance of ZnO nanostructures-based gas sensors: A review. **Energy Reports**, v. 6, p. 46-62, 2020.
- BOUDERBALA, M. et. al. Thickness dependence of structural, electrical and optical behaviour of undoped ZnO thin films. **Physica B: Condensed Matter**, v. 403, n. 18, p. 3326-3330, 2008.
- BOUDERBALA, M. et. al. Annealing effect on properties of transparent and conducting ZnO thin films. **Thin Solid Films**, v. 517, n. 5, p. 1572-1576, 2009.
- BOUHSSIRA, N. et. al. Influence of annealing temperature on the properties of ZnO thin films deposited by thermal evaporation. **Applied Surface Science**, v. 252, n. 15, p. 5594-5597, 2006.

- BUNN, C. W. The lattice-dimensions of zinc oxide. **Proceedings of the Physical Society (1926-1948)**, v. 47, n. 5, p. 835, 1935.
- CAMARDA, P. et. al. Luminescence mechanisms of defective ZnO nanoparticles. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 18, n. 24, p. 16237-16244, 2016. CHAITRA, U.; KEKUDA, D.; RAO, K. M. Effect of annealing temperature on the evolution of structural, microstructural, and optical properties of spin coated ZnO thin films. **Ceramics International**, v. 43, n. 9, p. 7115-7122, 2017.
- CHANG, F.-M. et. al. Strong correlation between optical properties and mechanism in deficiency of normalized self-assembly ZnO nanorods. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-9, 2019.
- CHANG, W.-Y. et. al. Unipolar resistive switching characteristics of ZnO thin films for nonvolatile memory applications. **Applied Physics Letters**, v. 92, n. 2, p. 022110, 2008.
- CHITHIRA, P. R.; JOHN, T. T. The influence of vacuum and annealing on the visible luminescence in ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 185, p. 212-218, 2017.
- CUSCÓ, R. et. al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v. 75, n. 16, p. 165202, 2007.
- DANIEL, G. P. et. al. Effect of annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Physica B: Condensed Matter**, v. 405, n. 7, p. 1782-1786, 2010.
- DARMA, Y. et. al. Tuning the point-defect evolution, optical transitions, and absorption edge of zinc oxide film by thermal exposure during molecular beam epitaxy growth. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 93, p. 50-58, 2019.
- DAS, D.; MONDAL, P. Photoluminescence phenomena prevailing in c-axis oriented intrinsic ZnO thin films prepared by RF magnetron sputtering. **Rsc Advances**, v. 4, n. 67, p. 35735-35743, 2014.
- DECREMPS, F. et. al. High-pressure Raman spectroscopy study of wurtzite ZnO. **Physical Review B**, v. 65, n. 9, p. 092101, 2002.
- DEVASIA, S. et. al. Post-deposition thermal treatment of sprayed ZnO: Al thin films for enhancing the conductivity. **Physica B: Condensed Matter**, v. 533, p. 83-89, 2018.
- ERHART, P.; ALBE, K. First-principles study of migration mechanisms and diffusion of oxygen in zinc oxide. **Physical Review B**, v. 73, n. 11, p. 115207, 2006.

ERHART, P.; ALBE, K.; KLEIN, A. First-principles study of intrinsic point defects in ZnO: Role of band structure, volume relaxation, and finite-size effects. **Physical Review B**, v. 73, n. 20, p. 205203, 2006.

ERHART, P.; KLEIN, A.; ALBE, K. First-principles study of the structure and stability of oxygen defects in zinc oxide. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085213, 2005.

FANG, Z. B. et. al. Influence of post-annealing treatment on the structure properties of ZnO films. **Applied surface science**, v. 241, n. 3-4, p. 303-308, 2005.

FERREIRA, A. et. al. Tuning electrical resistivity anisotropy of ZnO thin films for resistive sensor applications. **Thin Solid Films**, v. 654, p. 93-99, 2018.

FUKUSHIMA, H. et. al. Evaluation of oxygen vacancies in ZnO single crystals and powders by micro-Raman spectroscopy. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 125, n. 6, p. 445-448, 2017.

GANDHI, A. C. et. al. Non-monotonous size-dependent photoluminescence and excitonic relaxations in nanostructured ZnO thin films. **RSC advances**, v. 9, n. 4, p. 2180-2188, 2019.

GLUBA, M. A.; NICKEL, N. H.; KARPENSKY, N. Interstitial zinc clusters in zinc oxide. **Physical Review B**, v. 88, n. 24, p. 245201, 2013.

GOBBI, A. L. D.C. Sputtering. In: WANG, Q. J.; CHUNG, Y.-W. **Encyclopedia of Tribology**. Boston, MA: Springer US, 2013. p. 699-706.

GONÇALVES, R. S. et. al. The effect of thickness on optical, structural and growth mechanism of ZnO thin film prepared by magnetron sputtering. **Thin Solid Films**, v. 661, p. 40-45, 2018.

GOYAL, A.; STEVANOVIĆ, V. Metastable rocksalt ZnO is p-type dopable. **Physical Review Materials**, v. 2, n. 8, p. 084603, 2018.

GU, P.; ZHU, X.; YANG, D. Effect of annealing temperature on the performance of photoconductive ultraviolet detectors based on ZnO thin films. **Applied Physics A**, v. 125, n. 1, p. 1-8, 2019.

GURYLEV, V.; PERNG, T. P. Defect Engineering of ZnO: Review on Oxygen and Zinc Vacancies. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, n. 10, p. 4977-4996, 2021.

HAN, L. et. al. Constructing porous ZnO/SnO₂ nanocomposites for the detection of methane at low operating temperature. **Journal of Porous Materials**, p. 1-10, 2021.

HENINI, M. **Molecular beam epitaxy: from research to mass production**. [S.l.]: Newnes, 2012.

HSIEH, P. T. et. al. Luminescence mechanism of ZnO thin film investigated by XPS measurement. **Applied Physics A**, v. 90, n. 2, p. 317-321, 2008.

HUANG, G.-Y.; WANG, C.-Y.; WANG, J.-T. First-principles study of diffusion of zinc vacancies and interstitials in ZnO. **Solid state communications**, v. 149, n. 5-6, p. 199-204, 2009.

JAIMES, O. D.; RINCÓN, I. C.; PEÑA-PEDRAZA, H. Método de la correlación en un cristal de ZnO. **Ciencia en Desarrollo**, v. 9, n. 2, p. 57-67., 2018.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Oxygen vacancies in ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 12, p. 122102, 2005.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on progress in physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

JAZMATI, A. K. et. al. Photoluminescence and optical response of ZnO films deposited on silicon and glass substrates. **Materials Research Express**, v. 6, n. 8, p. 086401, 2019.

KABIR, M. H. et. al. Effect of annealing temperature on structural morphological and optical properties of spray pyrolyzed Al-doped ZnO thin films. **Journal of Physics Communications**, v. 3, n. 10, p. 105007, 2019.

KANG, Y. et. al. Review of ZnO-based nanomaterials in gas sensors. **Solid State Ionics**, v. 360, p. 115544, 2021.

KE, L. et. al. Point defects analysis of zinc oxide thin films annealed at different temperatures with photoluminescence, Hall mobility, and low frequency noise. **Journal of Applied Physics**, v. 108, n. 8, p. 084502, 2010.

KIM, W.; CHOI, M.; YONG, K. Generation of oxygen vacancies in ZnO nanorods/films and their effects on gas sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 209, p. 989-996, 2015.

KUMAR, C. S. **Raman spectroscopy for nanomaterials characterization**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.

KUMAR, M. et. al. Effect of structural defects, surface roughness on sensing properties of Al doped ZnO thin films deposited by chemical spray pyrolysis technique. **Ceramics International**, v. 43, n. 4, p. 3562-3568, 2017.

KUMAR, V. et. al. Investigation of structural and optical properties of ZnO thin films of different thickness grown by pulsed laser deposition method. **Physica B: Condensed Matter**, v. 221-226, n. 2, p. 552, 2019.

- LE, A. T.; AHMADIPOUR, M.; PUNG, S.-Y. A review on ZnO-based piezoelectric nanogenerators: Synthesis, characterization techniques, performance enhancement and applications. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 844, p. 156172, 2020.
- LESZCZYNSKI, M. et. al. Lattice parameters of gallium nitride. **Applied Physics Letters**, v. 69, n. 1, p. 73-75, 1996.
- LI, G. et. al. Adjustment of oxygen vacancy states in ZnO and its application in ppb-level NO₂. 1920.
- LI, J. et. al. Structural and optical properties of nano-crystalline ZnO thin films synthesized by sol-gel method. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 82, n. 2, p. 563-568, 2017.
- LI, J.; YANG, D.; ZHU, X. Effects of aging time and annealing temperature on structural and optical properties of sol-gel ZnO thin films. **Aip Advances**, v. 7, n. 6, p. 065213, 2017.
- LI, X. et. al. Study of oxygen vacancies' influence on the lattice parameter in ZnO thin film. **Materials Letters**, v. 85, p. 25-28, 2012.
- LIM, W. C. et. al. Effect of thermal annealing on the properties of ZnO thin films. **Vacuum**, v. 183, p. 109776, 2021.
- LIU, J. et. al. A review on bidirectional analogies between the photocatalysis and antibacterial properties of ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 783, p. 898-918, 2019.
- LIU, L. et. al. Oxygen vacancies: The origin of n-type conductivity in ZnO. **Physical Review B**, v. 93, n. 23, p. 235305, 2016.
- MAHMOUD, F. A.; KIRIAKIDIS, G. Nanocrystalline ZnO thin film for gas sensor application. **Journal of Ovonic Research**, v. 5, n. 1, p. 15-20, 2009.
- MANJÓN, F. J. et. al. Silent Raman modes in zinc oxide and related nitrides. **Journal of applied physics**, v. 97, n. 5, p. 053516, 2005.
- MCCLUSKEY, M. D. Point defects in ZnO. In: WILLARDSON, R. K.; BEER, A. C. **Semiconductors and Semimetals**. [S.l.]: Elsevier, v. 91, 2015. Cap. 8, p. 279-313.
- MENG, P. et. al. Improving electrical properties of multiple dopant ZnO varistor by doping with indium and gallium. **Ceramics International**, v. 44, n. 1, p. 1168-1171, 2018.
- MESKINE, H.; MULHERAN, P. A. Simulation of reconstructions of the polar ZnO (0001) surfaces. **Physical Review B**, v. 84, n. 16, p. 165430, 2011.

- MONTENEGRO, D. N. et. al. Non-radiative recombination centres in catalyst-free ZnO nanorods grown by atmospheric-metal organic chemical vapour deposition. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, n. 23, p. 235302, 2013.
- MONTERO-MUÑOZ, M. E. A. Growth and formation mechanism of shape-selective preparation of ZnO structures: correlation of structural, vibrational and optical properties. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 22, n. 14, p. 7329-7339, 2020.
- MORA-FONZ, D. et. al. Why are polar surfaces of ZnO stable? **Chemistry of Materials**, v. 29, n. 12, p. 5306-5320, 2017.
- MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology**. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2008.
- MUCHUWENI, E.; SATHIARAJ, T. S.; NYAKOTYO, H. Synthesis and characterization of zinc oxide thin films for optoelectronic applications. **Heliyon**, v. 3, n. 4, p. e00285, 2017.
- MURKUTE, P. et. al. Detailed investigation of photoluminescence, structural, and elemental properties of ZnO thin films under various annealing ambient. **Superlattices and Microstructures**, v. 136, p. 106310, 2019.
- NAGAR, S.; CHAKRABARTI, S. **Optimization of ZnO Thin Film: Implants, Properties, and Device Fabrication**. Singapor: Sringer VEerlag, 2018.
- NANDI, R.; MAJOR, S. S. The mechanism of growth of ZnO nanorods by reactive sputtering. **Applied Surface Science**, v. 399, p. 305-312, 2017.
- NEČAS, D.; KLAPETEK, P. Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis. **Open Physics**, v. 10, n. 1, p. 181-188, 2012.
- NOWAK, E. et. al. A comprehensive study of structural and optical properties of ZnO bulk crystals and polycrystalline films grown by sol-gel method. **Applied Physics A**, v. 126, n. 7, p. 1-12, 2020.
- OGURA, H. et. al. Design of zinc oxide-based surface acoustic wave sensors using a graphene electrode. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 58, n. SA, p. SAAE03, 2018.
- OTIENO, F. et. al. Role of oxygen concentrations on structural and optical properties of RF magnetron sputtered ZnO thin films. **Optical and Quantum Electronics**, v. 51, n. 11, p. 1-13, 2019.
- PAL, D. et. al. Effect of substrates and thickness on optical properties in atomic layer deposition grown ZnO thin films. **Applied surface science**, v. 421, p. 341-348, 2017.

PATHAK, T. K.; SWART, H. C.; KROON, R. E. Influence of Bi doping on the structure and photoluminescence of ZnO phosphor synthesized by the combustion method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 190, p. 164-171, 2018.

PATIL, N. B.; NIMBALKAR, A. R.; PATIL, M. G. ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO₂ detection. **Materials Science and Engineering: B**, v. 227, p. 53-60, 2018.

PAZ-CORRALES, K. J. **Growth and characterization of zinc oxide films and their response to methane gas**. online 3rd Virtual Congress on MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING. USA: Book of Abstracts for Materials Info 2021. 2021. p. 104.

PENG, Y. et. al. Stable yellow ZnO mesocrystals with efficient visible-light photocatalytic activity. **CrystEngComm**, v. 16, n. 34, p. 7906-7913, 2014. PODDAR, N. P.; MUKHERJEE, S. K. Investigations on preferentially oriented Al-doped ZnO films developed using rf magnetron sputtering. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 1, p. 537-548, 2019.

POOJA, et. al. Structural and optical properties chemically grown zinc oxide thin film. **In AIP Conference Proceedings AIP Publishing LLC**, v. 2142, n. 1, p. 140034, 2019. PUNG, S.-Y. et. al. Preferential growth of ZnO thin films by the atomic layer deposition technique. **Nanotechnology**, v. 19, n. 43, p. 435609, 2008.

QUY, C. T. et. al. C₂H₅OH and NO₂ sensing properties of ZnO nanostructures: correlation between crystal size, defect level and sensing performance. **RSC Advances**, v. 8, n. 10, p. 5629-5639, 2018. RAHMAN, F. Zinc oxide light-emitting diodes: a review. **Optical Engineering**, v. 58, n. 1, p. 010901, 2019.

RAMADAN, A. J. et. al. The influence of polar (0001) zinc oxide (ZnO) on the structure and morphology of vanadyl phthalocyanine (VOPc). **RSC advances**, v. 5, n. 81, p. 65949-65952, 2015.

RIGAKU, 2021. Disponivel em: <<https://www.rigaku.com/products/xrd/ultima>>.

ROSALES-CÓRDOVA, A.; CASTAÑEDA-GUZMÁN, R.; SANCHEZ-AKÉ, C. Zinc blende phase detection in ZnO thin films grown with low doping Mn concentration by double-beam pulsed laser deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 29, n. 22, p. 18971-18977, 2018.

SÁNCHEZ-MARTÍN, S. et. al. Study of deposition parameters and growth kinetics of ZnO deposited by aerosol assisted chemical vapor deposition. **RSC Advances**, v. 11, n. 30, p. 18493-18499, 2021.

SANDER, T. et. al. Raman tensor elements of wurtzite ZnO. **Physical Review B**, v. 85, n. 16, p. 165208, 2012.

SAVCHENKO, D. et. al. Role of the paramagnetic donor-like defects in the high n-type conductivity of the hydrogenated ZnO microparticles. **Scientific Reports**, v. 10, n. 1, p. 1-9, 2020.

ŠĆEPANOVIĆ, M. G. B. M. et. al. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 41, n. 9, p. 914-921, 2010.

SEGHIER, D.; GISLASON, H. P. Characterization of donor states in ZnO. **Physica B: Condensed Matter**, v. 401, p. 404-407, 2007.

SHARMA, D. K. et. al. A review on ZnO: Fundamental properties and applications. **Materials Today: Proceedings**, 2020.

SWANEPOEL, R. Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon. **Journal of Physics E: Scientific Instruments**, v. 16, n. 12, p. 1214, 1983.

TEIMOORI, F.; KHOJIER, K.; DEHNAVI, N. Z. Investigation on the electrical and methane gas-sensing properties of ZnO thin films produced by different methods. **Journal of Electronic Materials**, v. 45, n. 10, p. 4881-4889, 2016.

TERÁN, C. L. et. al. Optical properties and bipolar resistive switching of ZnO thin films deposited via DC magnetron sputtering. **Chinese Journal of Physics**, v. 74, p. 1-8, 2021.

TIAN, J.-L. et. al. Influence of film thickness and annealing temperature on the structural and optical properties of ZnO thin films on Si (1 0 0) substrates grown by atomic layer deposition. **Superlattices and Microstructures**, v. 83, p. 719-729, 2015.

TOBY, B. H.; VON DREELE, R. B. GSAS-II: the genesis of a modern open-source all purpose crystallography software package. **Journal of Applied Crystallography**, v. 46, n. 2, p. 544-549, 2013.

TUOMISTO, F. et. al. Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. **Physical Review B**, v. 72, n. 8, p. 085206, 2005.

VARNAGIRIS, S. et. al. Formation of Zn-rich ZnO films with improved bulk and surface characteristics by approach of magnetron sputtering technique. **Thin Solid Films**, v. 738, p. 138967, 2021.

VEMPATI, S.; MITRA, J.; DAWSON, P. One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore. **Nanoscale research letters**, v. 7, n. 1, p. 1-10, 2012.

VENKATESH, P. S.; RAMAKRISHNAN, V.; JEGANATHAN, K. Raman silent modes in vertically aligned undoped ZnO nanorods. **Physica B: Condensed Matter**, v. 481, p. 204-208, 2016.

VLASENKO, L. S.; WATKINS, G. D. Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5-MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. **Physical Review B**, v. 72, n. 3, p. 035203, 2005.

VON WENCKSTERN, H. et. al. Donor-like defects in ZnO substrate materials and ZnO thin films. **Applied Physics A**, v. 88, n. 1, p. 135-139, 2007.

VYAS, S. A short review on: optimization techniques of ZnO based thin film transistors. **Chinese journal of physics**, A short review on: optimization techniques of ZnO based thin film transistors, v. 56, n. 1, p. 117-124, 2018.

WANG, J. et. al. Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light photocatalytic activity of ZnO. **ACS applied materials & interfaces**, v. 4, n. 8, p. 4024-4030, 2012.

WANG, J. et. al. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. **Ceramics International**, v. 44, n. 7, p. 7357-7377, 2018. WANG, Y. et. al. Tunable electrical resistivity of oxygen-deficient zinc oxide thin films. **Surface Engineering**, v. 33, n. 3, p. 217-225, 2017.

WEI, X. Q. et. al. Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 101, n. 2-3, p. 285-290, 2007.

WEI, X. Q. et. al. Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂. **Physica B: Condensed Matter**, v. 388, n. 1-2, p. 145-152, 2007. WU, T. et. al. Evolution of native defects in ZnO nanorods irradiated with hydrogen ion. **Scientific reports**, v. 9, n. 1, p. 1-11, 2019.

XIE, J. et. al. Light control of ferromagnetism in ZnO films on Pt substrate at room temperature. **Scientific Reports**, v. 7, n. 1, p. 1-9, 2017.

XIE, J. et. al. Light-induced double enhancement of resistive switching and control of ferromagnetism in ZnO film. **Materials Research Express**, v. 6, n. 9, p. 096428, 2019. XIONG, G. et. al. Photoluminescence and FTIR study of ZnO nanoparticles: the impurity and defect perspective. **physica status solidi c**, v. 3, n. 10, p. 3577-3581, 2006. XU, J. et. al. The crystal facet-dependent gas sensing properties of ZnO nanosheets: experimental and computational study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 242, p. 148-157, 2017.

XU, X. L. et. al. Polycrystalline ZnO thin films on Si (1 0 0) deposited by filtered cathodic vacuum arc. **Journal of Crystal Growth**, v. 223, n. 1-2, p. 201-205, 2001.

XUE, D. et. al. Enhanced methane sensing property of flower-like SnO₂ doped by Pt nanoparticles: A combined experimental and first-principle study. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 296, p. 126710, 2019.

ZAABOUB, Z. et. al. Photoluminescence and time resolved photoluminescence properties in as grown ZnO thin films prepared by DC reactive sputtering for optoelectronic devices. **Microelectronics Journal**, v. 114, p. 105153, 2021.

ZAFAR, M. S. et. al. **Bioactive surface coatings for enhancing osseointegration of dental implants. In Biomedical, therapeutic and clinical applications of bioactive glasses.** [S.l.]: (pp. 313-329). Wood, 2019.

ZANG, Z. Efficiency enhancement of ZnO/Cu₂O solar cells with well oriented and micrometer grain sized Cu₂O films. **Applied Physics Letters**, p. 112(4), 042106., 2018.

ZHU, L.; ZENG, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. **Sensors and Actuators A: Physical**, p. 267, 242-261., 2017.