



UNIVERSIDADE
Estadual de LONDRINA

AMER SAMIR SAFADE

**ESTUDO DA FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE
EM FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO E SUA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOSSENSÍVEIS**

Londrina
2024

AMER SAMIR SAFADE

**ESTUDO DA FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE
EM FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO E SUA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOSSENSÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Departamento de
Física da Universidade Estadual de Londrina,
como requisito para o grau de Mestre.

Orientador: Prof. Dr. Edson Laureto

Londrina
2024

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor, através do Programa de Geração Automática do Sistema de Bibliotecas da UEL

S128e Safade, Amer Samir .
Estudo da fotocondutividade persistente em filmes finos de óxido de zinco e sua aplicação em dispositivos fotossensíveis flexíveis. / Amer Samir Safade. - Londrina, 2024.
89 f. : il.

Orientador: Edson Laureto.
Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Estadual de Londrina, Centro de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Física, 2024.
Inclui bibliografia.

1. Óxido de Zinco - Tese. 2. Fotocondutividade Persistente - Tese. 3. Ultravioleta - Tese. 4. Umidade - Tese. I. Laureto, Edson. II. Universidade Estadual de Londrina. Centro de Ciências Exatas. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDU 53

AMER SAMIR SAFADE

**ESTUDO DA FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE
EM FILMES FINOS DE ÓXIDO DE ZINCO E SUA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS FOTOSSENSÍVEIS**

Dissertação apresentada ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina, como requisito para o grau de Mestre.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Edson Laureto
Universidade Estadual de Londrina

Prof.^ª Dr. Neri Alves
Universidade Estadual Paulista

Prof. Dr. Sidney Alves Lourenço
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Londrina, 09 de setembro de 2024.

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, quero expressar minha gratidão a Deus pelas inúmeras oportunidades que ele me proporcionou ao longo da minha jornada acadêmica, guiando-me com sabedoria e perseverança em cada etapa desse desafio. Quero também agradecer profundamente à minha mãe, cujo apoio incondicional, amor e incentivo foram essenciais para que eu alcançasse essa conquista. Sua presença e suporte emocional foram fundamentais durante todo o processo. Devo um sincero agradecimento ao Professor Dr. Edson Laureto por seus valiosos ensinamentos, orientação dedicada e contribuição para o meu crescimento acadêmico e profissional. Sua experiência e orientação foram cruciais para o desenvolvimento desta pesquisa. Sou grato ao LARX (Laboratório de Análise de Raios-X) do Centro Laboratorial Multiusuário PROPPG-UEL pela infraestrutura e suporte técnico oferecidos. Agradeço ao Departamento de Física da Universidade Estadual de Londrina por fornecer um ambiente acadêmico estimulante e os recursos necessários para elaborar esta dissertação. Por fim, gostaria de agradecer à Universidade Estadual de Londrina (UEL), ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio institucional e financeiro que tornaram possível esta pesquisa. A todos que contribuíram direta ou indiretamente para este trabalho, meu sincero reconhecimento. .

*"Muitas vezes as coisas que me pareceram verdadeiras, quando comecei a concebê-las,
tornaram-se falsas, quando quis colocá-las sobre o papel."*

— "René Descartes"

SAFADE, Amer Samir. **Estudo da fotocondutividade persistente em filmes finos de óxido de zinco e sua aplicação em dispositivos fotossensíveis** 2024. Dissertação de Mestrado Trabalho de Conclusão de Curso (Mestrado em Física) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

RESUMO

Esta dissertação estuda a persistência da fotocondutividade em camadas finas de óxido de zinco (ZnO) e sua utilização em dispositivos sensíveis à luz com funcionalidades neuromórficas. Camadas de ZnO com 50 nm de espessura foram fabricadas por meio da técnica de pulverização catódica por radiofrequência e tiveram suas propriedades elétricas e ópticas avaliadas. Foram investigados os impactos da exposição à luz ultravioleta (UV) e da umidade relativa do ar na fotocondutividade, assim como na diminuição da corrente após a interrupção da iluminação. Os resultados destacaram o potencial do ZnO para reproduzir funções sinápticas, como facilitação de pulso emparelhado, aprendizado/reaprendizado e memória tanto a curto quanto a longo prazo. A modificação da fotocondutividade persistente pela umidade mostrou-se uma abordagem promissora para influenciar as propriedades neuromórficas dos dispositivos. Além disso, este estudo enfatiza a importância do controle de defeitos durante a produção das camadas de ZnO para minimizar os impactos causados pela adsorção de gases, como a umidade. A presença de defeitos pode intensificar a absorção das moléculas de água, afetando adversamente a estabilidade do comportamento do decaimento da fotocorrente. Portanto, um controle minucioso dos defeitos é crucial para assegurar a estabilidade e eficácia dos dispositivos neuromórficos baseados em ZnO.

Palavras-chave: Óxido de Zinco. Fotocondutividade Persistente. Ultravioleta. Umidade

SAFADE, Amer Samir. **Study of Persistent Photoconductivity in Thin Films of Zinc Oxide and Its Application in Photosensitive Devices** 2022. Masters Degree Dissertation – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2024.

ABSTRACT

This dissertation studies the persistence of photoconductivity in zinc oxide (ZnO) thin films and their use in light-sensitive devices with neuromorphic functionalities. ZnO layers with a thickness of 50 nm were fabricated using the radiofrequency sputtering technique, and their electrical and optical properties were evaluated. The impacts of exposure to ultraviolet (UV) light and relative air humidity on photoconductivity, as well as the reduction in current after the interruption of illumination, were investigated. The results highlighted ZnO's potential to reproduce synaptic functions, such as paired-pulse facilitation, learning/relearning, and both short-term and long-term memory. The modification of persistent photoconductivity by humidity proved to be a promising approach for influencing the neuromorphic properties of the devices. Furthermore, this study emphasizes the importance of defect control during the production of ZnO layers to minimize the impacts caused by gas adsorption, such as humidity. The presence of defects can intensify the absorption of water molecules, adversely affecting the stability of photoconductivity decay behavior. Therefore, meticulous defect control is crucial to ensuring the stability and effectiveness of ZnO-based neuromorphic devices.

Keywords: Zinc oxide. Persistent photoconductivity. Ultraviolet. Humidity .

LISTA DE FIGURAS

3.1	Estrutura de bandas para múltiplos elétrons. Fonte: JP Colinge.	19
3.2	Da esquerda para a direita: Diagrama esquemático mostrando três orbitais sp^2 . Diagrama esquemático mostrando três orbitais sp^3 Fonte: William Callister. . .	22
3.3	Representação esquemática de uma estrutura de ZnO wurtzítica com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal, parâmetro u, que é expresso como o comprimento da ligação ou a distância do vizinho mais próximo b dividido por c (0,375 no cristal ideal), ângulos de ligação a e b ($109,5^\circ$ no cristal ideal) e três tipos de distâncias do segundo vizinho mais próximo b'_1 , b'_2 e b'_3 . Fonte: Adaptado de Hadis Morkoç.	22
3.4	Estrutura de bandas do ZnO. Fonte: Jacobus W Swart.	25
3.5	Quebra de simetria pontual na rede cristalina. Fonte: Jacobus W Swart.	27
3.6	Vacâncias de oxigênio (V_O) no ZnO. Fonte: Anderson Janotti.	29
3.7	Vacâncias de zinco duplamente ionizado no ZnO (V_{Zn}^{2-}). Fonte: Anderson Janotti.	31
3.8	Intersticiais de zinco (Zn_i) no ZnO. Fonte: Anderson Janott.	32
3.9	Molécula diatômica de oxigênio intersticial no ZnO. Fonte: Jacobus W Swart.	33
3.10	O diagrama de bandas de energia. Fonte: Amelia H Peterson.	36
3.11	Adsorção da molécula de oxigênio. Fonte: José Henrique Ferreira Nobre	39
3.12	Adsorção da molécula de oxigênio. Fonte: Amelia H Peterson.	43
3.13	Desenho esquemático de um neurônio, mostrando o corpo celular, dendritos e o axônio que, após o segmento inicial, apresenta bainha de mielina, formada por célula de Schwann. O oxônio, após ramificações, termina em placas motoras nas fibras musculares esqueléticas; em cada placa motora, observam-se vários botões sinápticos. Fonte: Angelo Machado.	44
3.14	Desenho esquemático da estrutura de uma sinapse. (A) Seção longitudinal, mostrando os componentes pré e pós-sinápticos; (B) Visão tridimensional do elemento pré-sináptico para visualização da grade pré-sináptica. Fonte: Angelo Machado.	47
3.15	Um modelo de rede neural tradicional. Fonte: Manoochehr Ghiassi e Hassine Saidane	49
4.1	Suporte para acomodação e transporte de substrato. Fonte: Próprio autor	52
4.2	Suporte para corte de substrato. Fonte: Próprio autor	53
4.3	Diagrama do equipamento de pulverização catódica por magnétron de RF. Fonte: Adaptado de Kazuyoshi Tsuchiya	55

4.4	Diagrama esquemático do sistema experimental para deposição de vapor. Fonte: Adaptado de Takayuki Miyamae.	56
4.5	Máscara @Osilla E321. Fonte: @Ossila	57
4.6	Diagrama de caracterização UV. Fonte: Próprio autor	58
5.1	Curva corrente-tensão. Fonte: Próprio autor.	61
5.2	Curva corrente-tensão <i>Fit-Linear</i> . Fonte: Próprio autor.	62
5.3	Curva corrente-tempo quando irradiado um comprimento de onda de 355nm. Fonte: Próprio autor.	64
5.4	Curva corrente-tempo com o decaimento da corrente em vermelho. Fonte: Próprio autor.	66
5.5	Potencial de ação. Fonte: Adaptado de Wen Huang.	67
5.6	Sinapse. Fonte: Adaptado de Wen Huang.	67
5.7	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	69
5.8	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	69
5.9	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	70
5.10	Variação percentual, entre os picos de iluminação. Fonte: Próprio autor.	71
5.11	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	72
5.12	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	73
5.13	Corrente versus tempo. Fonte: Adaptado de RJ Collins and DG Thomas.	75
5.14	Adsorção da água. Fonte: Adaptado de Komorizono.	76
5.15	Corrente versus tempo. Fonte: Adaptado de RJ Collins and DG Thomas.	77
5.16	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	80
5.17	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	81
5.18	Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.	81

LISTA DE TABELAS

3.1	Alguns arranjos de pares de elétrons para várias combinações orbitais. Fonte: Próprio autor.	21
3.2	Propriedades físicas e químicas do Zinco Fonte: Próprio autor	23
3.3	Propriedades físicas e químicas do oxigênio	24

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	17
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
3.1	TEORIA DE BANDAS	18
3.1.1	Equação de Schrödinger	18
3.1.2	Equação de Schrödinger para Sistemas com Múltiplos Elétrons	18
3.2	PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI	19
3.3	PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO	20
3.3.1	Distribuição Eletrônica do Óxido Zinco	21
3.3.2	Distribuição Eletrônica do Zinco	22
3.3.3	Distribuição Eletrônica do Oxigênio	23
3.3.4	Considerações sobre Eletronegatividade e Ligações	23
3.3.5	Diagrama de Bandas do Óxido de Zinco	25
3.4	DEFEITOS NA ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE ZINCO	26
3.4.1	Defeitos Pontuais em Cristais	26
3.4.2	Tipos de Defeitos Pontuais Presentes no Óxido de Zinco	28
3.5	FOTOCODUTIVIDADE NO ÓXIDO DE ZINCO	34
3.5.1	Nível de Fermi e Energia de Fermi	35
3.5.2	Geração de Pares Elétron-Buraco sob Iluminação	37
3.5.3	Nível de Quasi-Fermi	38
3.5.4	Posição do Nível de Fermi	38
3.5.5	Adsorção de Gases Atmosféricos	38
3.6	NEURÔNIOS E SINAPSE	43
3.6.1	Propagação do Potencial de Ação	46
3.6.2	Integração Sináptica	46
3.7	COMPUTAÇÃO NEUROMORFICA	47
3.7.1	Redes Neurais Artificiais	48
3.7.2	Dispositivos Sinápticos	50
3.7.3	Memristores com Propriedades Ópticas	51
4	METODOLOGIA	52
4.1	PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO	52
4.1.1	Corte do Substrato	52

4.1.2	Limpeza do Substrato	53
4.2	CONFECÇÃO DOS FILMES DE ZNO	54
4.2.1	Técnica de Pulverização Catódica Magnétron de Radiofrequência (RF)	54
4.2.2	Deposição dos Filmes de Óxido de Zinco	55
4.3	EVAPORAÇÃO DOS ELETRODOS SUPERIORES	55
4.3.1	Técnica de Deposição Física de Vapor	56
4.3.2	Deposição dos Eletrodos Superiores	57
4.4	CARACTERIZAÇÃO DA FOTOCORRENTE	57
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	60
5.1	RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO DO FILME DE ÓXIDO DE ZINCO	60
5.1.1	Cálculo da Resistência	60
5.1.2	Cálculo da Resistividade	62
5.2	FOTOCONDUTIVIDADE DO FILME DE ÓXIDO DE ZINCO	63
5.3	FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE DO FILME DE ÓXIDO DE ZINCO .	65
5.4	FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE E COMPUTAÇÃO NEUROMÓRFICA	65
5.4.1	Computação Neuromórfica e o Óxido de Zinco	66
5.4.2	Memória Sensorial	68
5.4.3	Efeito de Facilitação Neural de Pulso Emparelhado (PPF)	70
5.4.4	Aprendizado e Re-aprendizado (<i>Learning-relearning</i>)	71
5.4.5	Memórias de Curto Prazo (STM) e de Longo Prazo (LTM)	73
5.5	IMPACTO DE GASES ATMOSFÉRICOS NO DECAIMENTO DA FOTOCONDUTIVIDADE DO ÓXIDO DE ZINCO	74
5.5.1	Impacto da Umidade Relativa na Fotocondutividade Persistente do Óxido de Zinco	76
5.5.2	Impacto da Umidade Relativa nas Propriedades Neuromórficas do Óxido de Zinco	79
5.5.3	Impacto da Umidade Relativa nas Medidas de PPF	79
5.5.4	Impacto da Umidade Relativa nas Medidas de LTM	80
6	CONSIDERAÇÕES FINAIS	83

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o óxido de zinco (ZnO) despertou grande interesse entre a comunidade científica devido às suas propriedades únicas e sua capacidade em dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos. Como um semicondutor de banda larga direta (3,37 eV à temperatura ambiente), o ZnO exibe características ópticas e elétricas notáveis, tornando-o promissor para diversas aplicações tecnológicas. O ZnO tem sido extensivamente estudado para aplicações em diversos dispositivos eletrônicos. Na área dos transistores de filme fino (TFTs), o ZnO e seus compostos têm se revelado excelentes escolhas como camada ativa semicondutora, oferecendo alta mobilidade dos portadores, boa estabilidade e a capacidade de ser fabricado em baixas temperaturas. Essas características tornam os TFTs baseados em ZnO atrativos para eletrônica flexível e displays. Além disso, o ZnO mostra potencial para ser utilizado em processadores e memórias graças às suas propriedades piezoelétricas e ferroelétricas. A habilidade de integrar funções lógicas, de memória e sensoriais em um único componente abre portas para o avanço de sistemas eletrônicos mais compactos e eficazes [1].

A computação tradicional tem suas raízes na estrutura proposta por John von Neumann em 1945, que estabeleceu as bases para o design dos computadores digitais que conhecemos hoje. Essa estrutura introduziu conceitos fundamentais que moldaram o progresso da tecnologia computacional ao longo das décadas seguintes e continuam relevantes até os dias atuais. A arquitetura de von Neumann se destaca por alguns elementos essenciais. Em primeiro lugar, ela estabelece uma clara separação entre as unidades de processamento, memória, controle e entrada/saída. Essa divisão em componentes funcionais distintos permitiu uma organização lógica e modular dos sistemas computacionais.

Uma das características mais impactantes dessa arquitetura é a ideia do programa armazenado. Ao contrário dos primeiros computadores programados por meio de conexões físicas, a arquitetura de von Neumann propôs que as instruções do programa fossem armazenadas na mesma memória utilizada para os dados. Isso proporcionou uma grande flexibilidade, facilitando alterações nos programas e permitindo ao computador desempenhar diferentes tarefas sem a necessidade de modificar seu hardware. Outro aspecto central é a unidade de controle, responsável por coordenar a execução sequencial das instruções. Ela busca as instruções na memória, decodifica-as e supervisiona sua execução pela unidade de processamento. Essas instruções organizadas representam um elemento característico da estrutura proposta por von Neumann. A Unidade Lógica e Aritmética (ULA) desempenha um papel fundamental na realização de operações de processamento eficazes. Ela realiza cálculos matemáticos e operações lógicas de acordo com as instruções do programa.

Embora tenha passado por aprimoramentos e refinamentos ao longo do tempo, os princípios fundamentais da arquitetura de von Neumann continuam sendo a base da maioria dos computadores modernos. Sua influência pode ser observada desde os primeiros *mainframes* até

os *smartphones* e supercomputadores atuais [2]. No entanto, com o avanço tecnológico e as novas exigências computacionais, algumas limitações dessa arquitetura clássica começaram a se tornar evidentes. O fenômeno conhecido como “gargalo de von Neumann”, que se refere à restrição no desempenho causada pelo tráfego de dados entre a CPU e a memória, tem motivado pesquisas em direção a abordagens alternativas. A computação neuromórfica surgiu como uma abordagem promissora para superar as limitações da arquitetura convencional de von Neumann, buscando replicar o funcionamento do cérebro humano em sistemas de *hardware*. Esse paradigma computacional visa desenvolver circuitos e dispositivos que imitem características essenciais das redes neurais biológicas, tais como processamento paralelo, eficiência energética e capacidade de aprendizado e adaptação.

A arquitetura neuromórfica se baseia em unidades de processamento que imitam os neurônios, interconectadas por sinapses artificiais capazes de ajustar a intensidade das conexões. Em contraste com os sistemas digitais tradicionais, os circuitos neuromórficos funcionam de forma analógica e com memória distribuída, o que possibilita a realização eficaz de operações complexas. Essa abordagem tem demonstrado um potencial significativo para aplicações em inteligência artificial, reconhecimento de padrões e processamento de sinais. Um dos principais desafios no desenvolvimento do *hardware* neuromórfico reside na criação de sinapses artificiais com características semelhantes às biológicas, incluindo plasticidade e memória de longo prazo. Nesse contexto, materiais com propriedades únicas como o óxido de zinco (ZnO) têm despertado crescente interesse na comunidade científica.

O ZnO é um semicondutor com uma banda proibida (*band-gap*) larga que apresenta o fenômeno da fotocondutividade persistente (PPC), no qual a condutividade elétrica permanece elevada por longos períodos após cessar a exposição à luz. A fotocondutividade persistente do ZnO oferece uma oportunidade singular para implementar conexões artificiais com memória não volátil controlada pela luz. Esse fenômeno possibilita ajustar gradual e reversivelmente a condutividade do material usando pulsos luminosos, assemelhando-se à capacidade adaptativa observada em sinapses biológicas. Além disso, a habilidade de manter o estado fotoexcitado por períodos prolongados viabiliza armazenar informações durante um tempo estendido sem necessitar de consumo contínuo de energia [3]. Neste estudo, vamos explorar como a capacidade de condução da luz persistente do ZnO pode ser utilizada na criação de dispositivos sinápticos artificiais para aplicação em computação neuromórfica. Nosso foco é compreender os princípios físicos por trás do efeito PPC em nanoestruturas de ZnO e buscar maneiras de controlar sua duração e intensidade. Com base nessas investigações, pretendemos desenvolver e fabricar dispositivos sinápticos feitos com ZnO, avaliando seu desempenho em termos de retenção de memória e eficiência energética. Um fator importante a considerar ao estudar a fotocondutividade persistente (PPC) em ZnO é o impacto da umidade na dinâmica do decaimento da fotocondutividade. A presença de umidade pode ter um efeito significativo na PPC, pois pode neutralizar as armadilhas de superfície, que são imperfeições na estrutura cristalina que retêm portadores de carga. Quando essas armadilhas são neutralizadas pela umidade, a energia de li-

gação dos defeitos pontuais no ZnO pode ser modificada, afetando a taxa de recombinação dos portadores e, conseqüentemente, a duração da PPC. Uma compreensão detalhada desses mecanismos é crucial para o desenvolvimento eficiente de dispositivos feitos com base em ZnO, especialmente em ambientes sujeitos a variações na umidade. Neste estudo específico, investigamos a fotocondutividade persistente do ZnO e os impactos da umidade no decrescimento da PPC [4].

Esta dissertação está estruturada da seguinte maneira: No terceiro capítulo, fornecemos uma análise dos fundamentos teóricos essenciais para o desenvolvimento deste estudo. Nessa seção, exploramos conceitos fundamentais como a teoria de bandas, as propriedades intrínsecas do ZnO, a influência dos defeitos na estrutura cristalina e os mecanismos de fotocondutividade deste material semiconductor. Além disso, conduzimos uma discussão sobre neurônios, sinapses e os princípios da computação neuromórfica, estabelecendo assim as bases conceituais necessárias para nossa investigação. O quarto capítulo é dedicado à descrição minuciosa da metodologia empregada em nossa pesquisa. Detalhamos os procedimentos experimentais, desde a preparação do substrato até a produção dos filmes de ZnO por meio da técnica de pulverização catódica magnetrônica de radiofrequência (em inglês *RF-magnetron sputtering*). Também tratamos do processo de evaporação dos eletrodos superiores e dos métodos utilizados para caracterizar com precisão a fotocorrente, garantindo assim a reprodutibilidade e confiabilidade de nossos resultados. Por fim, no quinto capítulo, apresentamos e analisamos criticamente os resultados obtidos ao longo da nossa investigação. Realizamos uma análise da resistência específica do contato do filme de ZnO, investigamos o fenômeno da fotocondutividade persistente e exploramos sua aplicabilidade no contexto da computação neuromórfica. Além disso, investigamos como os gases presentes na atmosfera afetam a diminuição da fotocondutividade do ZnO, oferecendo informações importantes sobre os elementos do ambiente que podem impactar o funcionamento dos dispositivos criados.

2 OBJETIVOS

Objetivo geral:

Caracterizar a fotocondutividade persistente em filmes finos de ZnO e explorar suas aplicações potenciais na construção de dispositivos neuromórficos, com foco na simulação da plasticidade sináptica e na criação de memórias não voláteis.

Objetivos específicos:

1. Desenvolver filmes finos de ZnO utilizando a técnica de pulverização catódica por radio-frequência.
2. Avaliar as propriedades elétricas e ópticas dos dispositivos fabricados, incluindo a análise da fotocondutividade persistente sob diferentes condições de iluminação e umidade.
3. Investigar como as propriedades do ZnO podem ser utilizadas para simular funções sinápticas em sistemas de computação neuromórfica, explorando seu potencial para aprendizado e memória.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Este capítulo é dedicado a revisão da teoria necessária para o desenvolvimento deste presente trabalho.

3.1 TEORIA DE BANDAS

3.1.1 Equação de Schrödinger

A estrutura eletrônica de um átomo, seja ele um átomo isolado ou parte de um cristal infinito, é explicada por meio de orbitais, que são as soluções da equação de Schrödinger. Essa equação essencial da mecânica quântica descreve o comportamento ondulatório do elétron no átomo, revelando detalhes sobre os estados de energia permitidos e a distribuição espacial do elétron ao redor do núcleo, a equação de Schrödinger independente do tempo é dada por:

$$\hat{H}\psi(\mathbf{r}) = E\psi(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

Onde \hat{H} é o operador Hamiltoniano, $\psi(\mathbf{r})$ é a função de onda, e E é a energia do sistema. No caso específico de um átomo de hidrogênio, composto por um único próton no núcleo e um único elétron orbitando em torno dele, a equação independente do tempo de Schrödinger pode ser resolvida exatamente, ou seja, por métodos analíticos¹. Esse resultado apresenta os diferentes níveis discretos de energia nos quais o elétron pode se encontrar, correspondendo aos vários orbitais atômicos disponíveis. Cada orbital é definido por um conjunto exclusivo de números quânticos que determinam sua energia, formato e orientação espacial. A solução da equação de Schrödinger para o átomo de hidrogênio com essa energia potencial leva a um conjunto discreto de níveis de energia permitidos para o elétron, dados por:

$$E_n = -\frac{13,6}{n^2}eV \quad (3.2)$$

Com n sendo o número quântico principal, que pode assumir valores inteiros positivos ($n = 1, 2, 3, \dots$). O nível de energia mais baixo ($n = 1$) é chamado de estado fundamental, e os níveis mais altos são chamados de estados excitados.

3.1.2 Equação de Schrödinger para Sistemas com Múltiplos Elétrons

Em um sólido, os átomos estão próximos uns dos outros e os elétrons de valência interagem não apenas com o núcleo do seu próprio átomo, mas também com os núcleos e elétrons de

¹ Assim a massa reduzida μ do sistema é quase igual a massa do elétron, $\mu \approx 0,99946m_e$. A energia potencial do sistema é $V(r) = -\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$, onde $\epsilon_0 = 8,85419 \times 10^{-12} \text{ C}^2/(\text{J} \cdot \text{m})$ é a permissividade do vácuo. O espectro discreto do hamiltoniano é $\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2\mu}\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r}$

outros átomos vizinhos. Essa interação complexa leva à formação de bandas de energia, que são intervalos contínuos de energia permitidos para os elétrons. As bandas de energia são separadas por gaps de energia, sendo intervalos de energia proibidos para os elétrons. Para sistemas com múltiplos elétrons, a equação de Schrödinger se torna significativamente mais complexa devido à interação entre os elétrons. A equação para um sistema de N elétrons é:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \quad (3.3)$$

A presença do termo de interação torna a equação de Schrödinger para múltiplos elétrons geralmente não solucionável analiticamente. Métodos numéricos e aproximações, como a Teoria do Funcional da Densidade (DFT) e o Método Hartree-Fock, são frequentemente utilizados para encontrar soluções aproximadas, esses múltiplos níveis de energia nos fornece o diagrama de bandas [5] de acordo com a Figura 3.1.

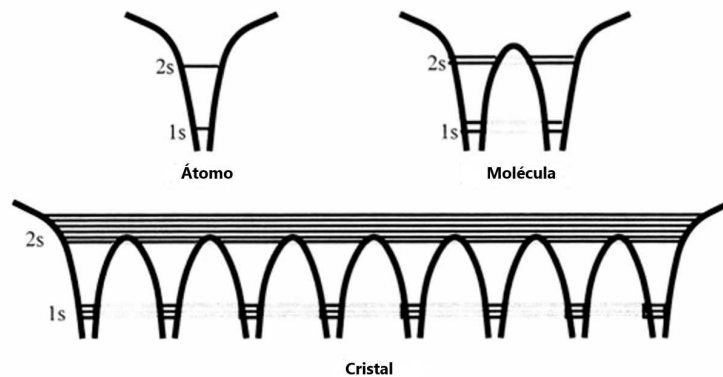


Figura 3.1: Estrutura de bandas para múltiplos elétrons. Fonte: JP Colinge.

3.2 PRINCÍPIO DE EXCLUSÃO DE PAULI

O Princípio de Exclusão de Pauli, formulado por Wolfgang Pauli em 1925, afirma que dois elétrons em um átomo não podem ter o mesmo conjunto de números quânticos. Isso significa que cada elétron em um átomo deve ocupar um estado quântico único. A distribuição eletrônica em um átomo é determinada pela solução da equação de Schrödinger e pelo Princípio de Exclusão de Pauli. A configuração eletrônica de um átomo é a distribuição dos elétrons entre os orbitais disponíveis, respeitando o Princípio de Pauli e o Princípio da Construção (Aufbau). Os números quânticos que descrevem o estado de um elétron são, o número quântico principal (n) que determina o nível de energia principal, número quântico azimutal (l) onde determina o subnível de energia (s, p, d, f), número quântico magnético (m_l) determina a orientação do orbital e o número quântico de spin (m_s) determina a orientação do spin do elétron ($+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$).

Para o átomo de zinco ($Z = 30$), a configuração eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$. Isso significa que:

- Dois elétrons ocupam o orbital $1s$ ($n = 1, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm\frac{1}{2}$).

- Dois elétrons ocupam o orbital $2s$ ($n = 2, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$).
- Seis elétrons ocupam os orbitais $2p$ ($n = 2, l = 1, m_l = -1, 0, 1, m_s = \pm \frac{1}{2}$).
- Dois elétrons ocupam o orbital $3s$ ($n = 3, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$).
- Seis elétrons ocupam os orbitais $3p$ ($n = 3, l = 1, m_l = -1, 0, 1, m_s = \pm \frac{1}{2}$).
- Dois elétrons ocupam o orbital $4s$ ($n = 4, l = 0, m_l = 0, m_s = \pm \frac{1}{2}$).
- Dez elétrons ocupam os orbitais $3d$ ($n = 3, l = 2, m_l = -2, -1, 0, 1, 2, m_s = \pm \frac{1}{2}$).

A solução da equação de Schrödinger para cada elétron em um átomo leva à determinação dos orbitais atômicos, que são funções de onda que descrevem a probabilidade de encontrar um elétron em uma determinada região ao redor do núcleo. A distribuição eletrônica é então construída preenchendo esses orbitais de acordo com os princípios mencionados [5].

3.3 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

Nesta seção, vamos explorar a estrutura do óxido de zinco (ZnO), compreender a estrutura do ZnO. Para começar, vamos falar sobre as ligações químicas entre os átomos de zinco e oxigênio no ZnO. Em seguida, vamos nos aprofundar na estrutura cristalina do ZnO. Em condições normais, o ZnO geralmente tem uma estrutura chamada wurtzita. Entender essa organização cristalina é determinante para explicar as propriedades do material, incluindo como ele reage a estímulos elétricos e luminosos. Uma análise dos defeitos em estruturas cristalinas é especialmente importante para filmes de ZnO com espessura nanométrica. O foco está nos defeitos de baixa dimensionalidade, com uma atenção especial nos defeitos pontuais. Esses defeitos têm um papel significativo nas propriedades ópticas e elétricas do filme, sendo essenciais para entender fenômenos como a fotocondutividade persistente. Compreender e controlar esses defeitos é crucial para manipular as propriedades do ZnO em escala nanométrica. Por último, vamos analisar o diagrama de bandas do ZnO, para compreender suas propriedades óptico-eletrônicas. O ZnO é conhecido como um semicondutor com um *band-gap* direto, com um *band-gap* de cerca de 3,37 eV à temperatura ambiente. Essa característica é fundamental para sua utilização em dispositivos neuromórficos e, especialmente, para o fenômeno da fotocondutividade persistente. A análise dos diagramas de bandas nos permitirá investigar a distribuição dos estados eletrônicos no material, incluindo a banda de valência, a banda de condução e os estados de defeitos que têm um papel importante na fotocondutividade persistente. Essa análise da estrutura do ZnO estabelecerá uma base sólida para a discussão subsequente sobre sua fotocondutividade persistente e seu potencial em dispositivos neuromórficos, conectando as propriedades fundamentais do material com suas aplicações avançadas em tecnologias emergentes.

3.3.1 Distribuição Eletrônica do Óxido Zinco

O ZnO é um semicondutor da família II-VI. Sua estrutura cristalina estável é a wurtzita, estrutura hexagonal, com parâmetros de rede $a \simeq 3,25 \text{ \AA}$ e $c \simeq 5,12 \text{ \AA}$ na proporção de $c/a \simeq 1,60$, valor muito próximo ao ideal para células hexagonais onde $c/a = 1,633$. Esta estrutura é composta de duas subredes hcp uma de Zn e outra de O, interpenetradas e deslocadas uma da outra ao longo do eixo-c, por $0,375 \text{ \AA}$. A wurtzita é uma estrutura onde cada cátion (zinco) é rodeado por quatro ânions (oxigênio) nos cantos do tetraedro de acordo com a Figura 3.2. Essa coordenação tetraédrica é típica de ligações covalentes sp^3 [6]. Esses orbitais híbridos sp^3 assumem uma disposição em formato tetraédrico de acordo com a tabela 3.1.

Tabela 3.1: Alguns arranjos de pares de elétrons para várias combinações orbitais. Fonte: Próprio autor.

Número de pares de elétrons	Orbitais ocupados	Arranjo
2	sp	Linear
3	sp^2	Triângulo equilátero
4	sp^3	Tetraedro
5	sp^3d	Prisma quadrado

Essa associação de orbitais nos levam aos diagramas de banda do ZnO, onde a diferença entre o máximo da banda de valença e o mínimo da banda de condução é de cerca de 3,37 eV à temperatura ambiente. Essa medida relativamente elevada confere ao ZnO características de semicondutor com largura de banda largo.

Especificamente para o ZnO o parâmetro de rede do plano basal², simbolizado universalmente pela letra “a”, corresponde ao comprimento da aresta do hexágono no plano basal da estrutura wurtzita. Esse valor é fundamental para determinar as distâncias entre átomos no plano perpendicular ao eixo c.

Já o parâmetro de rede axial, representado pela letra “c”, indica a altura da célula unitária e é perpendicular ao plano basal. A relação c/a desempenha um papel importante na avaliação da idealidade da estrutura wurtzita. Para uma estrutura wurtzita perfeita, essa relação deve ser próxima de 1,633. O valor interno “u” é calculado como a razão entre o comprimento da ligação

²O plano basal em uma estrutura cristalina hexagonal como o ZnO se refere ao plano perpendicular ao eixo c (eixo [0001]) como mostra a Figura 3.3.

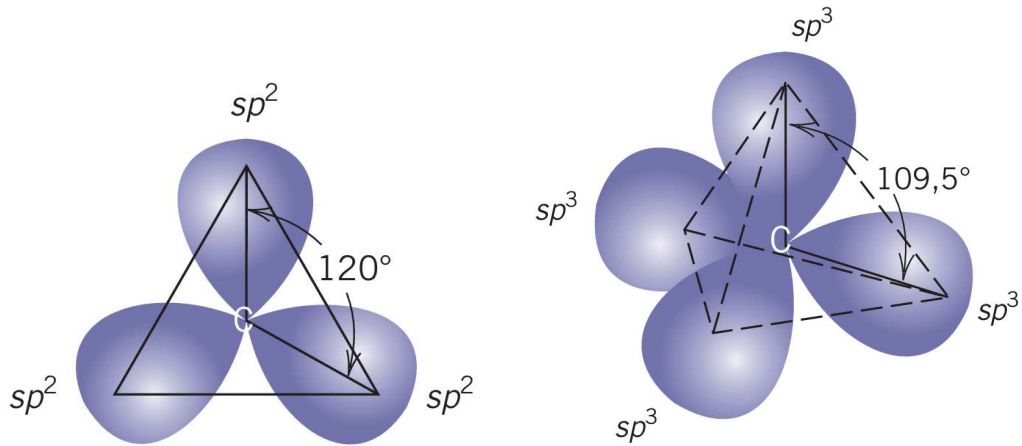


Figura 3.2: Da esquerda para a direita: Diagrama esquemático mostrando três orbitais sp^2 . Diagrama esquemático mostrando três orbitais sp^3 Fonte: William Callister.

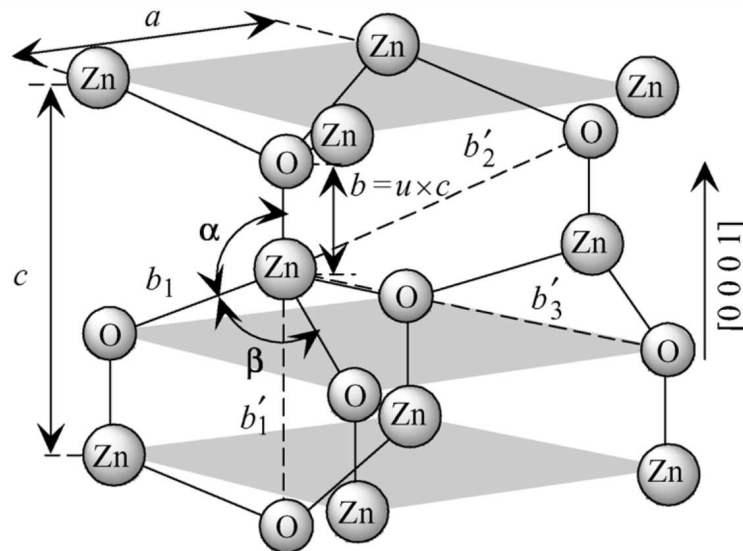


Figura 3.3: Representação esquemática de uma estrutura de ZnO wurtzítica com constantes de rede a no plano basal e c na direção basal, parâmetro u , que é expresso como o comprimento da ligação ou a distância do vizinho mais próximo b dividido por c (0,375 no cristal ideal), ângulos de ligação a e b ($109,5^\circ$ no cristal ideal) e três tipos de distâncias do segundo vizinho mais próximo b'_1 , b'_2 e b'_3 . Fonte: Adaptado de Hadis Morkoç.

paralela ao eixo b (que é o comprimento da ligação entre ânions e cátions ou a distância entre os vizinhos mais próximos) e o parâmetro de rede " c "[7].

3.3.2 Distribuição Eletrônica do Zinco

O zinco (Zn), é o elemento químico de número atômico 30, pertencente ao grupo 12 da tabela periódica, caracterizada pelo preenchimento completo da subcamada 3d e pela presença de dois elétrons na camada de valência 4s. O zinco desempenha um papel fundamental em diversos processos biológicos e aplicações tecnológicas [8]. As hibridizações do zinco são particularmente interessantes do ponto de vista estrutural e químico. A hibridização mais co-

do zinco é a sp^3 , observada em compostos como o ZnO, na tabela 3.2 estão presentes as informações que caracterizam esse elemento. Sua distribuição eletrônica é :

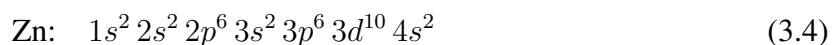


Tabela 3.2: Propriedades físicas e químicas do Zinco Fonte: Próprio autor

Propriedade	Valor
Número atômico	30
Massa atômica	65,38 u
Ponto de fusão	419,5 °C
Ponto de ebulição	907 °C
Densidade	7,14 g/cm ³ (a 0 °C e 1 atm)
Estado de oxidação comum	+2

3.3.3 Distribuição Eletrônica do Oxigênio

O oxigênio, elemento número 8 na tabela periódica, sua preferência em formar ligações químicas é largamente atribuída à sua capacidade de hibridização, principalmente nos estados sp^3 , a distribuição eletrônica é:



3.3.4 Considerações sobre Eletronegatividade e Ligações

A alta eletronegatividade do oxigênio (3,44 na escala de Pauling) faz com que ele atraia fortemente elétrons, facilitando a formação de uma ligação estável com o zinco³ (Zn^{2+}). A combinação do zinco e o oxigênio⁴ (O^{2-}) resulta na formação do ZnO, onde a ligação apresenta um caráter misto. A natureza da ligação Zn-O é bastante interessante, pois exibe uma mistura

³No estado de oxidação +2, o zinco perde os dois elétrons do orbital 4s, resultando na configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10}$

⁴Quando o oxigênio ganha dois elétrons para completar seu octeto, formando o ânion O^{2-} , sua configuração eletrônica torna-se $1s^2 2s^2 2p^6$

Tabela 3.3: Propriedades físicas e químicas do oxigênio

Propriedade	Valor
Número atômico	8
Massa atômica	16,00 u
Ponto de fusão	-218,79 °C
Ponto de ebulição	-182,96 °C
Densidade	1,429 g/L (a 0 °C e 1 atm)
Estado de oxidação comum	-2
Estado à temperatura ambiente	Gás diatômico (O_2)

significativa de caráter iônico e está em uma fronteira entre ser classificada como composto covalente ou iônico. De acordo com a escala de ionicidade de Phillips, o ZnO possui uma ligação com caráter misto. O zinco, com eletronegatividade de 1,65, enquanto o oxigênio tem eletronegatividade consideravelmente maior (3,44). Conforme a teoria de Pauling, quando a diferença na eletronegatividade entre dois elementos é 1,7, a ligação formada é metade iônica e metade covalente. No caso do ZnO, essa diferença é 1,79, resultando em um claro caráter tanto iônico quanto covalente na ligação [9, 10]. É relevante notar que ligações puramente iônicas não são encontradas mesmo em situações com grandes discrepâncias na eletronegatividade; portanto o ZnO é reconhecido como uma molécula polar com ligação covalente polar. Esta natureza de ligação é crucial para as propriedades semicondutoras do ZnO, influenciando tanto sua estrutura de bandas quanto suas propriedades ópticas e elétricas [11, 10].

Em relação ao zinco (Zn), no estado de oxidação +2, que é o mais comum e estável para o Zn, os dois elétrons 4s são retirados. Isso faz com que a camada 3d fique completamente preenchida, contribuindo para a estabilidade do íon Zn^{2+} . Já o oxigênio (O) tende a ganhar dois elétrons para completar seu octeto e alcançar a configuração estável. Quando íons Zn^{2+} e O^{2-} se unem para formar o composto ZnO, ocorre uma interação iônica por conta da diferença de eletronegatividade entre os dois elementos. A dualidade da ligação no ZnO leva à formação de uma estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita em condições ambientais padrões, com cada átomo de zinco sendo cercado tetraedricamente por quatro átomos de oxigênio, e vice-versa [11, 10].

3.3.5 Diagrama de Bandas do Óxido de Zinco

A estrutura de bandas do ZnO tem sido motivo de intenso debate e controvérsia na comunidade científica por mais de quatro décadas [12]. Avanços recentes em técnicas experimentais de alta resolução e métodos computacionais mais sofisticados têm ajudado a esclarecer algumas dessas questões [6]. No entanto, certos aspectos da estrutura de bandas do ZnO ainda permanecem em debate. A estrutura das bandas do ZnO é crucial para compreender seu comportamento eletrônico e óptico. Ela deriva da interação entre os orbitais atômicos do zinco e do oxigênio na rede cristalina wurtzita do ZnO. Tanto cálculos teóricos quanto medidas experimentais indicam que a banda de valência do ZnO é principalmente composta pelos orbitais 2p do oxigênio, enquanto a banda de condução é predominantemente formada pelos orbitais 4s do zinco. Embora os orbitais 3d do zinco sejam mais energéticos, também contribuem significativamente para a estrutura eletrônica, interagindo com os estados 2p do oxigênio e influenciando a dispersão das bandas. Estudos recentes que utilizam técnicas avançadas como espectroscopia ARPES⁵ e cálculos fundamentados em princípios básicos têm fornecido informações mais detalhadas sobre a distribuição eletrônica do ZnO. Os estudos realizados confirmaram que a banda de valência possui uma natureza anisotrópica, evidenciando a existência de três sub-bandas (A, B e C) no ponto mais alto da banda de valência [14].

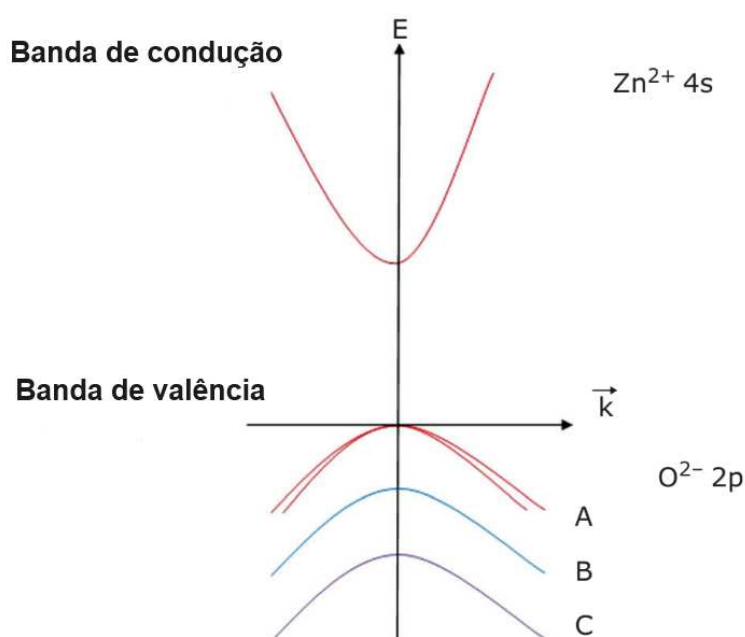


Figura 3.4: Estrutura de bandas do ZnO. Fonte: Jacobus W Swart.

⁵*Photoemission spectroscopy with angle-resolved*: para mais informações ler [13].

3.4 DEFEITOS NA ESTRUTURA CRISTALINA DO ÓXIDO DE ZINCO

Nesta parte, vamos explorar em detalhes os principais defeitos cristalinos encontrados em filmes finos de óxido de zinco (ZnO), com foco especial em sua importância para dispositivos neuromórficos. Inicialmente, faremos uma revisão dos possíveis defeitos presentes em vários sistemas cristalinos, estabelecendo assim uma base teórica sólida para a discussão. Posteriormente, iremos nos concentrar nos defeitos específicos observados nos filmes finos de ZnO. Dado que estamos lidando com filmes de 50 nm de espessura neste estudo, é relevante destacar que os principais defeitos são principalmente do tipo linear e pontual. Essa característica é essencial para compreender o comportamento fotocondutivo do material em nível atômico. Os defeitos pontuais, em especial, merecem destaque devido ao seu impacto significativo nas propriedades elétricas e fotocondutivas do ZnO. Esses defeitos, que incluem vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e impurezas substitucionais, desempenham um papel crucial na modificação da estrutura das bandas do material. Portanto, eles afetam diretamente os processos de geração, recombinação e transporte de portadores de carga. A fotocondutividade persistente do ZnO é uma propriedade fundamental para sua utilização em dispositivos neuromórficos, e está intimamente relacionada à presença e natureza desses defeitos pontuais. Essa característica especial possibilita que o material mantenha um alto nível de condutividade mesmo após a interrupção da luz estimulante, imitando assim alguns aspectos da plasticidade sináptica observada em sistemas neurobiológicos.

3.4.1 Defeitos Pontuais em Cristais

Os defeitos pontuais são pequenas imperfeições na estrutura cristalina que surgem em escala atômica, impactando apenas um ponto específico da rede ou seus vizinhos mais próximos. Essas falhas têm dimensão zero e podem ser divididas em dois tipos principais: defeitos intrínsecos e defeito extrínsecos. Eles englobam vacâncias, onde átomos estão ausentes de suas posições habituais na rede, e átomos intersticiais, os quais são átomos extras ocupando espaços entre os átomos regulares da rede cristalina. Esses desvios causam perturbações locais na estrutura, interferindo na regularidade do cristal. As vacâncias podem ter um impacto significativo nas propriedades de difusão dos materiais, facilitando o movimento dos átomos através do cristal. Por sua vez, os átomos intersticiais podem aumentar a densidade do material e modificar suas propriedades mecânicas e térmicas. A presença de defeitos pontuais é fundamental para processos como a adsorção de gases na superfície [14].

Falhas Intrínsecas

Falhas intrínsecas são aquelas que não envolvem a presença de átomos impuros, sendo formadas apenas pelos átomos constituintes do próprio material. Os tipos principais de falhas intrínsecas são:

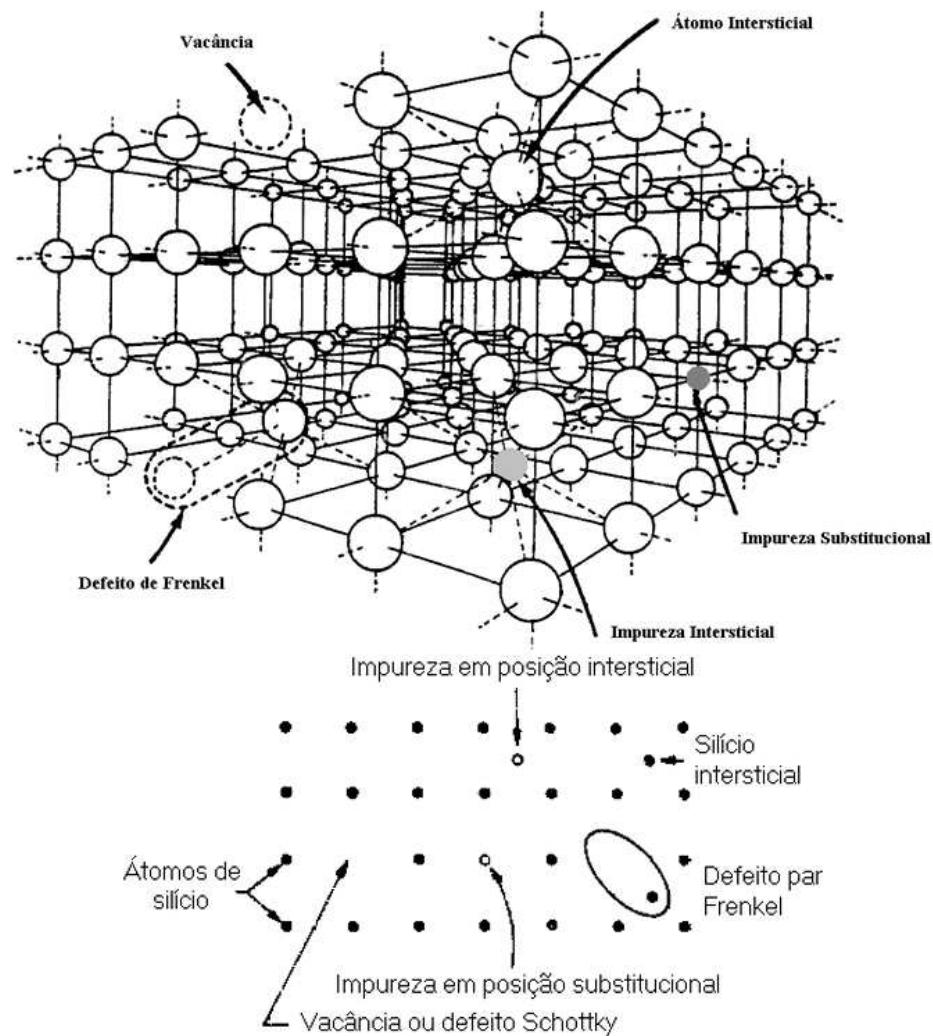


Figura 3.5: Quebra de simetria pontual na rede cristalina. Fonte: Jacobus W Swart.

Vacância

Uma vacância é caracterizada pela ausência de um átomo em uma posição da rede cristalina que deveria estar ocupada.

Átomos auto-intersticiais

Um auto-intersticial ocorre quando um átomo do próprio material ocupa uma posição intersticial na rede cristalina, ou seja, uma posição que normalmente não seria ocupada. Este tipo de falha causa uma distorção local significativa na estrutura da rede e, tipicamente, possui uma energia de formação superior à das vacancias.

Defeitos de anti-sítio

Em cristais compostos por dois ou mais elementos diferentes, como nos semicondutores compostos (por exemplo, ZnO), é possível observar o defeito do anti-sítio. Nessa situação, um

átomo de um dos elementos ocupa o local que deveria ser ocupado por um átomo do outro elemento. Por exemplo, no ZnO, um átomo de Zn pode ocupar o lugar destinado a um átomo de O, e vice-versa.

Defeitos Extrinsecos

Os defeitos externos acontecem quando há a presença de átomos de impureza na estrutura cristalina. Esses átomos podem ser inseridos intencionalmente (como no caso dos dopantes em semicondutores) ou podem ser contaminantes indesejados. Os principais tipos desses defeitos incluem:

Impurezas Substitucionais

Essas ocorrem quando um átomo impuro ocupa o lugar dentro da rede que normalmente seria ocupado por um átomo do material hospedeiro. A impureza de substituição pode ter um tamanho atômico diferente do átomo original, resultando em distorções locais na estrutura. Nos semicondutores, as impurezas de substituição são comumente usadas como dopantes para ajustar as propriedades elétricas do material.

Impurezas Intersticiais

Nesse contexto, o átomo de impureza ocupa uma posição entre os espaços da estrutura cristalina. Isso ocorre frequentemente quando o átomo de impureza é substancialmente menor que os átomos do material hospedeiro. As impurezas intersticiais podem provocar distorções significativas na estrutura e influenciar as propriedades do material.

3.4.2 Tipos de Defeitos Pontuais Presentes no Óxido de Zinco

O ZnO pode apresentar o fenômeno de fotocondutividade persistente (PPC), onde a condutividade elétrica permanece alta mesmo após a exposição à luz e a retirada da fonte luminosa. Essa característica é grandemente influenciada pelos defeitos presentes na estrutura cristalina do ZnO. Dentre os defeitos pontuais, merecem destaque as vacâncias de oxigênio e zinco, bem como os intersticiais de oxigênio e zinco. A vacância de oxigênio (V_O) representa um defeito comum que pode existir em diferentes estados de carga, criando níveis eletrônicos no *band-gap*. Já a vacância de zinco (V_{zn}) atua como um aceitador com diferentes estados de carga, introduzindo níveis aceitadores profundos no *band-gap*. O intersticial de oxigênio (O_i), embora tenha alta energia para se formar, geralmente não exerce atividade elétrica em muitas configurações; por outro lado, o intersticial de zinco (Zn_I) age como um doador superficial. Esses defeitos têm impacto direto na fotocondutividade persistente, sendo crucial para o avanço dos dispositivos, a qual pode ser empregada em neuromórficos que buscam imitar a plasticidade sináptica presente nos sistemas biológicos.

Defeitos de vacância

As vacâncias de oxigênio (V_O) são consideradas um dos defeitos nativos mais significativos e pesquisados no óxido de zinco (ZnO). Elas exercem grande influência nas propriedades elétricas, ópticas e de transporte desse material, sendo particularmente relevantes para o fenômeno da fotocondutividade persistente observado em dispositivos neuromórficos baseados em ZnO. Do ponto de vista da estrutura, a vacância de oxigênio é criada pela remoção de um átomo de oxigênio da estrutura cristalina do ZnO, resultando em uma vacância cercada por quatro átomos de zinco. Essa configuração leva a uma notável relaxação estrutural local, com os átomos de zinco próximos se movendo em direção ao espaço vazio. Em termos energéticos, cálculos baseados em primeiros princípios⁶ indicam que as V_O podem existir em três estados de carga: neutro (V_O^0), positivo (V_O^+) e duplamente positivo (V_O^{2+}) como mostra a Figura 3.6.

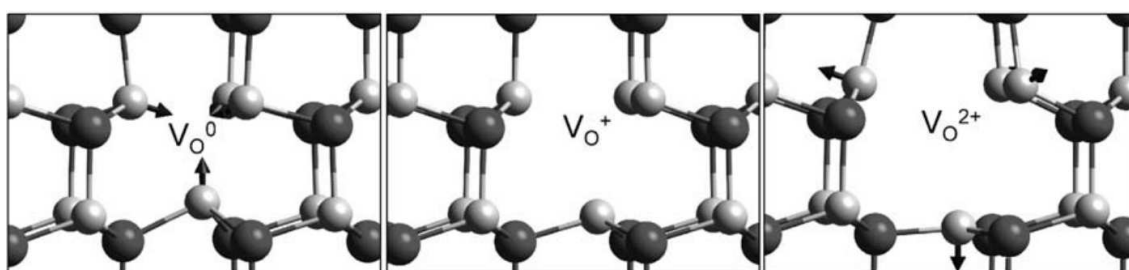


Figura 3.6: Vacâncias de oxigênio (V_O) no ZnO. Fonte: Anderson Janotti.

A energia necessária para a formação das (V_O) varia significativamente dependendo das condições durante o crescimento do material. Em ambientes com baixa concentração de oxigênio (elevada presença de Zn), sua formação é favorecida. Por outro lado, em ambientes ricos em oxigênio, a energia requerida para sua formação aumenta consideravelmente. A energia de formação das vacâncias de oxigênio é um parâmetro crucial que determina suas características, possibilitando um controle da densidade destes defeitos superficiais. Esta característica tem implicações significativas para as propriedades elétricas e ópticas do ZnO [16, 17].

É relevante destacar que, ao longo da história, houve debates sobre o papel das vacâncias de oxigênio na dopagem tipo-n do ZnO. Em pesquisas mais antigas, a condutividade tipo-n intrínseca do ZnO era frequentemente atribuída às vacâncias de oxigênio. No entanto, estudos teóricos e experimentais mais recentes, utilizando métodos de cálculo avançados e técnicas experimentais refinadas, apontam que as vacâncias de oxigênio isoladas atuam como doadores profundos⁷, e têm uma contribuição insignificante para a condutividade tipo-n em condições normais de temperatura [20, 21, 17]. A interação entre as vacâncias de oxigênio e outros defeitos, especialmente os intersticiais de zinco, introduz uma camada adicional de complexidade

⁶Um formalismo baseado em energias de formação permite o cálculo das estruturas e concentrações de equilíbrio de defeitos e impurezas [15].

⁷Um doador raso é uma impureza que adiciona um elétron ao semicondutor, criando níveis de energia próximos à borda da banda de condução e um doador profundo, por outro lado, cria níveis de energia significativamente mais baixos dentro da banda proibida do semicondutor [18, 19].

no comportamento eletrônico do ZnO [22, 23]. Estudos recentes indicam que os complexos de defeitos podem criar níveis energéticos menos profundos na banda proibida, possivelmente influenciando a condutividade tipo-n observada em algumas amostras de ZnO [24, 23, 25]. Apesar de haver debates sobre o tema, diversos estudos e modelos recentes sugerem que as vacâncias de oxigênio são áreas propensas à adsorção de gases presentes na atmosfera, o que está diretamente relacionado à fotocondutividade persistente observada no ZnO [4]. A interação das vacâncias de oxigênio com as moléculas gasosas adsorvidas na superfície do ZnO pode alterar a concentração de portadores livres e a altura da barreira potencial, principalmente em filmes de ordem nanométrica. Quando exposto à luz, o processo de fotoexcitação pode provocar a liberação de moléculas adsorvidas do oxigênio, liberando elétrons aprisionados e contribuindo para a persistência da fotocondutividade. Dentro do contexto dos dispositivos neuromórficos, essa característica da fotocondutividade persistente modulada pela interação com gases atmosféricos possui um grande potencial. Isso viabiliza a implementação de funções relacionadas à memória e plasticidade sináptica em dispositivos feitos com ZnO, onde a capacidade de condução pode ser modificada de maneira flexível e duradoura por meio de estímulos luminosos e exposição a diferentes condições gasosas [26]. Quando o ZnO é exposto à luz ultravioleta (UV), elétrons são estimulados da banda de valência para a banda de condução, formando pares elétron-buraco. A energia da luz UV é capaz de induzir transições eletrônicas que têm o potencial de modificar os estados de carga das vacâncias de oxigênio. Especificamente, a excitação óptica tem a capacidade de converter V_O^0 em V_O^+ ou V_O^{2+} , dependendo das condições luminosas e da temperatura. A presença da vacância de oxigênio com carga +1 (V_O^+) desempenha um papel importante na PPC. Esse estado exhibe paramagnetismo e pode ser identificado por meio das técnicas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) [24]. A exposição à luz UV leva à criação de um estado metaestável para o V_O^+ , e, graças às barreiras energéticas relacionadas às extensas reorganizações na estrutura ao redor da lacuna, esse estado pode persistir por um período prolongado mesmo após a interrupção da iluminação. A barreira térmica para a transição do V_O^+ para o V_O^{2+} ou V_O^0 é aproximadamente 0,3 eV, sendo suficiente para manter uma concentração mensurável do V_O^+ em baixas temperaturas, resultando na PPC [19].

A ausência de átomos de zinco (V_{Zn}) é um defeito importante na estrutura cristalina do óxido de zinco (ZnO). Isso ocorre quando um átomo de zinco não está no local correto na rede cristalina, criando uma lacuna. As ausências de zinco são consideradas os principais defeitos aceitadores no ZnO, o que tem um grande impacto em suas propriedades elétricas e ópticas [27]. Essas ausências de zinco podem estar em diferentes estados de carga: neutro (V_{Zn}^0), simplesmente ionizado (V_{Zn}^-) e duplamente ionizado (V_{Zn}^{2-}). Pesquisas teóricas realizadas, sugerem que os níveis aceitadores estão localizados acima do máximo da banda de valência. Isso indica que V_{Zn} funciona como um aceitador profundo [20, 28]. Outros estudos, utilizando diferentes métodos de simulação, também apontaram para várias posições desses níveis transitórios, mas há consenso sobre o fato de que V_{Zn} atua como um aceitador profundo [20]. As ausências de zinco têm um impacto significativo nas propriedades elétricas do ZnO. Em ZnO do tipo n, onde

o nível de Fermi está próximo da banda de condução, é comum encontrar vacâncias de zinco no estado duplamente ionizado (V_{Zn}^{2-}) representado na Figura 3.7, devido à sua menor energia de formação nesse estado [17].

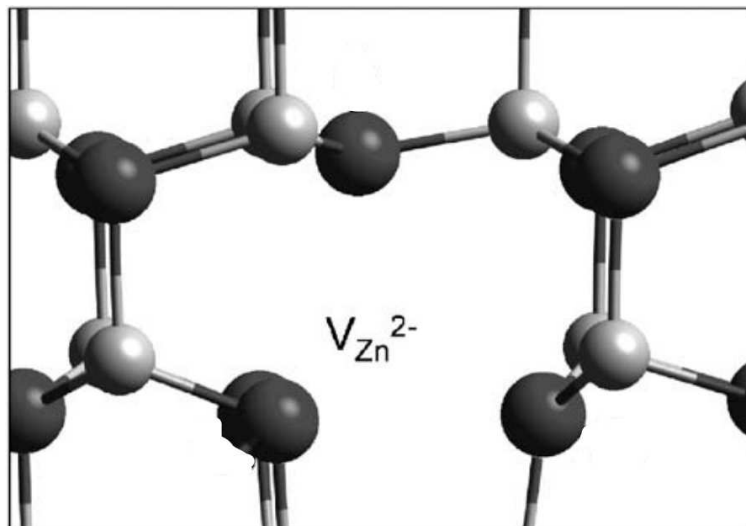


Figura 3.7: Vacâncias de zinco duplamente ionizado no ZnO (V_{Zn}^{2-}). Fonte: Anderson Janotti.

Isso resulta em uma redução na quantidade de elétrons livres, o que aumenta a resistividade do material. Além disso, as vacâncias de zinco podem afetar a mobilidade dos portadores de carga. A presença do V_{Zn} pode criar armadilhas para os elétrons, diminuindo a mobilidade e, conseqüentemente, a condutividade elétrica do ZnO. As vacâncias de zinco apresentam certa mobilidade, especialmente em temperaturas elevadas. Essa capacidade móvel permite que o V_{Zn} interaja com outros defeitos na estrutura cristalina, como os intersticiais de oxigênio (O_i) e as vacâncias de oxigênio (V_O). Essas interações podem resultar na formação de complexos defeituosos com propriedades distintas das vacâncias isoladas [29].

Defeitos Intersticiais

Os defeitos intersticiais de zinco (Zn_i) são uma forma de falha pontual natural no ZnO, em que um átomo extra de zinco ocupa uma posição entre os espaços da estrutura cristalina, fora dos locais regulares da estrutura wurtzita. Cálculos fundamentais indicam que os átomos de zinco substituídos (Zn_i) atuam como doadores superficiais no óxido de zinco (ZnO), criando níveis eletrônicos próximos à região de condução [30]. Esses átomos podem apresentar estados de carga +1 e +2, sendo o estado +2 [31].

A formação dos intersticiais de zinco é favorecida em ambientes de crescimento com alto teor de zinco e baixo teor de oxigênio. Métodos que envolvem altas temperaturas e baixas pressões parciais de oxigênio, como a deposição por laser pulsado (PLD)⁸ ou a epitaxia por feixe molecular (MBE)⁹, tendem a resultar em filmes de ZnO com uma maior presença de Zn_i .

⁸PLD: Usa pulsos de laser para vaporizar material de um alvo e depositá-lo em um substrato [32]

⁹MBE: Usa feixes de átomos ou moléculas em ultra-alto vácuo para depositar camadas atômicas precisas [30].

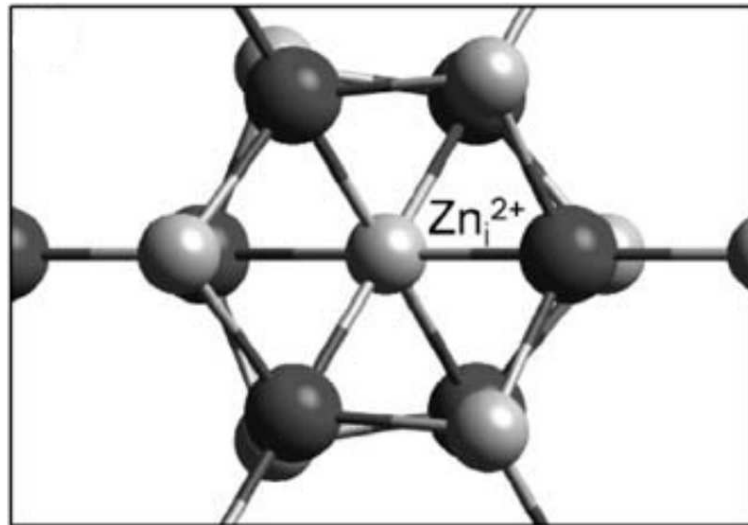


Figura 3.8: Intersticiais de zinco (Zn_i) no ZnO. Fonte: Anderson Janott.

O rápido resfriamento após o processo de crescimento também pode “fixar” uma quantidade maior desses defeitos. Apesar dos intersticiais de zinco requererem uma energia relativamente alta para se formarem no ZnO tipo-n em equilíbrio, eles podem ser introduzidos em concentrações significativas por meio de métodos fora do equilíbrio, como irradiação com elétrons ou íons com alta energia. Isso possibilita o estudo das suas propriedades mesmo em amostras que normalmente teriam baixa concentração desses defeitos. Uma característica relevante dos intersticiais de zinco é a sua alta mobilidade, mesmo em temperaturas relativamente baixas [33]. Isso implica que os átomos de zinco podem se espalhar rapidamente pela estrutura cristalina do ZnO, interagindo com outros defeitos ou impurezas [34]. A presença de átomos de zinco em locais intersticiais está fortemente relacionada ao fenômeno da fotocondutividade persistente (PPC) observado no ZnO. Quando o material é exposto à luz com energia acima do intervalo proibido, os elétrons são excitados para a banda de condução. Após a interrupção da iluminação, alguns desses elétrons permanecem na banda de condução por longos períodos, mantendo uma alta condutividade. Além disso, os átomos de zinco em locais intersticiais podem formar complexos com outros defeitos, como as vacâncias de oxigênio (V_O). Esses complexos Zn_i-V_O possuem níveis eletrônicos profundos que funcionam como armadilhas duradouras para os elétrons excitados pela luz, contribuindo para a persistência da fotocondutividade [35].

Os intersticiais de oxigênio (O_i) são falhas pontuais naturais na estrutura cristalina do óxido de zinco (ZnO), que surgem quando átomos de oxigênio ocupam espaços vazios na rede cristalina. A formação e concentração dos intersticiais de oxigênio no ZnO são fortemente influenciadas pelas condições em que o material é confeccionado. Em filmes finos de ZnO, a utilização de uma atmosfera com alta pressão parcial de oxigênio durante a deposição pode resultar em um aumento de átomos de oxigênio na estrutura. Temperaturas mais baixas do substrato durante a deposição levam a um crescimento mais lento, permitindo que mais átomos de oxigênio sejam incorporados nas posições intersticiais. Os intersticiais de oxigênio no ZnO

podem existir em diferentes estados carregados, sendo os mais significativos o O_i^0 (neutro), O_i^- (simplesmente ionizado) e O_i^{2-} (duplamente ionizado) [36]. A existência de diferentes estados de carga tem sido tema de discussão na literatura científica. Simulações por computador, com base em cálculos fundamentais, descobriram que o oxigênio intersticial no local tetraédrico é instável e tende a relaxar naturalmente para uma configuração de interstício dividido de acordo com a Figura 3.9.

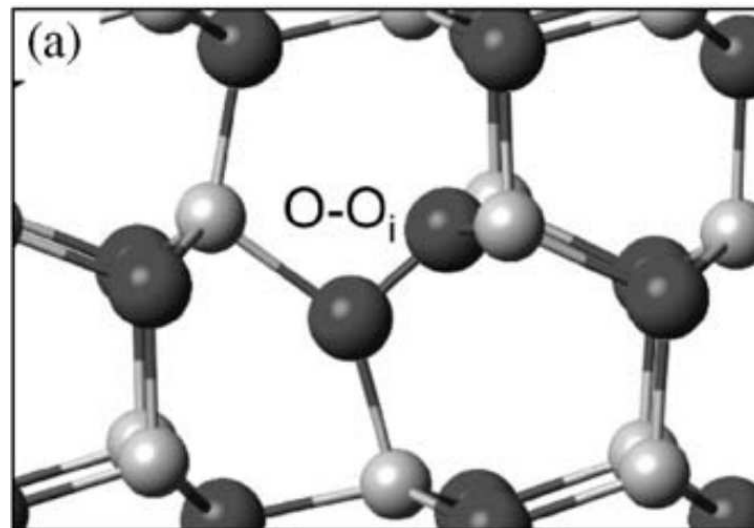


Figura 3.9: Molécula diatômica de oxigênio intersticial no ZnO. Fonte: Jacobus W Swart.

Nesse arranjo, o átomo de oxigênio compartilha um local na rede com um dos átomos de oxigênio substitucionais mais próximos, criando algo semelhante a uma “molécula diatômica” incorporada na estrutura do ZnO [28]. Essa conclusão se baseia na análise conjunta de dados experimentais de difusão de oxigênio e condutividade elétrica em ZnO puro e dopado com Al [37, 38]. A presença de intersticiais de oxigênio cria níveis de energia dentro da banda proibida do ZnO, atuando como centros para aprisionar portadores de carga. Em filmes finos de ZnO, esses níveis energéticos podem ter um impacto significativo nas propriedades optoeletrônicas do material. Por exemplo, a captura e liberação de elétrons por esses defeitos podem levar a fenômenos como fotocondutividade persistente. No caso dos dispositivos com filmes finos de ZnO, é crucial controlar precisamente a concentração e distribuição dos intersticiais de oxigênio para otimizar o desempenho. Métodos como tratamentos térmicos pós-deposição em ambientes controlados ou irradiação com partículas energéticas podem ser empregados para ajustar essa concentração. Por exemplo, o recozimento em atmosfera rica em oxigênio pode aumentar a quantidade de O_i presentes, enquanto processos em vácuo ou ambientes redutores podem reduzi-la. A interação entre os espaços intersticiais de oxigênio e outros defeitos pontuais, como as vacâncias de zinco (V_{Zn}) ou o zinco intersticial (Zn_i), também exerce um papel significativo nas propriedades dos filmes finos de ZnO [39].

Estados metaestáveis

A fotocondutividade persistente é um fenômeno observado em vários semicondutores, incluindo o ZnO, onde a condutividade elétrica permanece alta por longos períodos mesmo após parar a excitação óptica. No caso do ZnO, esse efeito está relacionado aos defeitos intrínsecos e extrínsecos na estrutura cristalina do material. Quando o ZnO é exposto à luz ultravioleta (UV), ocorre a excitação dos portadores de carga, que são movidos da banda de valência para a banda de condução. Em um semicondutor ideal, esses portadores excitados pela luz voltariam rapidamente ao estado fundamental assim que a iluminação fosse interrompida. No entanto, no ZnO real, os defeitos criam estados metaestáveis que podem capturar e manter os portadores excitados por longos períodos. Esses estados metaestáveis ligados aos defeitos desempenham um papel crucial na fotocondutividade persistente do ZnO. Quando o material é exposto à luz UV, os defeitos podem capturar elétrons ou buracos fotogerados, passando para configurações eletrônicas e estruturais metaestáveis. Essas configurações apresentam barreiras energéticas que dificultam o retorno imediato dos portadores capturados aos estados fundamentais dos defeitos. Como resultado, mesmo após cessar a exposição à luz UV, uma parte significativa dos portadores permanece retida nessas configurações metaestáveis por períodos prolongados, mantendo uma alta condutividade no material. A natureza específica desses estados metaestáveis continua sendo um tema bastante discutido na comunidade científica. Diversos tipos de falhas podem estar envolvidos, como vacâncias de oxigênio, zinco intersticial, impurezas doadoras e complexos de falhas. Por exemplo, há a hipótese de que as vacâncias de oxigênio possam capturar buracos fotogerados, passando de um estado neutro para um estado positivamente carregado metaestável. Essa transição não apenas implica numa mudança no estado de carga, mas também resulta numa relaxação estrutural significativa localizada ao redor da falha. A barreira energética ligada a essa relaxação dificulta a recombinação dos portadores uma vez que os buracos são capturados e o retorno ao estado natural não é instantâneo. De forma semelhante, defeitos como o zinco intersticial podem capturar buracos fotogerados, formando estados positivamente carregados metaestáveis. A estabilização desses estados metaestáveis envolve interações complexas entre os portadores capturados, a estrutura cristalina e outras falhas presentes no material. Além disso, a migração dos defeitos induzida pela exposição à luz ultravioleta pode levar à formação de complexos metaestáveis que funcionam como eficientes centros para aprisionar portadores [33, 19, 28, 24, 20, 29].

3.5 FOTOCONDUTIVIDADE NO ÓXIDO DE ZINCO

A fotocondutividade persistente do óxido de zinco (ZnO) é uma propriedade dos óxidos metálicos, que tem despertado um interesse crescente na pesquisa de dispositivos neuromórficos. Esse fenômeno é conhecido por manter a alta condutividade elétrica do ZnO mesmo após a interrupção da iluminação, tornando-o uma escolha promissora para simular a plasticidade sináptica presente no cérebro humano. Nesta parte, vamos explorar minuciosamente o

comportamento da fotocondutividade do filme de ZnO, começando com a análise do nível de Fermi e sua evolução em relação aos defeitos pontuais e aos gases adsorvidos em sua superfície. Também abordaremos o impacto da captura de cargas na superfície e a formação dos pares elétron-buraco, juntamente com o gap direto da banda que permite uma recombinação direta. O nível de Fermi em filmes de ZnO desempenha um papel crítico ao determinar suas propriedades eletrônicas e optoeletrônicas. Em um semicondutor tipo-n, como o ZnO, o nível de Fermi se encontra próximo à banda de condução por conta dos defeitos intrínsecos presentes e sua influência associada. Esses defeitos atuam como doadores superficiais, aumentando a quantidade de portadores livres [26]. A posição do nível de Fermi pode ser ajustada pela dopagem e pelas condições durante o crescimento do filme, afetando diretamente a fotocondutividade do material.

3.5.1 Nível de Fermi e Energia de Fermi

Os níveis de energia em um material semicondutor, como o ZnO, são explicados pela teoria das bandas. Neste modelo, os elétrons ocupam níveis de energia específicos que, quando muitos átomos se juntam para formar um sólido, se organizam em bandas contínuas de energia permitida. As duas bandas mais importantes para as propriedades eletrônicas são a banda de valência (BV), que possui os elétrons ligados aos átomos, e a banda de condução (BC), que contém os elétrons livres capazes de se mover pelo material e contribuir para a condução da eletricidade. Entre essas duas bandas está uma região proibida chamada banda proibida (do inglês *band-gap*), cuja largura influencia muitas das propriedades eletrônicas e ópticas do material [40]. O potencial químico (μ) é um conceito termodinâmico básico que, no contexto dos semicondutores, está intimamente ligado ao nível de Fermi. O potencial químico representa a variação na energia livre de Gibbs do sistema quando uma partícula é adicionada ou removida, mantendo constantes a temperatura, pressão e outras variáveis. Em um material semicondutor, o potencial químico dos elétrons corresponde ao nível de Fermi no equilíbrio termodinâmico. A distribuição de Fermi-Dirac é uma função estatística que descreve a probabilidade da ocupação dos estados energéticos por férmions (como elétrons) em um sistema em equilíbrio térmico. A distribuição é representada pela equação:

$$f(E) = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{(E-\mu)-qV_S}{kT}\right)}, \quad (3.6)$$

Onde $f(E)$ indica a probabilidade de ocupação de um estado com energia E , μ representa o potencial químico, k é a constante de Boltzmann, e T é a temperatura absoluta. A energia de Fermi (E_F) é definida como o nível energético no qual a probabilidade de ocupação atinge exatamente 0,5 na distribuição de Fermi-Dirac [26]. Em outras palavras, corresponde ao valor energético para o qual $f(E) = 0,5$ e pode ser representada pela Figura 3.10.

A afinidade eletrônica (χ) refere-se à energia exigida para deslocar um elétron da banda

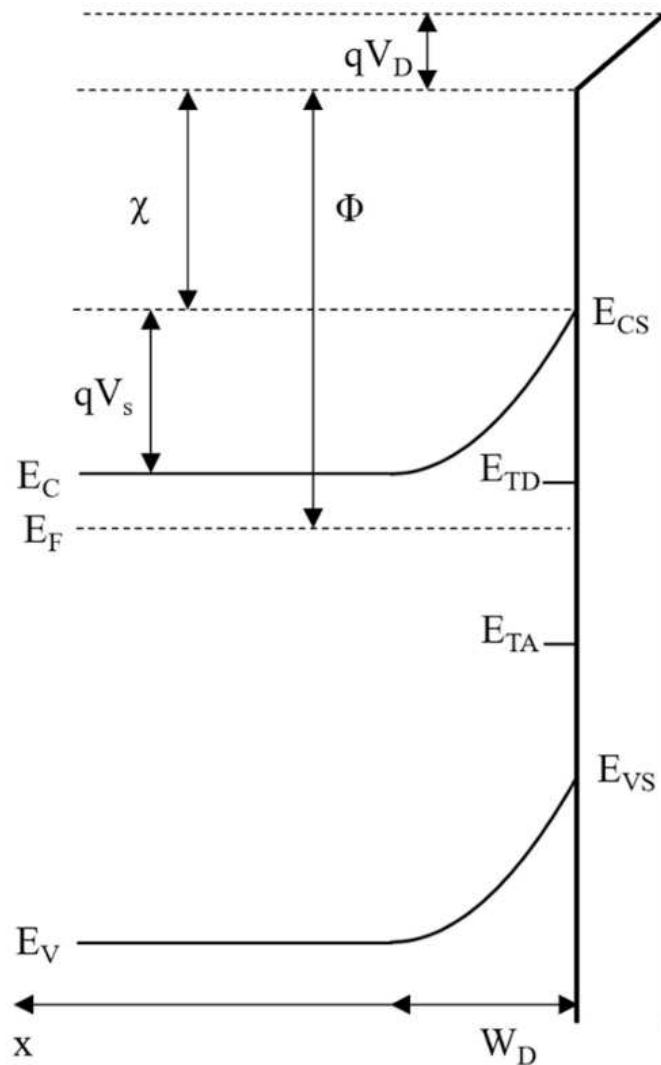


Figura 3.10: O diagrama de bandas de energia. Fonte: Amelia H Peterson.

de condução de um semiconductor para o vácuo, é a diferença entre o nível de energia do vácuo e a banda de condução (E_C). Já a função trabalho (Φ) representa a energia mínima necessária para retirar um elétron do nível de Fermi (E_F) em direção ao vácuo, sendo essa diferença entre o nível de energia do vácuo e o nível de Fermi. A quantidade qV_D corresponde à energia associada à variação do potencial através da região de depleção, indicando a barreira potencial gerada pela carga negativa na superfície. O E_{CS} é o nível da banda de condução na superfície do semiconductor, enquanto E_C se refere ao nível da banda de condução no interior do semiconductor. Quanto ao E_{TD} , trata-se do nível energético associado a uma armadilha doadora sendo esta a energia necessária para liberar um elétron dessa armadilha para a banda de condução. Por fim, temos o E_{TA} conhecido como nível energético relacionado à uma armadilha aceitadora. A energia necessária para capturar um elétron da banda de valência em uma armadilha aceitadora é representada por E_{VS} . E_V refere-se ao nível de energia da banda de valência na superfície do semiconductor. A energia associada à diferença de potencial na superfície do semiconductor

devido à carga negativa na superfície é denotada por qV_S . Por fim, a largura da região de depleção, que representa a extensão da região no semiconductor onde os portadores de carga são esgotados pela presença de uma carga negativa na superfície, é representada por W_D [41].

Compreender o comportamento da energia de Fermi é fundamental para analisar as propriedades eletrônicas dos semicondutores, já que sua localização em relação às bandas de condução e valência influencia diversas características do material [40]. No caso específico do ZnO, que se trata de um semiconductor com banda proibida larga (com gap aproximado de 3,37 eV à temperatura ambiente), a posição do nível de Fermi em relação às bandas energéticas desempenha papel crucial na determinação das propriedades elétricas e ópticas da substância. O ZnO intrínseco (não dopado) é comum ter o tipo-n (elétrons como portadores majoritários) devido aos defeitos naturais como o intersticial de zinco, que atuam como doadores de elétrons. No ZnO com tipo-n, o nível de Fermi está mais próximo da banda de condução. Isso indica uma maior probabilidade de elétrons ocuparem estados na banda de condução, levando a uma concentração maior de elétrons livres e, conseqüentemente, uma condutividade elétrica mais elevada. A distribuição Fermi-Dirac neste caso mostra uma “cauda” que se estende para dentro da banda de condução, sugerindo uma população significativa de elétrons nesta banda. Por outro lado, é mais desafiador obter ZnO do tipo-p e requer dopagem intencional com elementos aceitadores como nitrogênio, fósforo ou arsênio. Nesse cenário, o nível Fermi se movimenta para mais próximo da banda valência. A distribuição Fermi-Dirac agora revela maior probabilidade de existirem estados vazios (buracos) na banda valência, resultando em condução predominantemente por buracos [42]. A fotocondutividade do ZnO em filmes finos está intimamente ligada a esses conceitos.

Quando o ZnO é exposto à luz com energia igual ou superior ao seu *band-gap*, os elétrons são excitados da banda valência para a banda condução, gerando pares elétron-buraco. Isso muda temporariamente a distribuição de Fermi-Dirac, aumentando o número de portadores de carga livres e, conseqüentemente, a capacidade condutora do material. A eficácia desse processo fotocondutivo é influenciada por diversos fatores, como a qualidade cristalina da camada fina, a presença de imperfeições e impurezas que podem atuar como pontos de recombinação, e a localização do nível de Fermi, que afeta a separação e o transporte dos portadores de carga gerados pela luz.

3.5.2 Geração de Pares Elétron-Buraco sob Iluminação

Quando o ZnO é exposto à iluminação ultravioleta (UV), fótons com energia superior à largura da banda proibida são absorvidos, gerando pares elétron-buraco. Este processo pode ser descrito pela equação:



onde $h\nu$ representa a energia do fóton, e^- é o elétron gerado e h^+ é o buraco correspon-

dente. A presença de pares elétron-buraco aumenta a condutividade do material, uma vez que mais portadores de carga estão disponíveis para condução.

3.5.3 Nível de Quasi-Fermi

Sob iluminação, os níveis de Fermi de elétrons e buracos se separam, formando os chamados níveis de quasi-Fermi (E_{Fn} para elétrons e E_{Fp} para buracos). Estes níveis são utilizados para descrever a distribuição de portadores em condições não-equilíbrio. A motivação para usar níveis de quasi-Fermi é que eles permitem uma descrição precisa da ocupação dos estados de energia em condições de iluminação, onde a distribuição de portadores não segue a estatística de equilíbrio de Fermi-Dirac.

A separação dos níveis de quasi-Fermi pode ser expressa como:

$$n = n_0 \exp\left(\frac{E_{Fn} - E_F}{kT}\right) \quad (3.8)$$

$$p = p_0 \exp\left(\frac{E_F - E_{Fp}}{kT}\right) \quad (3.9)$$

onde n e p são as concentrações de elétrons e buracos sob iluminação, n_0 e p_0 são as concentrações no equilíbrio, E_F é o nível de Fermi no equilíbrio, k é a constante de Boltzmann e T é a temperatura.

3.5.4 Posição do Nível de Fermi

Em semicondutores do tipo n, como o ZnO, o nível de Fermi em equilíbrio está mais próximo da banda de condução. Sob iluminação, o nível de quasi-Fermi dos elétrons (E_{Fn}) se move para a banda de condução, enquanto o nível de quasi-Fermi dos buracos (E_{Fp}) se move para a banda de valência. A diferença entre E_{Fn} e E_{Fp} aumenta com a intensidade da iluminação, refletindo o aumento na geração de pares elétron-buraco.

3.5.5 Adsorção de Gases Atmosféricos

A capacidade dos óxidos metálicos, como o ZnO, em adsorver gases em sua superfície é um fenômeno essencial para sua utilização em sensores. Essa propriedade está associada à presença de defeitos na superfície como as vacâncias e os interstícios que promovem locais ativos na superfície do material, capazes de interagir com as moléculas gasosas presentes no ambiente. No caso específico do ZnO, a adsorção gasosa ocorre predominantemente por meio de dois mecanismos: fisissorção e quimissorção¹⁰. Quando exposto ao ar ambiente, o ZnO naturalmente absorve moléculas de oxigênio em sua superfície. Esse processo de adsorção tem um impacto considerável no nível de Fermi do material. As moléculas de oxigênio adsorvidas

¹⁰Na fisissorção, as moléculas gasosas se ligam fracamente à superfície por forças van der Waals, enquanto na quimissorção há uma interação química mais intensa, muitas vezes envolvendo transferência eletrônica

capturam elétrons da banda de condução do ZnO, formando espécies iônicas como O_2^- , O^- como representado pela Figura 3.11

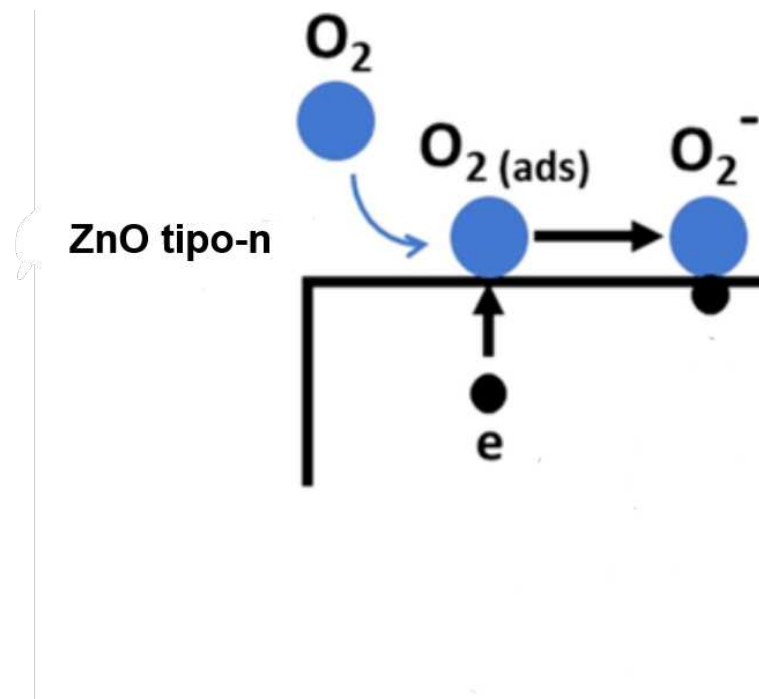
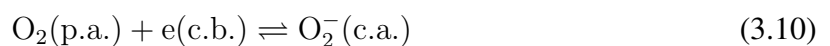


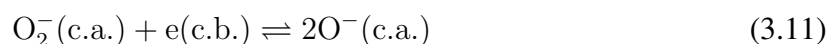
Figura 3.11: Adsorção da molécula de oxigênio. Fonte: José Henrique Ferreira Nobre

Na fisisorção, as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície do material através de forças de van der Waals. Este tipo de adsorção é geralmente reversível e ocorre a baixas temperaturas. A equação (3.10) representa a adsorção física de oxigênio:



Aqui, $O_2(p.a.)$ refere-se ao oxigênio fisicamente adsorvido, e $e(c.b.)$ representa um elétron na banda de condução. O resultado é a formação de um íon superóxido ($O_2^-(c.a.)$) quimicamente adsorvido.

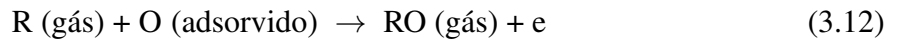
Na quimisorção, as moléculas de oxigênio formam ligações químicas fortes com a superfície do material. A equação (3.11) descreve a quimisorção do íon superóxido, que é convertido em íons óxido:



Aqui, $O_2^-(c.a.)$ é o íon superóxido quimicamente adsorvido, que captura um elétron adicional ($e(c.b.)$) para formar dois íons óxido ($O^-(c.a.)$).

Essa captura de elétrons resulta na criação de uma camada de depleção na superfície do ZnO, o que acaba aumentando a resistência elétrica do material. A extensão dessa camada é determinada pela quantidade de oxigênio adsorvido e pela densidade dos portadores de carga no volume do material. A presença de gases redutores ou oxidantes na atmosfera pode modificar

significativamente esse equilíbrio [43]. Gases redutores, como hidrogênio (H_2), monóxido de carbono (CO) ou etanol (C_2H_5OH), reagem com o oxigênio adsorvido na superfície do ZnO [44]. Esta reação pode ser representada genericamente como:



Onde R representa o gás redutor. Esta reação resulta na liberação de elétrons de volta para a banda de condução do ZnO, causando, diminuição na espessura da camada de depleção, aumento na concentração de portadores de carga livres e conseqüente redução da resistência elétrica do material. Por outro lado, gases oxidantes como NO^2 ou O^3 podem capturar mais elétrons da superfície do ZnO, aumentando a camada de depleção e a resistência elétrica. A adsorção de gases na superfície de semicondutores como o ZnO pode ser descrita pela equação cinética de adsorção, que considera tanto a adsorção quanto a dessorção de moléculas de gás [44].

A equação de Elovich é uma das mais utilizadas para modelar a cinética de adsorção de oxigênio em semicondutores de óxido metálico. Esta equação é dada por:

$$\frac{dq}{dt} = \alpha e^{-\beta q} \quad (3.13)$$

onde:

- q_e é a concentração de oxigênio quimicamente adsorvido na superfície.
- α é a taxa inicial de adsorção relacionado a pressão e temperatura..
- β é uma constante relacionada à energia de ativação do processo de adsorção, também relacionada a pressão e temperatura.

A solução desta equação mostra um processo de adsorção que é rápido inicialmente e desacelera com o tempo, resultando em uma adsorção auto-limitante [45].

A taxa de captura de elétrons pelo oxigênio adsorvido é descrita pela equação de adsorção:

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n (n_s (N_t - n_t) - n_1 n_t) \quad (3.14)$$

Onde:

- **Captura de elétrons:** representada pelo termo $c_n n_s (N_t - n_t)$, que indica a taxa de captura de elétrons livres pelos sítios de adsorção disponíveis.
- **Emissão de elétrons:** representada pelo termo $c_n n_1 n_t$, que descreve a taxa de emissão térmica de elétrons capturados de volta para a banda de condução.

Esta equação descreve a variação temporal da concentração de elétrons capturados na superfície (n_t). A concentração de elétrons na superfície (n_s) está relacionada à concentração de elétrons no volume (n_b) e ao potencial de superfície (V_s) através da expressão:

$$n_s = n_b e^{\frac{qV_s}{kT}} \quad (3.15)$$

A constante de taxa de adsorção (c_n) é definida como o produto da velocidade térmica média dos elétrons (ν_b), a constante de Planck (h) e a seção transversal efetiva da armadilha (σ):

$$c_n = \nu_b h \sigma \quad (3.16)$$

Os demais termos na equação 3.14 são:

- n_t : concentração de elétrons capturados pelo oxigênio na superfície
- N_t : concentração de sítios de adsorção disponíveis na superfície
- n_1 : probabilidade de emissão térmica de um elétron capturado para a banda de condução

Fazendo as devidas substituições e assumindo que (N_t) é muito maior do que (n_t) a equação da taxa de captura de elétrons na superfície se torna:

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n N_t n_b e^{\frac{qV_s}{kT}} \quad (3.17)$$

Assim, esta equação modela a dinâmica da adsorção e dessorção de elétrons na superfície. Sob iluminação acima da banda proibida, a disponibilidade de elétrons e buracos na superfície aumenta. Os buracos fotogerados são capturados quase instantaneamente pelo oxigênio quimicamente adsorvido, onde se concentram na superfície do ZnO aprisionando os elétrons, e a taxa de captura de buracos é proporcional à intensidade da iluminação e inversamente proporcional ao tempo [45]. E pode ser escrito como :

$$\frac{dp_t}{dt} = \gamma I$$

Onde:

- γ é uma constante inversamente proporcional ao tempo.
- I é a intensidade da iluminação.

A concentração de elétrons na superfície também aumenta, e a taxa de captura de elétrons inclui um termo de concentração de portadores em excesso (Δn):

$$\frac{dn_t}{dt} = c_n (n_b + \Delta n) N_t e^{\frac{qV_s}{kT}}$$

Para iluminações intensas ($\Delta n > n_b$), ocorre a fotoadsorção devido ao aumento de elétrons na superfície. Para iluminações suficientemente pequenas ($\Delta n < n_b$), as moléculas de oxigênio desorvem devido ao aumento de buracos na superfície.

Medved em [45] combinou estas equações para criar uma equação de taxa para a concentração de quimissorção sob iluminação:

$$\frac{dq_c}{dt} = c_n (n_b + \Delta n) N_t e^{\frac{qV_s}{kT}} - \gamma I$$

Parâmetros das Equações

Os parâmetros cruciais dessas equações incluem:

- c_n : Constante de taxa de adsorção.
- N_t : Concentração de sítios de adsorção.
- n_b : Concentração de portadores na região de volume.
- q : Carga do elétron.
- V_s : Potencial de superfície.
- k : Constante de Boltzmann.
- T : Temperatura.
- γ : Constante de captura de buracos.
- I : Intensidade da iluminação.
- q_c : Concentração de oxigênio quimicamente adsorvido.

As fórmulas de Elovich são comumente empregadas para explicar a dinâmica da adsorção e fotocondutividade em óxidos metálicos, como o ZnO. Essas fórmulas modelam o processo de adsorção e fotodesorção de oxigênio na superfície do ZnO, um aspecto crucial para compreender seu comportamento fotocondutor. No caso do ZnO, as moléculas de oxigênio são retidas na superfície, capturando elétrons livres e formando uma camada de depleção. Isso gera uma barreira de potencial superficial que restringe a condutividade do material. Quando o ZnO é exposto à luz ultravioleta, pares elétron-buraco são criados. Os buracos migram para a superfície e se combinam com os elétrons retidos pelas moléculas de oxigênio absorvidas, levando à liberação dessas moléculas [26]. Isso diminui a barreira de potencial superficial e aumenta a quantidade de elétrons livres, resultando em um aumento na fotocondutividade, os processos descritos são ilustrados na Figura 3.12.

A equação de Elovich descreve esse processo de adsorção/dessorção como uma função logarítmica do tempo. Ela prevê uma rápida fase inicial de adsorção seguida por uma redução

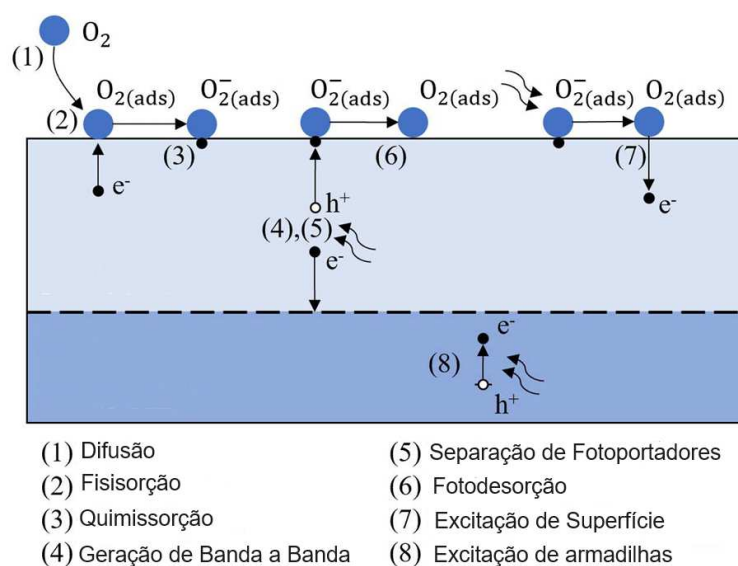


Figura 3.12: Adsorção da molécula de oxigênio. Fonte: Amelia H Peterson.

na velocidade à medida que os locais disponíveis para adsorção se tornam escassos. Isso se manifesta em um padrão característico da resposta fotocondutora do ZnO: um rápido aumento inicial na corrente fotossensível seguido por uma elevação mais gradual até atingir um nível estável. No início, a fotocondutividade aumenta rapidamente devido à liberação rápida de oxigênio e geração de portadores livres. Com o passar do tempo, a taxa desse aumento diminui gradualmente, aproximando-se de um valor máximo. Esse padrão é a causa do equilíbrio dinâmico entre a criação de portadores pela luz e os processos de recombinação e readsorção do oxigênio. O fenômeno da fotocondutividade persistente comumente observado no ZnO pode ser explicado pela equação de Elovich. Após a interrupção da iluminação percebe-se um rápido decaimento por conta da interrupção de geração de pares de elétrons e buraco seguido de um lento decaimento. Isso acontece porque os processos de reintegração do oxigênio e recaptura dos elétrons são relativamente lentos, seguindo a cinética logarítmica prevista pela equação. Além disso, as equações de Elovich podem ser empregadas para modelar como a fotocondutividade do ZnO varia com a intensidade da luz. A baixas intensidades, a fotocondutividade tem um aumento aproximadamente linear.

3.6 NEURÔNIOS E SINAPSE

Os neurônios são as unidades básicas do sistema nervoso, encarregadas de transmitir informações por meio de sinais elétricos e químicos, como mostra a Figura 3.13. São células altamente especializadas com uma estrutura única, composta por três partes principais: o corpo celular (soma), os dendritos e o axônio.

O corpo celular, também conhecido como soma ou pericário, é a parte central do neurônio onde ocorre grande parte do metabolismo celular e a síntese de proteínas essenciais para seu funcionamento. Além do núcleo, o corpo celular contém organelas importantes como mi-

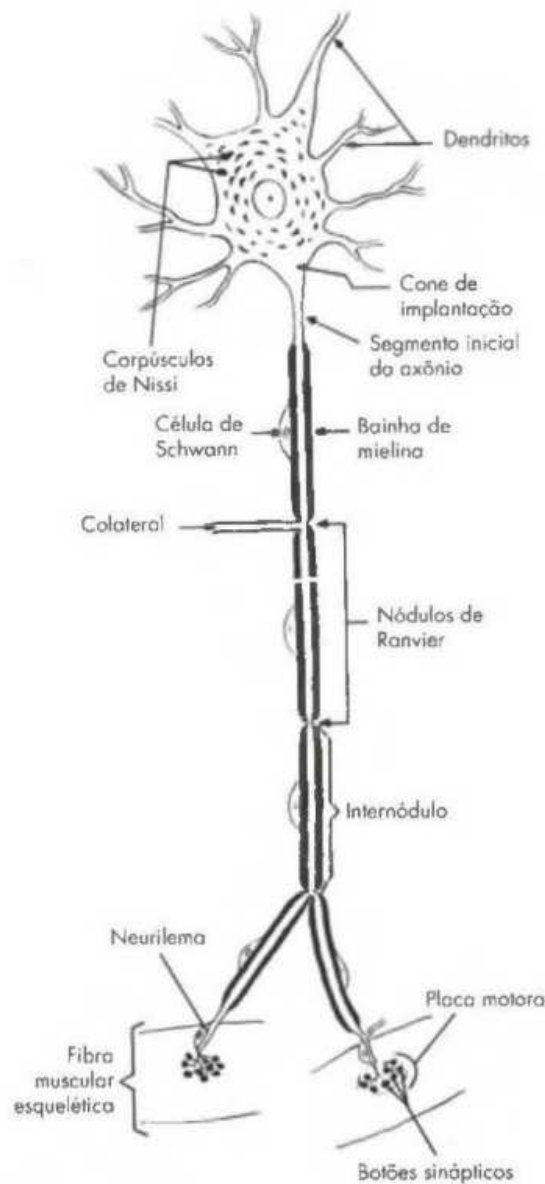


Figura 3.13: Desenho esquemático de um neurônio, mostrando o corpo celular, dendritos e o axônio que, após o segmento inicial, apresenta bainha de mielina, formada por célula de Schwann. O axônio, após ramificações, termina em placas motoras nas fibras musculares esqueléticas; em cada placa motora, observam-se vários botões sinápticos. Fonte: Angelo Machado.

tocôndrias, retículo endoplasmático, complexo de Golgi e ribossomos, essenciais para produção energética e síntese de neurotransmissores. Os dendritos são ramificações que se estendem a partir do corpo celular e são especializados em receber sinais de outros neurônios para conduzi-los até o soma. Possuem uma estrutura semelhante a árvores que aumenta significativamente sua área superficial disponível para receber sinapses. A complexidade da estrutura das ramificações das árvores neurais pode variar consideravelmente dependendo do tipo de neurônio, o que reflete suas funções específicas no processamento de informações. O axônio é uma projeção longa e singular que se estende a partir do corpo celular e tem a responsabilidade de transmi-

tir impulsos elétricos, conhecidos como potenciais de ação, para outras células. O axônio tem sua origem em uma área especializada do corpo celular chamada cone de implantação, onde os potenciais de ação têm início. Ao longo de sua extensão, o axônio pode ser envolto por uma camada isolante chamada bainha de mielina, essa cobertura atua como um isolante elétrico que facilita a transmissão rápida e eficiente dos potenciais de ação. Nas extremidades do axônio estão localizados os terminais sinápticos, também conhecidos como botões sinápticos. Esses terminais contêm vesículas sinápticas carregadas com neurotransmissores que são liberados na fenda sináptica quando um impulso elétrico alcança o terminal. Esse processo libera neurotransmissores para possibilitar a comunicação com outras células, sejam elas neurônios vizinhos ou células musculares e glandulares. A estrutura especial dos neurônios, com suas diversas regiões especializadas, possibilita que desempenhem atividades complexas de processamento e transmissão de informações no sistema nervoso. O corpo celular integra os sinais provenientes dos dendritos, o axônio conduz rapidamente os impulsos elétricos por longas distâncias e as terminações axônicas facilitam a comunicação precisa com outras células mediante a liberação de neurotransmissores [46].

A atividade elétrica dos neurônios é um processo bastante complexo que envolve uma série de processos bioquímicos e biofísicos essenciais para a comunicação entre os neurônios. Essas células excitáveis utilizam sinais elétricos para transmitir informações ao longo de suas membranas, um passo crucial para o funcionamento adequado do sistema nervoso. A dinâmica dos íons através da membrana neuronal, mediada por canais iônicos específicos, é a base fundamental dessa atividade elétrica. Para entender como as sinapses funcionam e como os canais iônicos operam, é essencial examinar os processos de potencial de repouso e despolarização nas células nervosas. Quando um impulso nervoso atinge a membrana antes da sinapse, ocorre uma pequena mudança no potencial da membrana, que pode abrir canais de cálcio sensíveis à voltagem. Esse influxo de cálcio regula a entrada de vesículas contendo neurotransmissores na fenda sináptica, conhecido como exocitose. Para evitar um aumento excessivo na membrana pré-sináptica causado pela exocitose, há o processo de endocitose, que internaliza a membrana em forma de vesículas reutilizáveis. A liberação dos neurotransmissores na fenda sináptica e sua difusão subsequente até os receptores na membrana pós-sináptica são essenciais para a comunicação entre neurônios. Um receptor sináptico pode ser um canal iônico que se abre quando o neurotransmissor se conecta a ele. Esses canais iônicos são seletivos e permitem principalmente a passagem de certos íons, como Na^+ , K^+ ou Cl^- . A entrada ou saída desses íons altera o potencial da membrana, levando à despolarização ou hiperpolarização da célula pós-sináptica. Por exemplo, a entrada de Na^+ provoca despolarização, enquanto a entrada de Cl^- ou saída de K^+ podem resultar em hiperpolarização. Neurotransmissores como o GABA, ao se conectarem aos seus receptores, facilitam a entrada de Cl^- , o que resulta em uma desaceleração da célula pós-sináptica. Quando esses canais iônicos são ativados, ocorrem alterações na célula pós-sináptica, como a abertura ou fechamento de outros canais iônicos. Cada neurônio pode estabelecer entre 1.000 e 10.000 conexões sinápticas em seu corpo e dendritos, e os potenciais

pós-sinápticos excitatórios e inibitórios gradativos devem ser somados ou integrados. O local onde esses potenciais são integrados é o cone inicial do axônio ou suas imediações. Se a soma dos potenciais gradativos atingir o limiar de excitabilidade do neurônio, por exemplo, uma despolarização de 15 mV, um potencial de ação é gerado e percorre o axônio para propagar o sinal elétrico. [46].

3.6.1 Propagação do Potencial de Ação

A propagação do potencial de ação ao longo do axônio é facilitada pela existência das bainhas de mielina, que isolam certos segmentos do axônio e possibilitam uma transmissão saltatória. Nos nós de Ranvier, onde a mielina é interrompida, os canais iônicos se agrupam densamente, permitindo que o potencial “salte” entre um nó e outro, aumentando consideravelmente a velocidade da transmissão [46].

3.6.2 Integração Sináptica

O sistema nervoso central (SNC), formado pelo cérebro e pela medula espinhal, abriga a maioria das conexões sinápticas do corpo humano. Dentro do SNC, as sinapses têm um papel vital no processamento de informações, na aprendizagem, na memória e no controle das funções corporais. A complexidade e a plasticidade das conexões sinápticas no SNC permitem uma adaptação contínua e o refinamento das funções neurais ao longo da vida. Por outro lado, o sistema nervoso periférico (SNP) é composto por nervos que se estendem do SNC para todas as partes do corpo. No SNP, as sinapses são cruciais para a transmissão de sinais entre neurônios sensoriais, motores e o SNC. As sinapses no SNP desempenham um papel fundamental na percepção sensorial, no controle motor e nas funções autônomas. Essas estruturas especializadas funcionam como interfaces operacionais, possibilitando a transmissão de sinais de um neurônio pré-sináptico para uma célula pós-sináptica alvo. A relevância das sinapses vai além da simples transmissão de informações, sendo fundamentais para processos como aprendizado e memória. Uma sinapse comum é composta por três elementos principais: o terminal pré-sináptico, a fenda sináptica e a membrana pós-sináptica. O terminal pré-sináptico, localizado na extremidade do axônio do neurônio emissor, contém vesículas sinápticas carregadas com neurotransmissores. A fenda sináptica é o espaço extracelular entre as membranas pré e pós-sinápticas, com cerca de 20-40 nm de largura, onde os neurotransmissores se difundem após sua liberação. Já a membrana pós-sináptica possui receptores específicos para os neurotransmissores liberados, possibilitando a conversão do sinal químico em elétrico [46].

O processo de transmissão sináptica é uma sequência coordenada de eventos que se inicia quando um potencial de ação alcança o terminal pré-sináptico. Esse evento desencadeia a abertura dos canais de cálcio dependentes da voltagem, permitindo a entrada dos íons cálcio. O aumento da concentração de cálcio dentro das células desencadeia a fusão das pequenas bolsas sinápticas com a membrana antes da sinapse, liberando substâncias mensageiras na fenda sináptica.

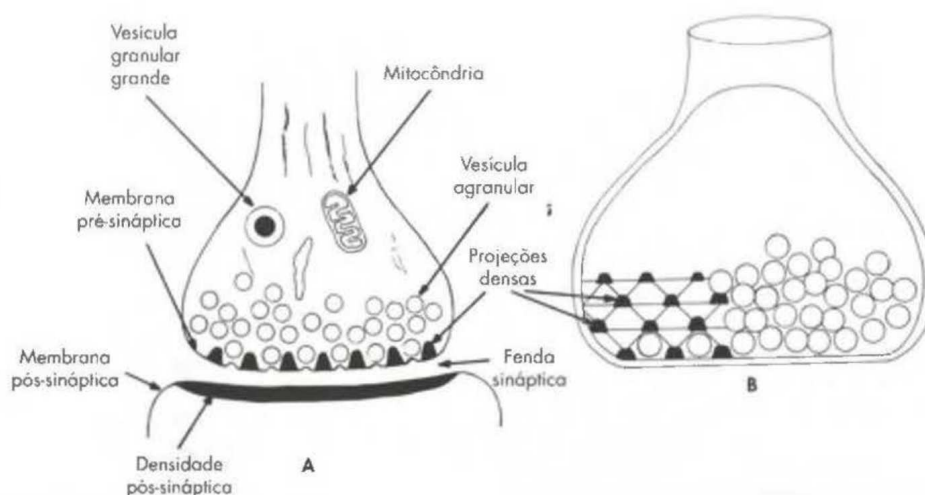


Figura 3.14: Desenho esquemático da estrutura de uma sinapse. (A) Seção longitudinal, mostrando os componentes pré e pós-sinápticos; (B) Visão tridimensional do elemento pré-sináptico para visualização da grade pré-sináptica. Fonte: Angelo Machado.

Essas substâncias se espalham pela fenda e se ligam a receptores específicos na membrana após a sinapse. A ligação das substâncias mensageiras aos receptores pode produzir diferentes efeitos, dependendo do tipo de receptor e da substância envolvida. É relevante destacar que a atividade elétrica dos neurônios não se restringe apenas à criação e transmissão dos impulsos nervosos. A integração sináptica, que acontece nos ramos dendríticos e no corpo celular, envolve somar os sinais pós-sinápticos excitatórios (EPSPs) e inibitórios (IPSPs). Esse processo de integração é essencial para decidir se o neurônio vai gerar um impulso nervoso, desempenhando um papel vital na computação neuronal e na formação das redes neuronais. As conexões entre os neurônios podem ser divididas em dois tipos principais: químicas e elétricas. Ambos os tipos de conexões têm seus pontos, e sua distribuição no sistema nervoso reflete as necessidades específicas de diferentes áreas do cérebro [46].

3.7 COMPUTAÇÃO NEUROMORFICA

A proposta de computação de von Neumann estabeleceu as bases para a estrutura dos computadores atuais. Criada por John von Neumann na década de 1940, essa arquitetura define um modelo em que programas e dados são armazenados na mesma memória, permitindo que as instruções sejam tratadas como dados. Os principais elementos dessa estrutura incluem a unidade central de processamento (CPU), a memória principal, os dispositivos de entrada e saída e o barramento que conecta esses componentes. A CPU tem a função de buscar instruções na memória, decodificá-las e executá-las em sequência. Esse método sequencial de execução é uma característica essencial da arquitetura von Neumann [47]. Apesar dos avanços significativos proporcionados pela arquitetura von Neumann, ela apresenta algumas limitações importantes. Uma delas é o conhecido “gargalo von Neumann”, que se refere à diferença de velocidade entre

o processador e a memória. Como o processador precisa constantemente acessar instruções e dados na memória, essa disparidade de velocidade restringe o desempenho global do sistema. Além disso, a execução sequencial das instruções impõe limitações ao paralelismo, dificultando a utilização plena das arquiteturas com vários núcleos de processamento. Esses obstáculos têm impulsionado pesquisas em direção a alternativas arquiteturais capazes de superar tais restrições.

Uma das abordagens emergentes como alternativa à computação von Neumann é a computação neuromórfica. Inspirada no funcionamento do cérebro humano, esta abordagem procura imitar as características das redes neurais biológicas em hardware. Ao contrário da estrutura sequencial de von Neumann, os sistemas neuromórficos são altamente paralelos e distribuídos. Eles são compostos por unidades de processamento simples (neurônios artificiais) fortemente interconectadas, capazes de realizar cálculos localmente e armazenar informações de maneira distribuída. Essa organização possibilita o processamento eficiente de grandes quantidades de dados com baixo consumo energético. A computação neuromórfica traz vantagens significativas em comparação com a arquitetura convencional para determinadas categorias de problemas, especialmente aqueles relacionados ao processamento de informações sensoriais e ao reconhecimento de padrões. Sistemas neuromórficos conseguem desempenhar funções como visão computacional, processamento de linguagem natural e tomada de decisões com maior eficiência e menor gasto energético. Além disso, sua capacidade adaptativa permite que esses sistemas aprendam e se ajustem continuamente, características valiosas para aplicações em inteligência artificial e aprendizado de máquina [48].

3.7.1 Redes Neurais Artificiais

As redes neurais artificiais (do inglês *artificial neural networks* (ANNs)) são modelos computacionais inspirados no funcionamento do cérebro humano, criados para identificar padrões e aprender com informações. Elas são compostas por unidades de processamento interligadas, conhecidas como neurônios artificiais, organizadas em diferentes camadas. A estrutura fundamental de uma ANN inclui uma camada inicial que recebe os dados iniciais; uma ou mais camadas intermediárias onde ocorre o processamento; e uma camada final que gera o resultado definitivo [49].

O funcionamento das ANNs é baseado na transmissão de sinais pela rede. Cada conexão entre os neurônios tem um peso associado, ajustado durante o processo de aprendizado. Os neurônios recebem entradas ponderadas, aplicam uma função de ativação não linear e produzem uma saída. Esse procedimento permite que a rede adquira representações complexas dos dados inseridos. Os neurônios artificiais, também conhecidos como nós, são os elementos fundamentais de processamento da rede. Cada neurônio recebe sinais de entrada, executa um processamento interno e gera um sinal de saída que é transmitido para outros neurônios. O processamento interno do neurônio normalmente envolve duas etapas, uma etapa de combinação que agrega os sinais ponderados de entrada e uma etapa de ativação que determina o sinal de

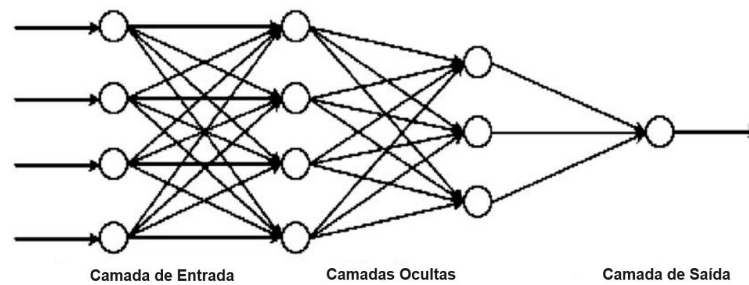


Figura 3.15: Um modelo de rede neural tradicional. Fonte: Manoochehr Ghiassi e Hassine Saidane

saída do neurônio. Uma das funções mais comuns em ANNs é a função sigmoide. Essa função produz valores de saída dentro do intervalo entre 0 e 1. Sua expressão matemática é definida por:

$$f(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (3.18)$$

onde x representa o valor de entrada e $f(x)$ corresponde ao valor produzido pelo neurônio [50]. A função sigmoide possui características essenciais que a tornam apropriada para imitar o funcionamento dos neurônios biológicos. Em primeiro lugar, ela é uma função não linear, possibilitando à rede neural aprender relações complexas e não lineares entre suas entradas e saídas. O formato da função sigmoide reflete o comportamento de ativação dos neurônios biológicos. Quando os valores de entrada são muito negativos, a saída da função tende a zero, indicando inatividade neuronal. Conforme os valores de entrada aumentam, a saída cresce rapidamente na região central da curva, simulando a ativação do neurônio. Para valores de entrada positivos elevados, a saída se aproxima de 1. Essa propriedade da função sigmoide permite que os neurônios artificiais apresentem um comportamento semelhante ao das sinapses biológicas. As sinapses são as conexões entre os neurônios biológicos responsáveis pela transmissão dos impulsos nervosos. Nas redes neurais artificiais (RNAs), as conexões entre os neurônios artificiais são representadas por pesos sinápticos ajustados durante o processo de aprendizado da rede. A evolução das redes neurais artificiais possui uma história fascinante que remonta aos anos 1940. Os primeiros modelos conceituais de neurônios artificiais foram propostos por McCulloch e Pitts em 1943. Eles descreveram um modelo simplificado de neurônio que executava operações lógicas básicas. Na década de 1950, Frank Rosenblatt desenvolveu o *perceptron*, um modelo de rede neural de camada única capaz de realizar classificação linear [50]. Um momento crucial na história das redes neurais artificiais foi a criação do algoritmo de retropropagação (*backpropagation*) na década de 1980 [51]. Esse algoritmo permitiu o treinamento eficaz das redes neurais com múltiplas camadas, superando as limitações dos modelos anteriores. A retropropagação possibilitou que as redes neurais aprendessem representações internas complexas, tornando-as aptas a resolver problemas não lineares. Um fator essencial na evolução das redes neurais foi o aumento da capacidade computacional disponível. Com o surgimento de processadores mais poderosos e, principalmente, a utilização de unidades gráficas de processamento (GPUs) para

computação paralela, tornou-se possível treinar redes cada vez maiores e mais complexas. Isso resultou no surgimento do campo do aprendizado profundo, que emprega redes neurais com numerosas camadas ocultas para aprender representações hierárquicas dos dados.

3.7.2 Dispositivos Sinápticos

Um dos elementos fundamentais na área da eletrônica neuromórfica são os dispositivos sinápticos artificiais, que têm o objetivo de imitar as funções das sinapses biológicas. Esses dispositivos são desenvolvidos para demonstrar plasticidade sináptica, ou seja, a capacidade de modificar sua condutividade (peso sináptico) em resposta a estímulos externos, de maneira semelhante às sinapses biológicas. Essa plasticidade desempenha um papel essencial nos processos de aprendizagem e memória tanto em sistemas neurais biológicos quanto artificiais. Os dispositivos sinápticos artificiais podem ser categorizados em diversas classes, dependendo do mecanismo físico utilizado para incorporar a plasticidade sináptica. Uma categoria relevante consiste nos dispositivos baseados em migração iônica, nos quais a aplicação de pulsos elétricos provoca o deslocamento de íons metálicos ou vacâncias de oxigênio, resultando na formação ou quebra de filamentos condutores. Esse mecanismo possibilita controlar gradativamente e reversivelmente a condutividade do dispositivo, simulando as funções das sinapses. Outra abordagem promissora envolve o emprego de materiais ferroelétricos, que exibem polarização elétrica espontânea passível de ser revertida mediante a aplicação de um campo elétrico externo. A orientação dos domínios ferroelétricos pode ser ajustada por meio de pulsos elétricos, ocasionando alterações na condutividade do dispositivo. Essa propriedade viabiliza a implementação das funções sinápticas como potenciação e depressão de longo prazo (LTP e LTD), essenciais para o processo educacional em redes neurais.

Além de dispositivos puramente elétricos, tem havido um interesse crescente em dispositivos sinápticos que são estimulados opticamente e em dispositivos que combinam estímulos elétricos e ópticos. Esses dispositivos exploram as propriedades optoeletrônicas de certos materiais para implementar funções sinápticas, abrindo novas possibilidades para o processamento de informações em sistemas neuromórficos. Uma das principais vantagens dos hardwares neuromórficos em comparação com os sistemas baseados em transistores convencionais é a capacidade de realizar computação na memória. Nos sistemas neuromórficos, o processamento e o armazenamento de informações ocorrem no mesmo local físico, eliminando a necessidade de transferência constante de dados entre a unidade de processamento e a memória. Isso resulta em uma redução significativa no consumo de energia e um aumento na velocidade de processamento, especialmente para tarefas que envolvem aprendizado de máquina e processamento de dados em grande escala. Além disso, os sistemas neuromórficos demonstram uma maior tolerância a falhas e ruídos, características inerentes ao funcionamento do cérebro biológico. Essa robustez é particularmente valiosa em aplicações que exigem operação confiável em ambientes desafiadores ou com recursos limitados [48].

3.7.3 Memristores com Propriedades Ópticas

Os memristores com propriedades ópticas surgiram como uma categoria promissora de dispositivos para aplicações em computação neuromórfica e sistemas de processamento de informações inspirados no cérebro. Esses dispositivos combinam as características de memória e resistência variável dos memristores convencionais com a capacidade de reagir a estímulos ópticos, abrindo novas perspectivas para o desenvolvimento de sinapses artificiais e redes neurais baseadas em fotônica. Uma das principais vantagens dos memristores ópticos é sua capacidade de modular as propriedades elétricas usando sinais luminosos. Isso possibilita explorar características como alta largura de banda, velocidade rápida de propagação e baixa interferência entre canais, que são inerentes aos sinais ópticos. Além disso, a integração das funcionalidades ópticas e elétricas em um único dispositivo pode resultar em sistemas mais compactos e energeticamente eficientes quando comparados a abordagens exclusivamente eletrônicas. Os mecanismos físicos subjacentes ao funcionamento dos memristores ópticos são diversos e dependentes dos materiais e estruturas empregados. Um mecanismo comum envolve a geração de portadores de carga (elétrons e buracos) por meio da absorção de fótons, seguida pela captura desses portadores em defeitos ou interfaces dentro do material. Esse processo induz uma alteração na condutividade elétrica do dispositivo que pode ser mantida mesmo após a retirada do estímulo óptico, criando assim um efeito memorável. Materiais semicondutores de óxido, como o ZnO, têm sido extensivamente estudados para serem usados em memristores ópticos devido à sua capacidade de controlar a condutividade por meio da ionização e desionização das vacâncias de oxigênio e pela adsorção e fotodesorção de gases em sua superfície. Uma característica significativa dos memristores ópticos é sua capacidade de realizar operações computacionais in-memory, onde o processamento e armazenamento de informações ocorrem no mesmo local físico. Isso difere da arquitetura convencional von Neumann, na qual processamento e memória são separados, podendo resultar em sistemas mais energeticamente eficientes e com menor latência. Outro ponto importante é a habilidade desses dispositivos realizarem tanto potenciação quanto depressão sináptica apenas com estímulos ópticos. Enquanto a potenciação (aumento da condutância) pode ser facilmente alcançada por meio da geração induzida pela luz dos portadores, a depressão (diminuição da condutância) é mais desafiadora e frequentemente requer campos elétricos ou comprimentos específicos de onda [48].

4 METODOLOGIA

Este capítulo descreve os métodos utilizados na pesquisa, que se concentrou na confecção e caracterização de filmes de óxido de zinco (ZnO) com eletrodos de alumínio.

4.1 PREPARAÇÃO DO SUBSTRATO

A preparação do substrato é uma etapa inicial que tem um impacto direto na qualidade e no desempenho das camadas subsequentes. Esse processo envolve uma série de passos detalhados, começando com o corte preciso do substrato em dimensões específicas, feito com um cortador de vidro seguindo um suporte impresso em uma impressora 3D altamente precisa. A precisão nessa fase é essencial para garantir a compatibilidade com a máscara utilizada na deposição dos eletrodos de alumínio. A esterilização e o armazenamento apropriado também importantes. Durante o transporte e manuseio, cuidados são tomadas para evitar eventuais contaminações e possíveis danos em sua superfície, incluindo o uso de pinças limpas e suportes visando deixar o substrato na vertical como mostra a Figura 4.1.

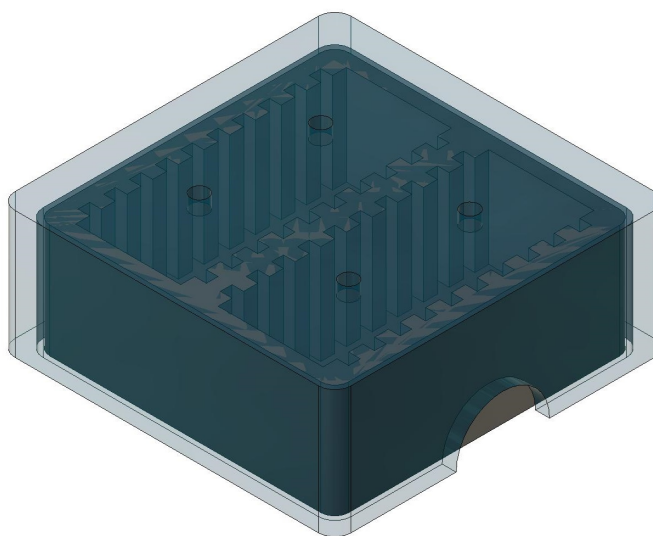


Figura 4.1: Suporte para acomodação e transporte de substrato. Fonte: Próprio autor

Essa abordagem minuciosa na preparação da base visa garantir uma superfície uniforme e sem impurezas, aspecto fundamental para a deposição uniforme das camadas superiores e, por conseguinte, para o desempenho otimizado dos dispositivos finais.

4.1.1 Corte do Substrato

O processo de preparação das amostras para estudar a fotocondutividade persistente em filmes finos de óxido de zinco (ZnO) começou com o corte preciso dos substratos. Essa etapa

é essencial para garantir que os substratos tenham as dimensões corretas para se adequarem aos equipamentos usados nas etapas seguintes de deposição e caracterização. O material usado nesta secção sobre a preparação dos substratos foram lâminas para microscopia com 1 mm de espessura, altamente polidas. Optou-se por essas lâminas devido à alta qualidade e superfície extremamente suave, características essenciais para garantir a deposição uniforme de filmes finos depositados acima. Para realizar cortes precisos e eficientes, foi criado um suporte personalizado utilizando uma impressora 3D. Esse suporte foi especialmente projetado para acomodar as lâminas de microscopia e facilitar o processo de corte, aumentando a agilidade e precisão na preparação dos substratos conforme a Figura 4.2. Com o auxílio desse suporte impresso em 3D e um cortador de vidro de alta qualidade, os substratos foram cortados nas medidas exatas de 20 x 15 mm. Essas dimensões foram escolhidas com cuidado para corresponder perfeitamente ao tamanho da máscara de deposição dos eletrodos superiores @Ossila E321, utilizada na produção de dispositivos semicondutores finos. A seleção dessas dimensões específicas e o método preciso de corte não apenas otimizaram a fabricação dos dispositivos, mas também asseguraram total compatibilidade com o equipamento utilizado na deposição, possibilitando a produção de 20 dispositivos em um único substrato.

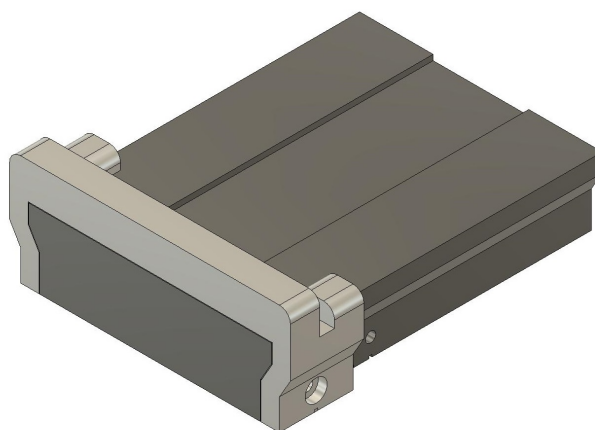


Figura 4.2: Suporte para corte de substrato. Fonte: Próprio autor

4.1.2 Limpeza do Substrato

Após o corte, é seguido um protocolo de limpeza rigoroso em várias etapas. Inicialmente, os substratos são lavados manualmente com detergente suave, usando luvas de proteção e massageando delicadamente para remover sujeiras superficiais. Em seguida, os substratos são colocados em um suporte para acomodar as amostras na vertical dentro de um bequer, garantindo a exposição de ambos os lados. Adiciona-se detergente e água corrente, submetendo o conjunto a um banho ultrassônico com água aquecida por 20 minutos para eliminar resíduos de gordura. O procedimento de limpeza prossegue com uma série de enxágues em água purificada. O recipiente é preenchido com água ultrapura "Água Milli-Q" e submetido a outro banho

ultrassônico por 15 minutos, trocando a água a cada 5 minutos para garantir a remoção eficaz do detergente e partículas restantes. Posteriormente, uma limpeza com acetona em banho ultrassônico por 20 minutos é realizada para eliminar quaisquer vestígios remanescentes de gordura. A etapa final do processo utiliza álcool isopropílico em banho ultrassônico por 20 minutos, visando eliminar possíveis contaminantes orgânicos, importante ressaltar que para o aquecimento do líquido do ultrassom foi necessário a utilização de um "rabo quente" visando a otimização dos processos de higienização em altas temperaturas, tomando o máximo de cuidado com os solventes usados nos processos.

4.2 CONFECÇÃO DOS FILMES DE ZNO

Para atingir o objetivo deste projeto de mestrado foi necessário confeccionar filmes finos de óxido de zinco (ZnO) com espessura de cerca de 50 nanômetros. Para atingir esse propósito, utilizou-se a técnica avançada de deposição de filmes finos por pulverização catódica magnetron de radiofrequência (*RF-magnetron sputtering*), que proporciona um controle eficaz sobre a espessura e as características do material depositado.

4.2.1 Técnica de Pulverização Catódica Magnetron de Radiofrequência (RF)

A técnica de pulverização catódica magnetron de radiofrequência (RF), também conhecida como *RF-magnetron sputtering*, é um método avançado e versátil para produzir filmes finos de alta qualidade, incluindo materiais condutores, semicondutores e dielétricos como visto na Figura 4.3. Esse processo ocorre em uma câmara de vácuo, onde um plasma de íons de argônio é gerado por um campo elétrico de radiofrequência. Os íons de argônio são acelerados em direção a um alvo composto pelo material a ser depositado, como o óxido de zinco (ZnO). Ao colidirem com o alvo, os íons energéticos causam a ejeção de átomos ou moléculas do material, que então se condensam em um substrato para formar gradualmente o filme fino desejado. A utilização da radiofrequência nesse processo oferece diversas vantagens importantes, como minimizar o acúmulo de cargas elétricas na superfície do alvo, especialmente essencial para materiais isolantes ou semicondutores, possibilitando uma deposição mais uniforme e controlada e reduzindo os danos ao substrato. Um aspecto crucial dessa técnica é a inclusão de um campo magnético durante a deposição, gerado por ímãs permanentes posicionados atrás do alvo. Essa configuração resulta em uma significativa melhoria na eficiência da ionização do gás argônio, concentração do plasma próximo ao alvo, taxas mais elevadas de deposição e menor aquecimento do substrato. A técnica de sputtering por *RF-magnetron* é bastante útil na indústria de semicondutores, sendo empregada para aplicar camadas condutoras, barreiras dielétricas e eletrodos transparentes.

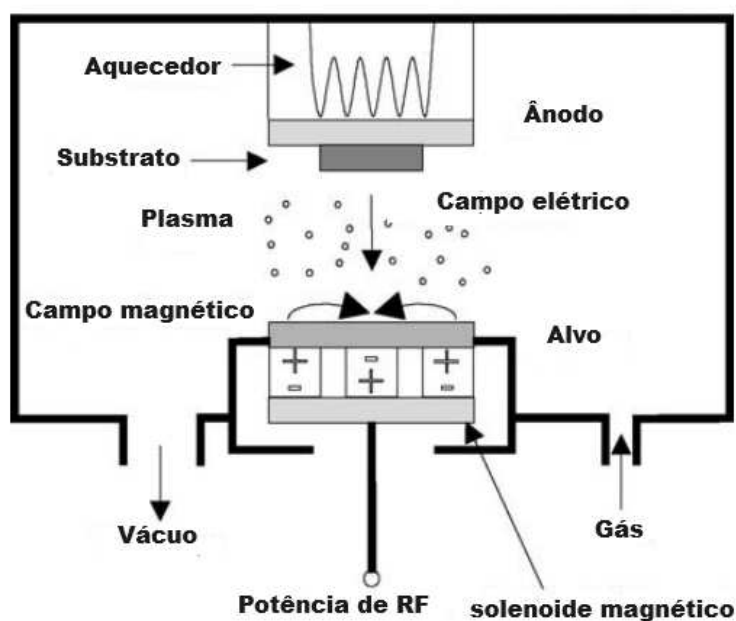


Figura 4.3: Diagrama do equipamento de pulverização catódica por magnétron de RF. Fonte: Adaptado de Kazuyoshi Tsuchiya

4.2.2 Deposição dos Filmes de Óxido de Zinco

O filme fino de óxido de zinco (ZnO) foi depositado utilizando a técnica de pulverização catódica por radiofrequência (*RF magnetron sputtering*), um método amplamente utilizado na produção de filmes finos de alta qualidade. A taxa de deposição foi ajustada para $0,5 \text{ \AA/s}$, uma medida que possibilita o crescimento controlado e uniforme do filme fino. A distância entre o alvo e o substrato foi mantida em 6 cm, uma configuração que favorece a distribuição homogênea do material depositado na superfície do substrato. A potência RF aplicada foi de 75W, um valor moderado que fornece energia suficiente para expelir os átomos do alvo sem prejudicar excessivamente a estrutura em crescimento do filme. A pressão operacional foi mantida em $1,5 \times 10^2 \text{ mBar}$, é um nível que permite a adequada dispersão dos átomos, auxiliando na formação de um filme compacto e bem aderente ao substrato. Esses parâmetros de deposição foram selecionados com base em pesquisas anteriores e otimizados para produzir filmes de ZnO com ótimas propriedades estruturais e ópticas.

4.3 EVAPORAÇÃO DOS ELETRODOS SUPERIORES

Nesta parte da dissertação de mestrado, o foco foi na fabricação de eletrodos superfinos de Alumínio (Al) com cerca de 100 nanômetros de espessura. Para alcançar esse objetivo, empregou-se a técnica avançada conhecida como deposição física de vapor (PVD - Physical Vapor Deposition), que permite um controle preciso da espessura dos eletrodos a um custo acessível.

4.3.1 Técnica de Deposição Física de Vapor

A técnica de deposição física a vapor (PVD) é um método avançado e flexível amplamente empregado na produção de películas metálicas finas uniformes, como o eletrodo superior de alumínio em nossa pesquisa. Esse processo envolve a conversão de materiais sólidos em estado gasoso e sua condensação em um substrato para criar uma película fina de alta qualidade, como mostrado na Figura 4.4.

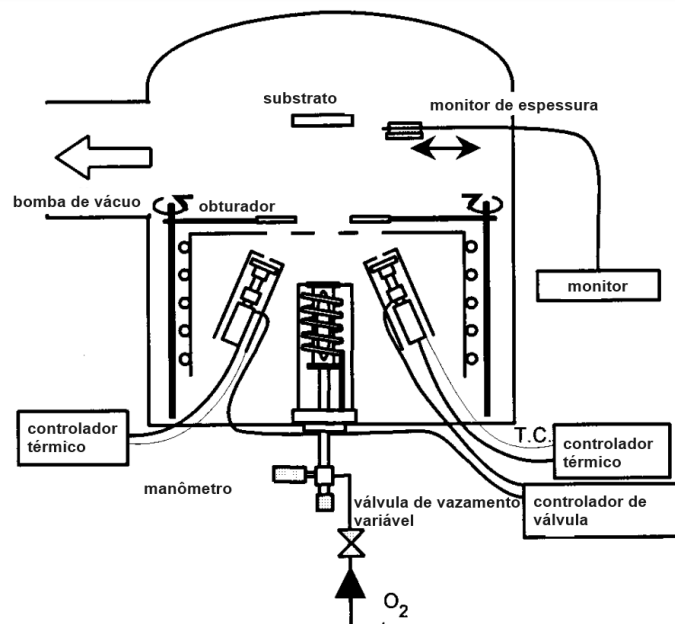


Figura 4.4: Diagrama esquemático do sistema experimental para deposição de vapor. Fonte: Adaptado de Takayuki Miyamae.

A operação ocorre em um ambiente controlado a vácuo, o que é fundamental para minimizar a contaminação e assegurar a pureza da película resultante. Em nossa abordagem, utilizamos um sistema moderno de PVD equipado com uma câmara de vácuo altamente eficiente. O procedimento começa com o esvaziamento da câmara até atingir pressões muito baixas. Esse ambiente ultravácuo é crucial para diminuir a presença de partículas indesejadas e aumentar o percurso livre médio das partículas evaporadas, permitindo que alcancem o substrato com interferência mínima. A evaporação térmica tem início, sendo utilizada uma fonte precisa de calor, como uma resistência elétrica, para aquecer o alumínio até seu ponto de evaporação. A temperatura é rigorosamente controlada para manter uma taxa constante de evaporação, aspecto crucial para garantir a uniformidade da película. Para garantir uma cobertura consistente e uniforme, implementamos um sistema de rotação para o substrato. Os substratos são colocados em um suporte que gira dentro da câmara de processamento, girando a uma velocidade otimizada ao longo do processo de deposição. Essa rotação contínua garante que o vapor de alumínio seja distribuído de forma homogênea em toda a superfície do substrato, resultando em um filme com uma espessura uniforme. O controle preciso da espessura do filme é realizado por meio de um monitor “balança”, que mede em tempo real a taxa de deposição e a espessura acumulada

do filme. Esse sistema de monitoramento nos permite ajustar os parâmetros de deposição em tempo real para alcançar a espessura desejada com alta precisão.

Embora a evaporação térmica proporcione excelente controle sobre a estrutura do filme, reconhecemos suas limitações no controle preciso da composição das ligas. O ambiente com vácuo elevado não apenas reduz a contaminação do filme, mas também minimiza os danos ao substrato. Isso é especialmente importante no trabalho, onde a integridade do substrato é fundamental para o desempenho final do dispositivo. A pressão reduzida no ambiente diminui a energia cinética das partículas evaporadas, permitindo que sejam depositadas suavemente na superfície do substrato sem causar danos estruturais.

4.3.2 Deposição dos Eletrodos Superiores

O eletrodo de alumínio usado neste estudo foi fornecido pela @Sigma-Aldrich. A aplicação do alumínio foi feita por evaporação térmica, utilizando um equipamento da @HHV Ltd. Esse método é comumente utilizado na fabricação de dispositivos eletrônicos devido ao seu controle preciso sobre a espessura do material aplicado. A evaporação térmica foi realizada sob uma pressão de $2,3 \times 10^{-5}$ mBar. A espessura do material aplicado foi de cerca de 100 nm, equivalente a aproximadamente 600 mg de alumínio evaporado. Esse controle rigoroso da espessura é essencial para assegurar a uniformidade e eficácia dos dispositivos eletrônicos fabricados. Para a configuração dos dispositivos, usamos uma máscara específica que define os parâmetros de comprimento e largura do canal do dispositivo, conforme mostrado na Figura 4.5. O modelo empregado foi o @Ossila modelo E321. Com essa máscara, nossos dispositivos têm um comprimento (L) de 30 μm e uma largura (W) de 1 mm.

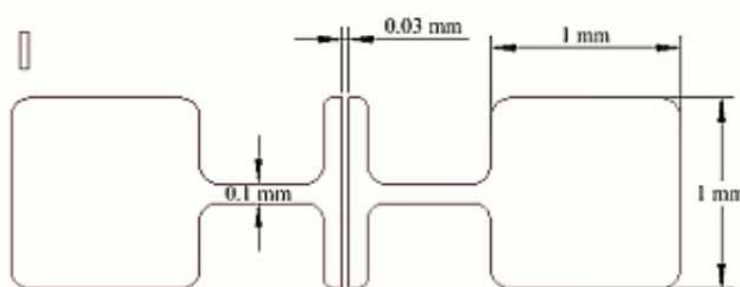


Figura 4.5: Máscara @Osilla E321. Fonte: @Ossila

4.4 CARACTERIZAÇÃO DA FOTOCORRENTE

A fonte de luz utilizada foi um LED (Diodo Emissor de Luz) cuidadosamente ajustado para emitir um comprimento de onda específico de 355 nm. O LED foi colocado e configurado de maneira a iluminar com precisão o canal de 30 μm entre os eletrodos segundo a Figura 4.6, onde o filme de ZnO é exposto. Essa calibração do LED é fundamental para assegurar que

a iluminação seja uniforme e concentrada na região exposta do semiconductor no dispositivo, permitindo uma taxa de irradiação de $70 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. Para a coleta dos dados, foi desenvolvido um software personalizado utilizando a plataforma MATLAB. Esse software foi programado para controlar o equipamento @Keithley 617, definir os parâmetros de medição como a aplicação de 1V entre os eletrodos, coletar os dados de corrente em relação ao tempo e à iluminação.

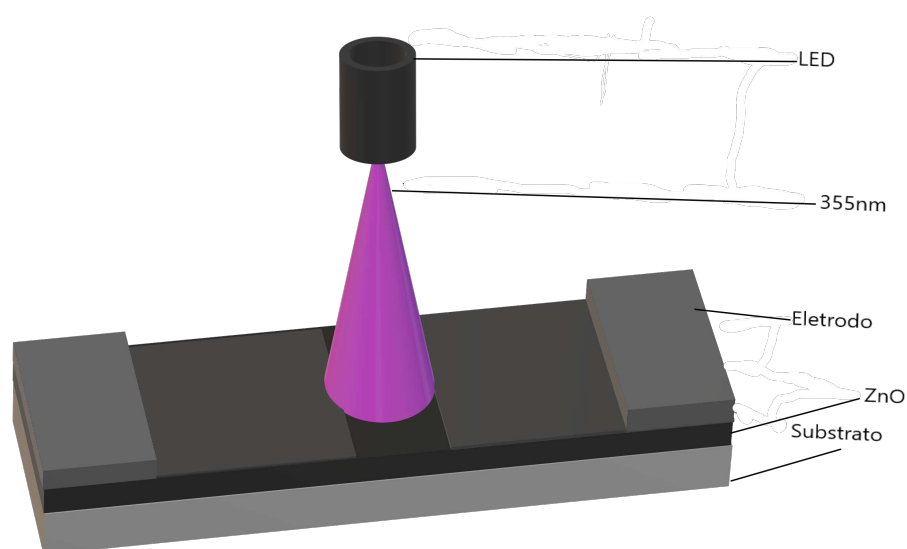


Figura 4.6: Diagrama de caracterização UV. Fonte: Próprio autor

O procedimento experimental envolveu a medição da corrente elétrica através do filme ZnO em diferentes condições: no escuro (**para estabelecer o comportamento do filme de ZnO inicial**), durante a iluminação (**para medir a fotocorrente gerada**) e após interromper a iluminação (**para analisar a persistência da fotocorrente**). Este procedimento possibilita uma análise abrangente da resposta fotoelétrica do material, oferecendo percepções sobre sua sensibilidade à luz, eficiência na produção de portadores de carga e dinâmica de recombinação após a excitação óptica. Para realizar as medições, foi aplicada uma voltagem constante de 1V entre os dois pogo-pins, cada um localizado em um eletrodo diferente da amostra. Essa configuração de polarização possibilita a criação de um campo elétrico uniforme através do canal de $30 \mu\text{m}$ do filme de ZnO. As leituras de corrente foram feitas em duas situações distintas: com o filme exposto à radiação do LED e no escuro. Esse método permite calcular diretamente a fotocorrente gerada pela radiação, obtida sob iluminação e comparar com a corrente no escuro. Adicionalmente, manter a voltagem constante durante todas as medições garante que quaisquer variações observadas na corrente sejam exclusivamente atribuíveis aos efeitos fotoelétricos no

material, permitindo uma análise precisa da sensibilidade e resposta temporal do filme de ZnO à radiação.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este tópico discute os resultados alcançados após a aplicação do método mencionado, em que uma voltagem de 1V foi utilizada entre os eletrodos e a potência de radiação do LED foi mantida em $70 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. O objetivo é analisar a corrente entre os dois eletrodos sob a influência da luz e das condições ambientais, como a umidade relativa do ar. Foram examinados os comportamentos no escuro, com iluminação e após o término da iluminação. Os resultados foram então relacionados ao modelo de computação neuromórfica, possibilitando uma compreensão mais profunda do funcionamento do sistema em diferentes ambientes de iluminação.

5.1 RESISTÊNCIA ESPECÍFICA DE CONTATO DO FILME DE ÓXIDO DE ZINCO

Nesta parte, estamos concentrados na análise minuciosa das curvas de corrente versus tensão (I-V) com o propósito de obter a resistência e a resistividade dos dispositivos que empregam eletrodos superiores, seguindo o padrão da máscara Ossila. A máscara Ossila apresenta um canal exposto de ZnO com $30 \mu\text{m}$ de largura, onde o filme depositado de ZnO possui uma espessura de 50 nm. Iniciamos com a extração do gráfico de corrente versus tempo (I-V). Esse gráfico é essencial para determinar a resistência total (R_T) do dispositivo. A resistência calculada foi comparada com valores padrão disponíveis na literatura para amostras de ZnO, assegurando a validade dos resultados. Com o gráfico (I-V) em mãos, foi possível determinar a resistência total. Posteriormente, utilizando as informações geométricas da amostra, como a largura do canal exposto ($30 \mu\text{m}$) e a espessura do filme de ZnO (50 nm), conseguimos calcular a resistividade do material. A resistividade é uma característica intrínseca do material que varia conforme sua composição e estrutura, sendo crucial para a análise elétrica dos dispositivos. A metodologia adotada seguiu estritamente os procedimentos convencionais descritos em diversos artigos científicos, garantindo assim a reprodutibilidade e confiabilidade dos resultados obtidos.

5.1.1 Cálculo da Resistência

As propriedades elétricas do filme fino de ZnO foram analisadas por meio da obtenção da curva corrente-tensão (I-V), com o intuito de avaliar o comportamento do fotoresistor. A Figura 5.2, mostra os dados de I-V e ajuste linear dos dados experimentais para o dispositivo no escuro, com variação de tensão de -3V a +3V.

É possível observar uma grande linearidade na curva, com fator de correlação de 0,9998 na curva I-V da Figura 5.1, sugerindo a presença de um contato ôhmico bem estabelecido entre o filme de ZnO e os eletrodos metálicos. Essa linearidade é mantida ao longo de toda a faixa de tensão aplicada, evidenciando a estabilidade elétrica do dispositivo. A corrente elétrica flutua aproximadamente entre $-1,1 \times 10^{-6}$ A e $+1,1 \times 10^{-6}$ A, simetricamente com as tensões aplicadas entre -3V e +3V.

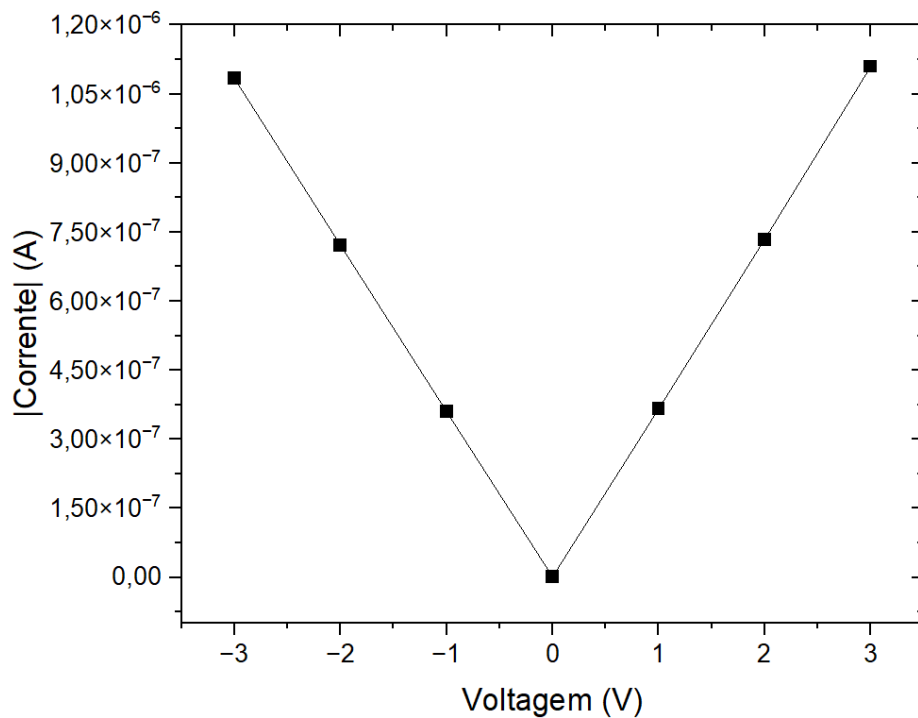


Figura 5.1: Curva corrente-tensão. Fonte: Próprio autor.

A análise da curva (I-V) fornece informações importantes sobre a resistência do dispositivo. Esse procedimento nos permite determinar com precisão a resistência total do filme de ZnO. A inclinação dessa linha de ajuste representa a inversa da resistência total do dispositivo, conforme previsto pela Lei de Ohm.

$$R = \frac{\Delta V}{\Delta I} \quad (5.1)$$

Por meio desse método, descobrimos que a resistência total do filme de ZnO é aproximadamente $R_T = \frac{1}{A} = \frac{1}{3,65 \times 10^{-7}} = 2,7 \times 10^6 \Omega$. Esse valor engloba não apenas a resistência intrínseca do filme de ZnO, mas também as resistências dos contatos nas interfaces ZnO-Al. A linearidade observada em toda a faixa de tensão aplicada (-3V a +3V) confirma a natureza ôhmica do contato, indicando que o filme de ZnO está funcionando eficazmente com os eletrodos de alumínio. Essa avaliação quantitativa da resistência, realizada por meio de um ajuste linear aos dados experimentais, possibilita uma análise precisa da qualidade do contato estabelecido e da eficácia do filme de ZnO como camada ativa com eletrodos de alumínio. Esse resultado está em consonância com a alta resistividade esperada para filmes finos de ZnO não dopados intencionalmente atuando no escuro. É essencial notar que a curva se aproxima muito da origem (0,0), com um pequeno desvio de corrente, o que indica a qualidade do contato ôhmico estabelecido. Essa linearidade na curva I-V é fundamental para aplicações em dispositivos fotossensíveis, permitindo uma resposta previsível e proporcional à intensidade da luz incidente quando o dispositivo funciona como um fotoresistor. A análise dessa curva I-V nos orienta na escolha dos dispositivos com melhor comportamento ôhmico para a pesquisa, sobre fotocondutividade e a

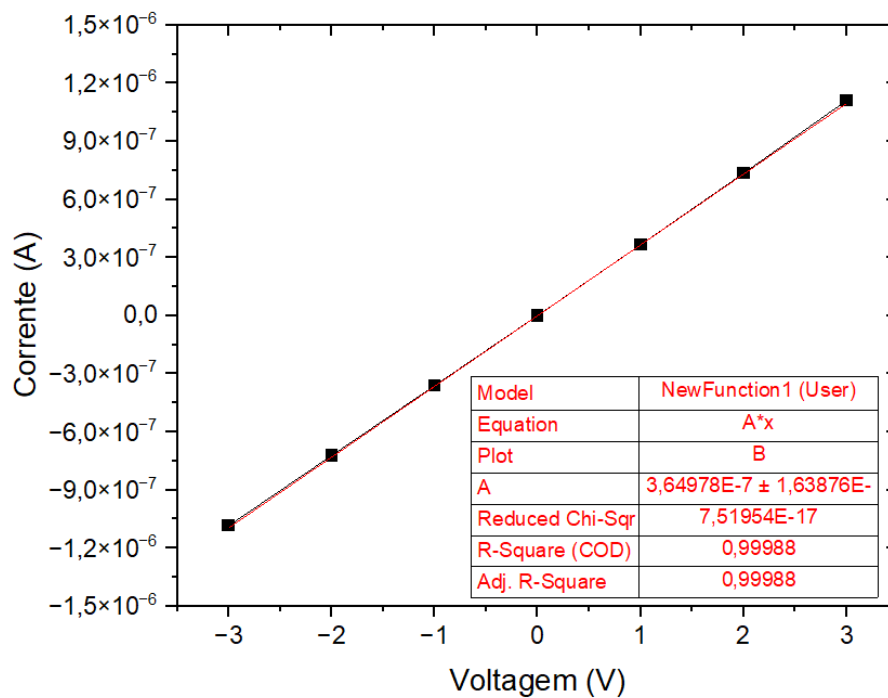


Figura 5.2: Curva corrente-tensão *Fit-Linear*. Fonte: Próprio autor.

fotocondutividade persistente. Dispositivos com características semelhantes serão priorizados para investigações adicionais sobre sensibilidade à luz, tempo de resposta e estabilidade sob exposição prolongada à luz.

5.1.2 Cálculo da Resistividade

Para o cálculo da resistividade a partir da resistência obtida por meio do ajuste linear, é essencial compreender a relação descrita pela Segunda Lei de Ohm. Essa lei estabelece que a resistência elétrica de um condutor é proporcional ao seu comprimento e à sua resistividade, e inversamente proporcional à área da seção transversal. Matematicamente, essa relação é representada pela equação $R = \rho \left(\frac{L}{A} \right)$, onde R é a resistência, ρ (rho) representa a resistividade, (L) corresponde ao comprimento do condutor e (A) indica a área da seção transversal. Dessa maneira, ao determinar a resistência por meio de um ajuste linear e conhecendo as dimensões geométricas do material (comprimento e área da seção transversal), torna-se viável calcular a resistividade, uma propriedade intrínseca que reflete sua capacidade de restringir o fluxo de corrente elétrica. Este método de cálculo da resistividade é amplamente utilizado em estudos de ciência dos materiais e engenharia elétrica, fornecendo informações cruciais sobre as propriedades intrínsecas de condução elétrica do material analisado [52]. Isolando a resistividade da segunda lei de ohm.

$$\rho = R \left(\frac{A}{L} \right) \quad (5.2)$$

Onde:

- ρ = resistividade
- R = resistência calculada ($2,5 \times 10^6 \Omega$)
- A = área da seção transversal
- L = comprimento do canal

Dados fornecidos:

- Espessura do ZnO = 50 nm = 5×10^{-8} m
- Comprimento do canal = 30 μ m = 3×10^{-5} m

A área da seção transversal (A) é o produto da largura do canal pela espessura do ZnO:

$$A = 30 \mu \times 50 \text{ nm} = 3 \times 10^{-5} \text{ m} \times 5 \times 10^{-8} \text{ m} = 1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \quad (5.3)$$

Agora, podemos calcular a resistividade:

$$\rho = (2,5 \times 10^6 \Omega) \left(\frac{1,5 \times 10^{-12} \text{ m}^2}{3 \times 10^{-5} \text{ m}} \right) = 1,12 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$$

Portanto, a resistividade calculada para o dispositivo é $1,12 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{m}$.

5.2 FOTOCONDUTIVIDADE DO FILME DE ÓXIDO DE ZINCO

A fotocondutividade do ZnO tem sido extensivamente estudada por causa de suas propriedades semicondutoras e sua utilização em uma variedade de dispositivos eletrônicos e sensores. A diferença de energia entre o topo da banda de valência e o fundo da banda de condução, também conhecida como gap de energia, é aproximadamente 3,37 eV e estão ligados diretamente (mesmo vetor de onda). Esse valor indica que a radiação com um comprimento de onda em torno de 368 nm é capaz de energizar elétrons da banda de valência para a banda de condução, gerando pares elétron-buraco e aumentando assim a condutividade do filme feito com ZnO, e seu gap-direto implica em uma recombinação direta.

As medidas na Figura 5.3 foram realizadas aplicando 1V entre os dois eletrodos superiores de alumínio, onde a intensidade de radiação é de 70 μ W/cm². As análises foram feitas seguindo uma etapa em escuro e outra aplicando um pulso de 2s com o comprimento de onda de 355 nm. Observa-se que, durante a etapa em escuro, a corrente permanece constante em aproximadamente 2×10^{-6} A. No entanto, ao aplicar o pulso de radiação, há um aumento significativo na corrente, atingindo valores próximos a 1×10^{-5} A após 2 segundos. Esse comportamento indica que a exposição à radiação de 355 nm provoca uma resposta fotoelétrica no material analisado, aumentando a condutividade elétrica. Esses resultados são consistentes com

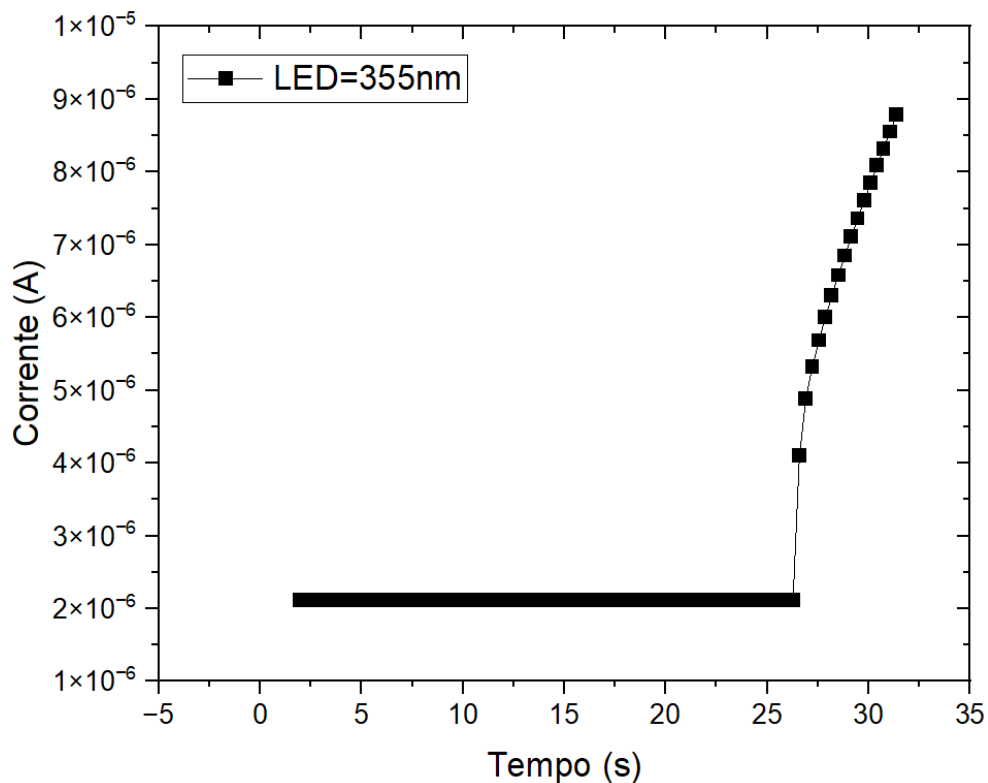


Figura 5.3: Curva corrente-tempo quando irradiado um comprimento de onda de 355nm. Fonte: Próprio autor.

a literatura, que relata a sensibilidade de materiais semicondutores à radiação ultravioleta, resultando na geração de pares elétron-buraco e, conseqüentemente, no aumento da corrente elétrica [3, 26, 53].

Quando o ZnO é exposto à radiação ultravioleta (UV), ocorre a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, resultando na formação dos pares elétron-buraco. Esses portadores carregados contribuem para aumentar a condutividade do material. Além disso, a radiação UV facilita a liberação das moléculas previamente adsorvidas na superfície do ZnO. Esse processo é auxiliado pelos defeitos presentes na estrutura do ZnO, como as vacâncias de oxigênio e os intersticiais. Íons presentes criam uma camada de depleção na superfície do ZnO, o que reduz a condutividade desse material. Quando o ZnO é exposto à luz UV, os buracos fotogerados migram para a superfície e neutralizam os íons O_2^- , resultando na remoção das moléculas de oxigênio e liberando elétrons de volta para a banda de condução. Esse processo aumenta consideravelmente a quantidade de portadores de carga livres, melhorando assim a condutividade do material. A existência de defeitos estruturais, como vacâncias e intersticiais, desempenha um papel crucial na fotocondutividade do ZnO. Essas falhas funcionam como locais para a adsorção das moléculas de oxigênio. Filmes altamente cristalinos e com baixa densidade de falhas apresentam menor fotocondutividade em comparação com filmes que possuem alta densidade desses defeitos [54].

5.3 FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE DO FILME DE ÓXIDO DE ZINCO

Nesta seção, investigamos a persistência da corrente fotovoltaica em filmes de óxido de zinco ao longo do tempo, após a interrupção da exposição à radiação.

É observado que a corrente fotovoltaica dos dispositivos de ZnO permanece por um período prolongado em comparação com o aumento quase instantâneo da corrente fotovoltaica quando expostos à luz UV emitida por LEDs. Esse comportamento ocorre devido ao término da exposição à radiação e, conseqüentemente, à interrupção na geração de pares elétron-buraco. A adsorção de gases na superfície do ZnO tende a reduzir sua condutividade, portanto, leva certo tempo para que as moléculas desorvidas pela luz na superfície do ZnO sejam novamente adsorvidas, restaurando assim a configuração natural do dispositivo. Esse processo demanda um tempo considerável, uma vez que a adsorção química de oxigênio é um processo relativamente lento. Vários estudos mencionam que essa diminuição na corrente fotovoltaica está diretamente relacionada às condições experimentais como pressão, concentração dos gases em partes por milhão (PPM) e quais gases estão presentes na atmosfera em contato com a superfície do ZnO [55]. Conforme mostrado na Figura 5.4 em vermelho, é possível observar que após o término da exposição à radiação, a corrente diminui gradualmente, evidenciando a persistência da corrente fotovoltaica devido à lenta reabsorção das moléculas pela superfície do ZnO. Esse fenômeno é essencial para aplicações em dispositivos neuromórficos, onde a estabilidade e resposta prolongada da corrente fotovoltaica podem ser exploradas em dispositivos baseados no modelo neuromórfico.

5.4 FOTOCONDUTIVIDADE PERSISTENTE E COMPUTAÇÃO NEUROMÓRFICA

Os resultados obtidos evidenciam o potencial promissor da utilização do efeito de fotocondutividade persistente em ZnO para o avanço de sistemas de computação neuromórfica. A exploração desse fenômeno em modelos que simulam processos cognitivos humanos possibilitou a assimilação de arquiteturas de processadores que unem o processamento e o armazenamento de dados em uma única unidade. Essa abordagem é promissora para uma melhoria significativa na eficiência energética dos sistemas, superando as limitações dos processadores tradicionais. A capacidade de analisar grandes volumes de dados com menor consumo energético revelou-se fundamental para aplicações em ciência de dados e inteligência artificial, áreas que historicamente requerem recursos computacionais robustos. Além disso, a redução do custo energético e do impacto ambiental associado ao processamento de informações em larga escala representa um avanço crucial na busca por tecnologias computacionais mais sustentáveis. Esses resultados reforçam o potencial da computação neuromórfica baseada em ZnO como uma solução promissora para os desafios relacionados à eficiência e escalabilidade enfrentados pela computação convencional no contexto do *big data* e da inteligência artificial [3].

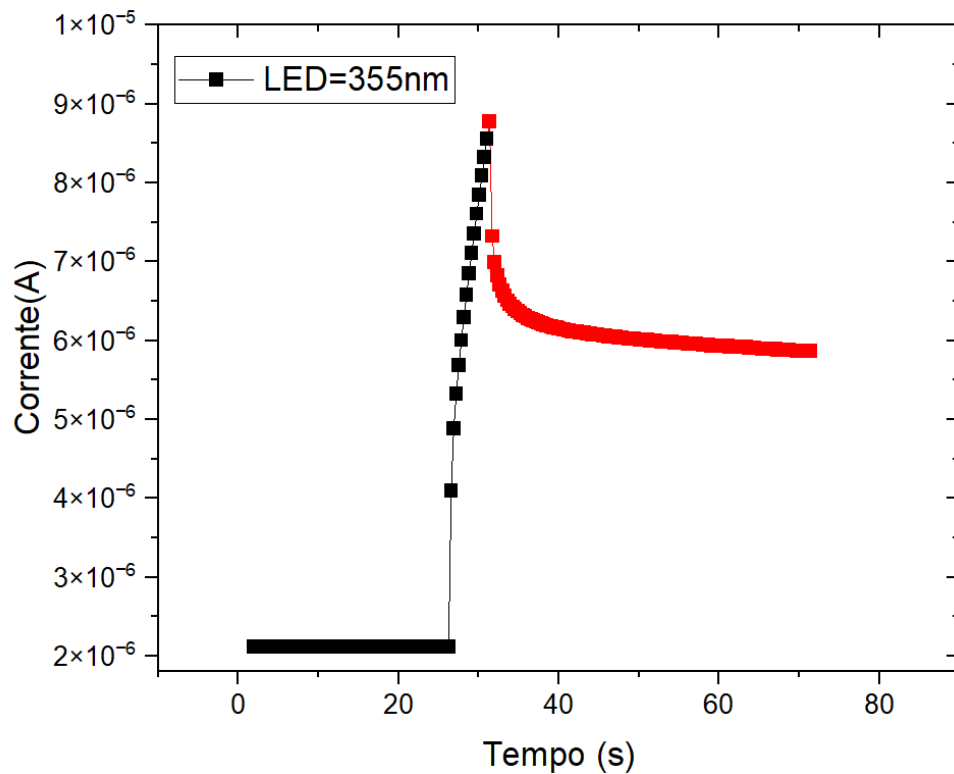


Figura 5.4: Curva corrente-tempo com o decaimento da corrente em vermelho. Fonte: Próprio autor.

5.4.1 Computação Neuromórfica e o Óxido de Zinco

Ao imitar a estrutura e o funcionamento das redes neurais biológicas, os sistemas neuromórficos conseguem realizar operações de processamento e armazenamento de maneira distribuída e paralela, eliminando a necessidade constante de transferência de dados entre unidades separadas de processamento e memória. Filmes finos de óxido de zinco (ZnO) têm se destacado como materiais promissores para a criação de dispositivos neuromórficos, graças à sua fotocondutividade persistente (PPC). Essa característica permite que o ZnO reproduza os mecanismos fundamentais do funcionamento neural, como a produção de potenciais de ação e a regulação da plasticidade sináptica [3].

Um potencial de ação representado na Figura 5.5 é um evento elétrico que acontece quando um neurônio é estimulado o suficiente, resultando em uma rápida mudança na polarização seguida pela sua restauração. Esse processo ocorre pela abertura de canais de sódio Na^+ sensíveis à voltagem, permitindo que íons Na^+ entrem na célula. Nos dispositivos feitos com ZnO, a estimulação óptica gera pares elétron-buraco, aumentando a condutividade do material semelhante à entrada de sódio nos neurônios biológicos. A sinapse representa o ponto em que dois neurônios se conectam para transmitir sinais nervosos. Quando um potencial de ação alcança o terminal pré-sináptico, os canais sensíveis à voltagem com cálcio Ca^{2+} se abrem, permitindo que íons Ca^{2+} entrem. Esse aumento no cálcio desencadeia a liberação de neurotransmissores na fenda sináptica, os quais se difundem e se ligam aos receptores na

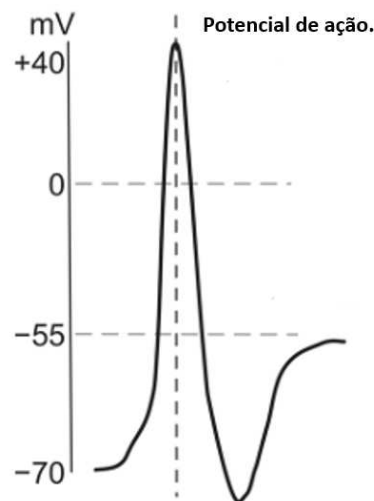


Figura 5.5: Potencial de ação. Fonte: Adaptado de Wen Huang.

membrana pós-sináptica, levando à abertura dos canais com sódio e ao surgimento do potencial pós-sináptico ¹ conforme a Figura 5.6.

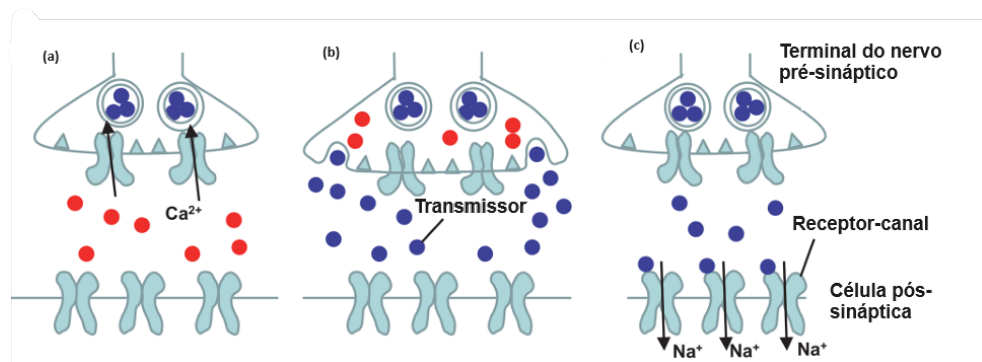


Figura 5.6: Sinapse. Fonte: Adaptado de Wen Huang.

A pesquisa em dispositivos sinápticos estimulados opticamente tem como foco o desenvolvimento de memristores ópticos. Esses dispositivos são criados para imitar as capacidades de memória e processamento dos neurônios biológicos. Nos dispositivos sinápticos estimulados opticamente, os materiais ativos preferenciais incluem principalmente semicondutores de óxido, como o ZnO, devido à sua excelente fotocondutividade persistente (PPC). Dispositivos baseados nesses materiais demonstram uma resposta notável à estimulação óptica, crucial para simular as funções sinápticas em sistemas neuromórficos. Foi observado que, após a estimulação óptica, há um aumento significativo na condutância dos dispositivos sinápticos devido à formação de pares elétron-lacuna. No entanto, para que esses dispositivos possam funcionar adequadamente como sinapses artificiais, é essencial que a condutância diminua gradualmente até retornar aos valores iniciais. Esse padrão é fundamental para permitir a plasticidade sináptica.

¹Consulte [56] para mais informações sobre mudanças estruturais que ocorrem em neurônios.

tica, indispensável para o aprendizado e a memória em sistemas neuromórficos. Nos dispositivos feitos de ZnO, a plasticidade de condutividade controla a permanência dos portadores de carga no material por períodos prolongados, funcionando de maneira semelhante ao efeito do cálcio residual nas conexões entre neurônios no cérebro. A plasticidade sináptica refere-se à capacidade das conexões entre os neurônios de se fortalecerem ou enfraquecerem ao longo do tempo, desempenhando um papel crucial na aprendizagem e na memória. Nos sistemas biológicos, esse processo envolve ajustes na quantidade de substâncias químicas transmitidas entre os neurônios ou na sensibilidade dos receptores nas conexões sinápticas. Em dispositivos feitos com ZnO, pulsos ópticos repetidos podem gradativamente influenciar a condutividade do material, imitando os processos de fortalecimento e enfraquecimento observados nas conexões neuronais no cérebro [57].

5.4.2 Memória Sensorial

Os dispositivos criados neste estudo consistem em uma camada de ZnO com dois eletrodos posicionados em lados opostos de sua superfície, separados por um canal de 30 μm . O canal de 30 μm entre os eletrodos opera de forma semelhante à fenda sináptica em sistemas neurais biológicos. Essa região atua como o meio pelo qual a informação é transmitida, assemelhando-se à difusão de neurotransmissores na fenda sináptica. Os eletrodos desempenham papéis comparáveis aos terminais pré e pós-sinápticos dos neurônios. Assim como um neurônio biológico reage a estímulos gerando potenciais de ação, o ZnO demonstra uma resposta elétrica quando exposto à luz ultravioleta. Essa resposta está relacionada à memória sensorial (SM), que é um tipo de memória de curto prazo que retém informações sensoriais por um curto período [57].

Ao analisar os gráficos presentes nas Figuras 5.7 e 5.8 resultantes da aplicação de 1V entre os eletrodos superiores e da exposição à irradiação de 70 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$ a 355 nm, observamos comportamentos diferentes para tempos de exposição de 0,5s e 5s. No gráfico de 0,5s, há um aumento inicial na corrente seguido por uma diminuição gradual. Enquanto no gráfico de 5s, percebe-se uma saturação mais pronunciada, apresentando um aumento na corrente em ordem de grandeza maior.

A análise do gráfico na Figura 5.8, que exhibe a reação do ZnO à luz UV por 5 segundos, revela aspectos importantes desse fenômeno. É possível notar um aumento brusco na corrente elétrica no momento em que o estímulo luminoso é aplicado (aproximadamente aos 44 segundos no eixo temporal). Esse padrão se assemelha à rápida despolarização de um neurônio durante a formação de um potencial de ação. Um ponto marcante do gráfico é a variação temporal da corrente após o início do estímulo. Durante os 5 segundos de exposição à luz UV, observa-se um crescimento da corrente, alcançando cerca de $8,3 \times 10^{-6}$ A como pico. Esse efeito pode ser interpretada como uma espécie de “integração” do estímulo ao longo do tempo, lembrando a soma temporal vista em sinapses neurais. Após o término da luz pulsada (por volta dos 49 segundos no eixo temporal), ocorre uma redução exponencial na corrente. Esse fenômeno é especialmente interessante quando se considera a simulação de processos neuronais,

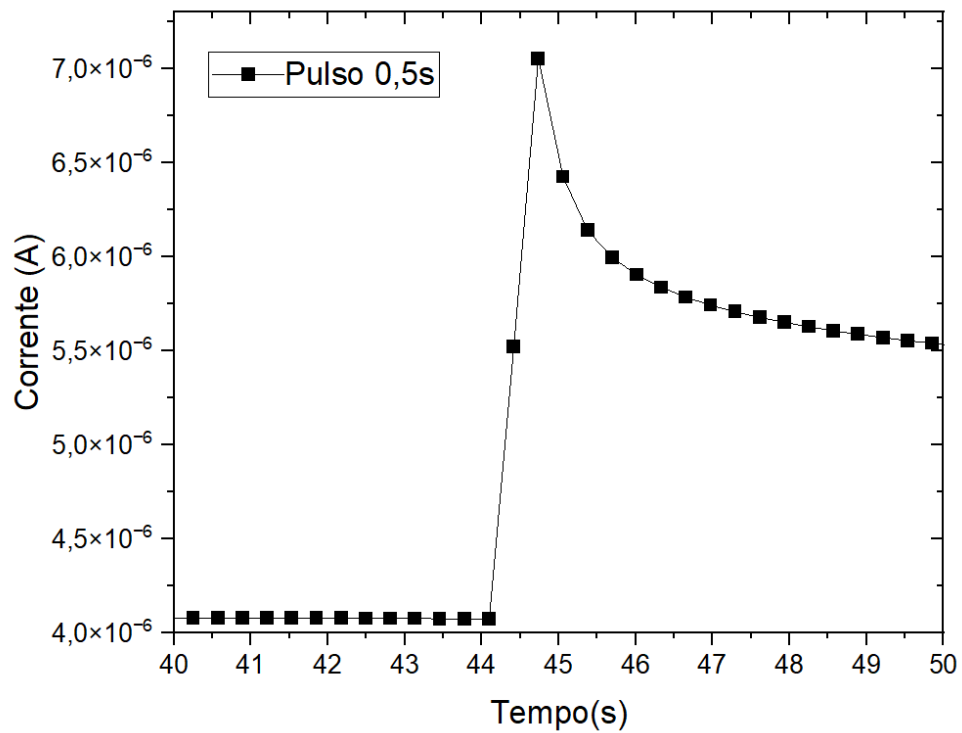


Figura 5.7: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

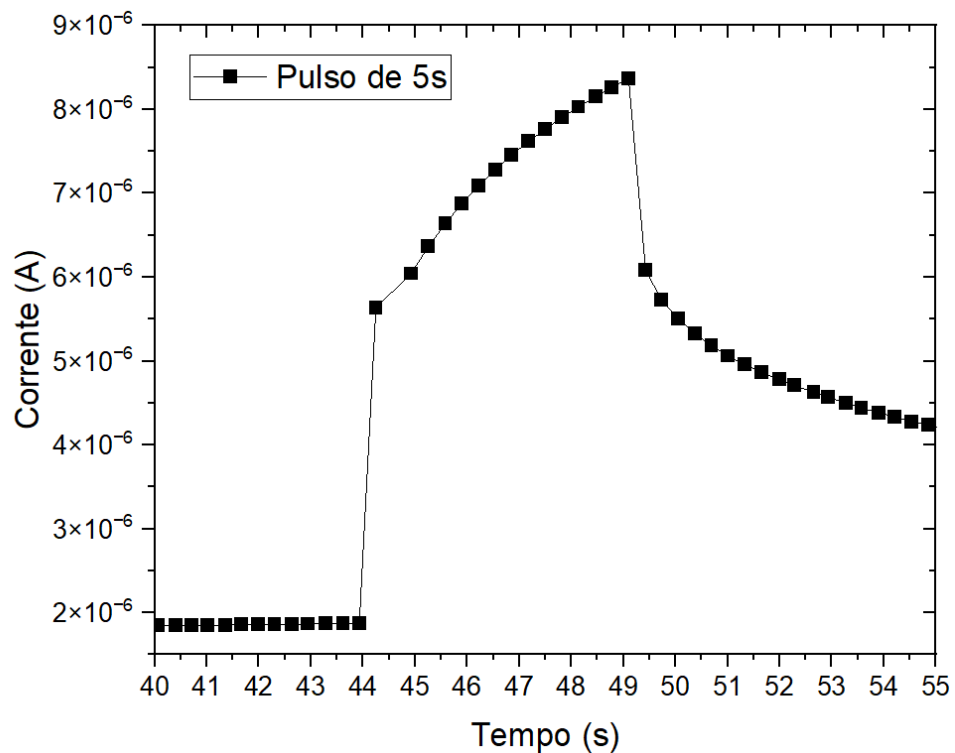


Figura 5.8: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

já que simula a persistência da atividade neuronal após o fim do estímulo. Essa característica desempenha papel fundamental na criação de memórias de curto prazo em sistemas neuromór-

ficos. O comportamento observado pode ser explicado pelos processos de adsorção e dessorção de oxigênio na superfície do ZnO. Durante a exposição à radiação UV, ocorre a liberação de moléculas de oxigênio, o que aumenta a condutividade do material. Ao mesmo tempo, inicia-se o processo de readsorção dessas moléculas. O equilíbrio dinâmico entre esses dois processos, conforme descrito pela equação cinética de adsorção de Elovich, é responsável pelo padrão de saturação observado durante o período de estímulo. A persistência da fotocondutividade após o fim do estímulo é especialmente relevante para aplicações em computação neuromórfica. Esse fenômeno permite que o dispositivo retenha uma “memória” do estímulo recebido por um tempo após sua interrupção, semelhante à persistência da atividade neuronal em circuitos biológicos responsáveis pela memória temporária. O padrão de declínio da corrente após o estímulo, que se assemelha a uma função exponencial, abre possibilidades interessantes para introduzir diferentes dinâmicas temporais em dispositivos neuromórficos.

5.4.3 Efeito de Facilitação Neural de Pulso Emparelhado (PPF)

A potenciação de pulso pareado (PPF) é um fenômeno essencial que ocorre em sinapses biológicas, onde a resposta pós-sináptica a um segundo estímulo é amplificada quando aplicada imediatamente após um primeiro estímulo. Esse comportamento desempenha um papel crucial nos processos de aprendizagem e memória de curto prazo no cérebro [57].

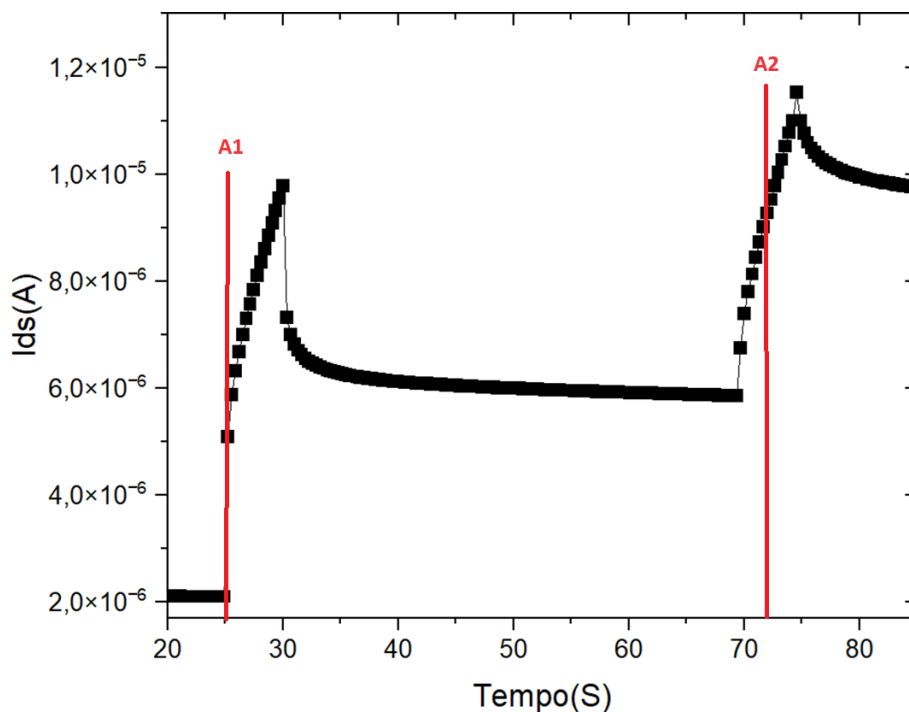


Figura 5.9: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

Para investigar a PPF em nosso dispositivo baseado em ZnO, conduzimos medições seguindo os parâmetros de medida citados anteriormente, aplicando uma voltagem de 1 V e uma intensidade luminosa de $70 \mu\text{W}/\text{cm}^2$. O procedimento envolveu a administração de dois

pulsos de luz com duração de 2 segundos cada, separados por intervalos variáveis. Começamos com um intervalo de 10 segundos entre os pulsos e aumentamos gradualmente até 85 segundos, em incrementos de 15 segundos como mostrado na Figura 5.9. A análise quantitativa da PPF foi realizada calculando a razão percentual entre as respostas ao segundo e ao primeiro pulso como mostra a Figura 5.10.

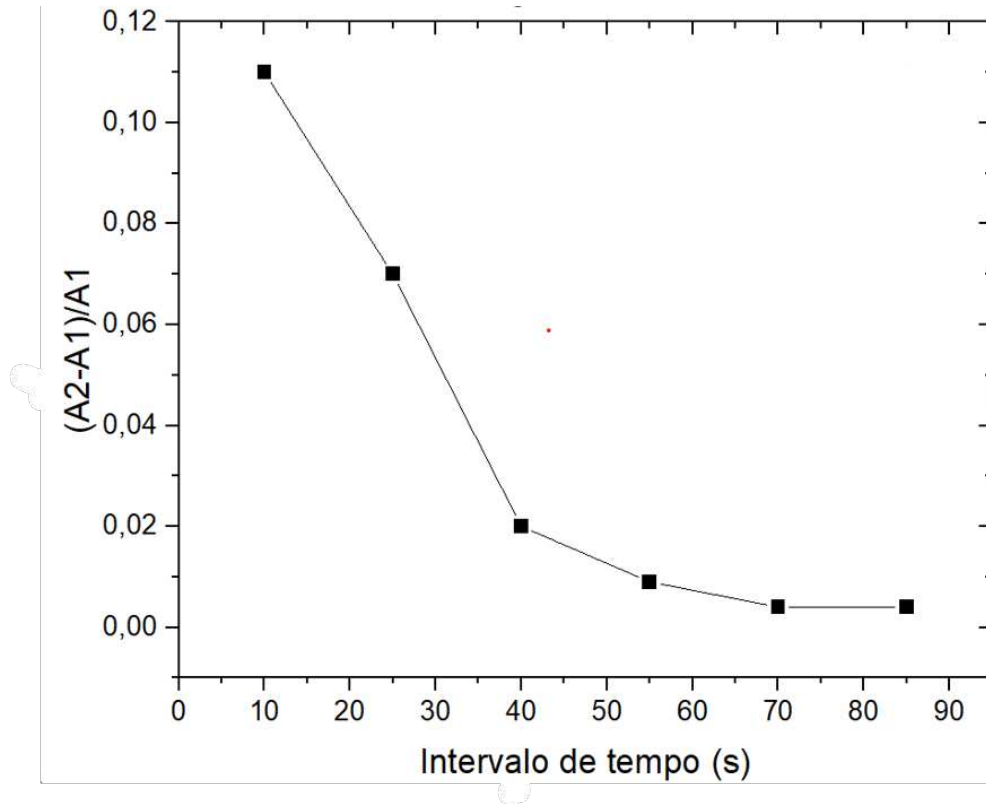


Figura 5.10: Variação percentual, entre os picos de iluminação. Fonte: Próprio autor.

Especificamente, subtraímos a amplitude atual do segundo pulso pela amplitude do primeiro pulso, dividindo o resultado pela amplitude do primeiro pulso. Esse cálculo foi feito para cada intervalo temporal entre os pulsos. Ao representar graficamente a razão percentual da PPF em relação ao intervalo entre os pulsos, observamos uma curva característica de queda exponencial. Este padrão de funcionamento é muito parecido com o observado em conexões sinápticas biológicas, onde a eficácia da potenciação diminui à medida que aumenta o intervalo entre os estímulos. A curva resultante de decaimento exponencial indica que nosso dispositivo feito de ZnO é capaz de reproduzir com sucesso a dinâmica temporal da PPF biológica [57].

5.4.4 Aprendizado e Re-aprendizado (*Learning-relearning*)

O conceito de aprendizado e re-aprendizado é crucial para o funcionamento das sinapses biológicas, demonstrando a capacidade do sistema nervoso de adquirir, armazenar e recuperar informações de maneira eficaz. Em nossa pesquisa, buscamos replicar esse comportamento usando a fotocondutividade persistente (PPC) do ZnO em dispositivos neuromórficos. Para in-

investigar o processo de aprendizado e re-aprendizado em nosso dispositivo baseado em ZnO, realizamos um conjunto de medições seguindo os parâmetros estabelecidos anteriormente, porém com uma abordagem modificada. A metodologia envolveu a aplicação de dois pulsos luminosos distintos de acordo com a Figura 5.11. O primeiro pulso, com duração de 10 segundos, representa a fase inicial de “aprendizado”. O segundo pulso, com duração variável, foi aplicado até que a intensidade da corrente atingisse o mesmo nível observado durante o primeiro pulso luminoso. Esse segundo pulso simula o processo de “re-aprendizado” da informação previamente adquirida [57].

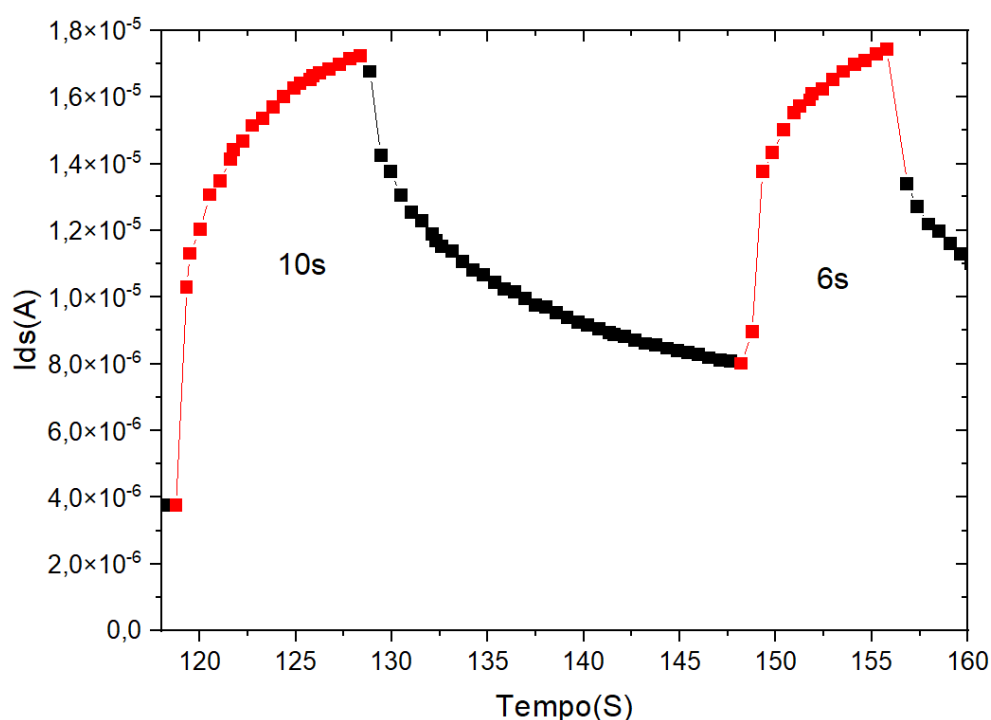


Figura 5.11: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

Os resultados obtidos mostraram um comportamento notavelmente semelhante ao observado nas sinapses biológicas. Foi observado que o tempo necessário para o segundo pulso atingir a mesma intensidade de corrente do primeiro foi significativamente menor em comparação com o tempo do primeiro pulso. Essa redução no tempo de resposta é análoga ao fenômeno de facilitação sináptica observado em sistemas biológicos, onde a exposição prévia a um estímulo resulta em uma resposta mais rápida e eficiente a estímulos subsequentes. A análise quantitativa das diferenças de tempo entre o primeiro e o segundo pulso revelou uma média de 5s segundos. Essa variação temporal implica na capacidade do dispositivo de “memorizar”, sugerindo que a exposição anterior à luz deixou uma marca no material, facilitando sua resposta subsequente. Esse comportamento está em sintonia com o conceito de plasticidade sináptica, um mecanismo essencial na formação de memórias e aprendizado em sistemas biológicos. Adicionalmente, notamos que a eficácia da “reaprendizagem” variava conforme o intervalo entre os dois pulsos luminosos. Quando o intervalo era curto (em segundos ou minutos), a resposta

ao segundo pulso era consideravelmente mais rápida. No entanto, à medida que aumentávamos esse intervalo, o tempo necessário para atingir a mesma intensidade gradualmente se equiparava ao do primeiro pulso. Esse declínio temporal na eficiência da reaprendizagem reflete o processo de esquecimento e consolidação da memória em sistemas biológicos. Esses resultados ilustram que o dispositivo ZnO não apenas responde a estímulos luminosos, mas também é capaz de “aprender” com exposições anteriores, manifestando uma forma de memória fotocondutiva. A habilidade de modular essa resposta por meio do controle dos intervalos entre estímulos apresenta-se como um método promissor para implementar funções temporais de aprendizado em sistemas neuromórficos artificiais.

5.4.5 Memórias de Curto Prazo (STM) e de Longo Prazo (LTM)

As memórias de curto prazo (STM) e de longo prazo (LTM) são conceitos essenciais na área da neurociência e têm impacto direto na pesquisa de dispositivos neuromórficos. Na sinapse biológica, a memória de curto prazo se refere à capacidade de reter informações por um breve período, geralmente entre segundos e minutos, enquanto a memória de longo prazo envolve manter informações por períodos mais extensos, que podem variar de horas a anos. A plasticidade sináptica, que é a habilidade das conexões sinápticas de se fortalecerem ou enfraquecerem com base na atividade, é o mecanismo subjacente a essas formas de memória. A plasticidade de curto prazo costuma ser mediada por alterações temporárias na liberação de neurotransmissores ou na sensibilidade dos receptores pós-sinápticos, ao passo que a plasticidade de longo prazo envolve mudanças mais duradouras e a formação de novas sinapses [57].

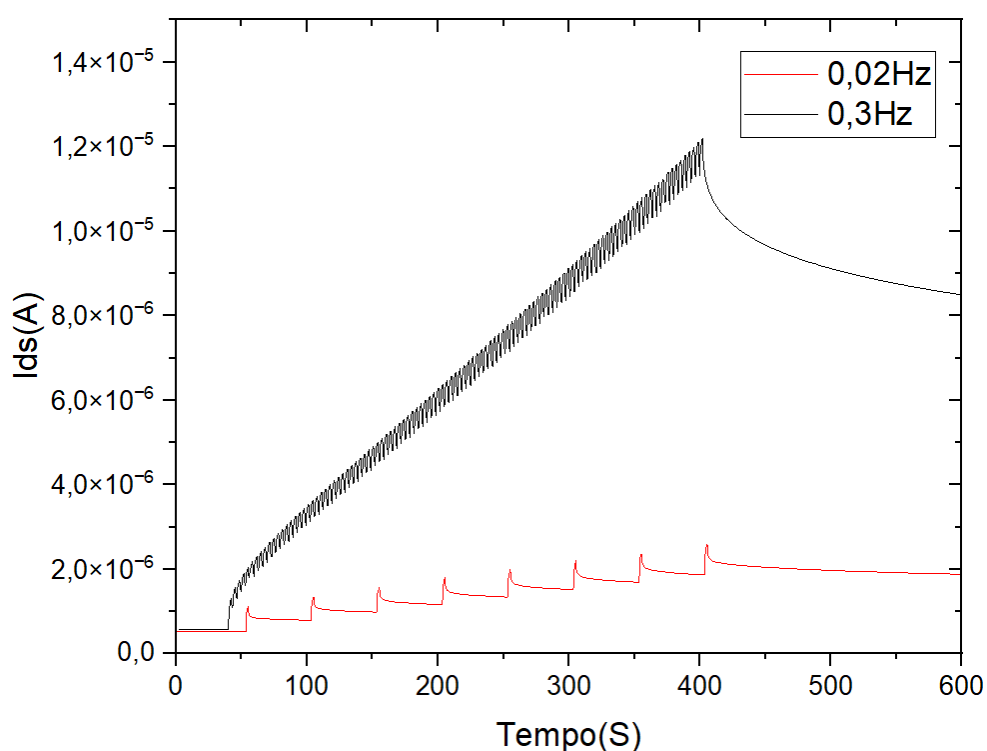


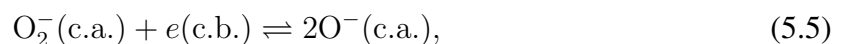
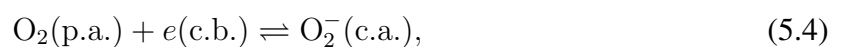
Figura 5.12: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

Para estudar a plasticidade sináptica em dispositivos neuromórficos baseados em ZnO, realizamos experimentos aplicando pulsos luminosos com duração de 2,0 segundos e variando sua frequência ao longo do período. Testamos duas frequências diferentes: 0,02 Hz (pulso de 2s separados por 48s possuindo 8 picos) para simular a memória de curto prazo (STM) e 0,3 Hz (pulso de 2s separados por 1,3s possuindo 110 picos) para observar o processo da formação da memória de longo prazo (LTM).

A Figura 5.12 ilustra os resultados das medições de corrente em relação ao tempo para as duas frequências de pulsos de iluminação. Notamos que, para a frequência de 0,02 Hz (representada pela linha vermelha), a corrente exibe um padrão oscilatório com picos distintos, sinalizando a existência de memória de curto prazo. Esse padrão é típico da plasticidade momentânea, em que as variações na corrente são temporárias e retornam ao estado inicial após o término dos pulsos. Por outro lado, na frequência de 0,3 Hz (linha preta), a corrente aumenta gradual e significativamente ao longo do tempo, indicando a consolidação da memória de longo prazo. Os resultados alcançados evidenciam claramente a capacidade do ZnO em apresentar comportamentos neuromórfico tanto de curto quanto longo prazo conforme as diferentes frequências dos pulsos luminosos empregados. A plasticidade sináptica observada nos dispositivos ZnO guarda semelhança com aquela encontrada nas sinapses biológicas, onde distintos padrões estimulatórios podem desencadear diversas formas de memória.

5.5 IMPACTO DE GASES ATMOSFÉRICOS NO DECAIMENTO DA FOTOCONDUTIVIDADE DO ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco tem uma propriedade interessante de absorver gases em sua superfície, que está ligada aos defeitos naturais do material, como o zinco intersticial (Zn_i) e as lacunas de oxigênio (V_O). Esses defeitos funcionam como locais ativos para a adsorção de substâncias gasosas, especialmente o oxigênio. A adsorção de oxigênio nos defeitos superficiais do ZnO ocorre devido à grande afinidade eletrônica do oxigênio e à presença de elétrons livres nos defeitos. Essa interação pode ser dividida em dois tipos: adsorção física (fisissorção), que envolve forças fracas de van der Waals, e adsorção química (quimissorção), que forma ligações químicas mais fortes. Na quimissorção, o oxigênio captura elétrons da banda condutora do ZnO, formando íons como, O^- e O_2^- conforme as seguintes reações estequiométricas já explicadas na fundamentação.



Esse processo diminui a concentração de portadores majoritários livres no ZnO e aumenta a camada de depleção do ZnO, reduzindo sua condutividade. Com a exposição à luz

UV, são gerados pares elétron-buraco, e os buracos se deslocam para a superfície, neutralizando os íons de oxigênio adsorvidos e causando sua liberação. Isso resulta em um aumento na fotocondutividade. Após a retirada da luz, há uma lenta readsorção do oxigênio na superfície, levando ao gradual declínio da fotocondutividade, caracterizando o fenômeno conhecido como fotocondutividade persistente (PPC).

A troca dos gases atmosféricos impacta consideravelmente na resposta da fotocondutividade e sua persistência. Por exemplo, em um ambiente com nitrogênio (N_2), que é considerado pouco reativo, a fotocondutividade persistente (PPC) se torna mais evidente devido à falta de oxigênio para ser readsorvido. Por outro lado, em um ambiente com oxigênio (O_2), a PPC é reduzida devido à rápida readsorção do oxigênio. A saturação e o declínio da fotocondutividade são impactados pela concentração de gases, medida em partes por milhão (ppm), e pela pressão atmosférica. À medida que a concentração de oxigênio aumenta, o sistema se aproxima da saturação. Esse padrão é observado no gráfico da Figura 5.13, onde há uma relação não linear entre a taxa de declínio e a concentração de oxigênio, indicando uma tendência à saturação em altas concentrações de oxigênio.

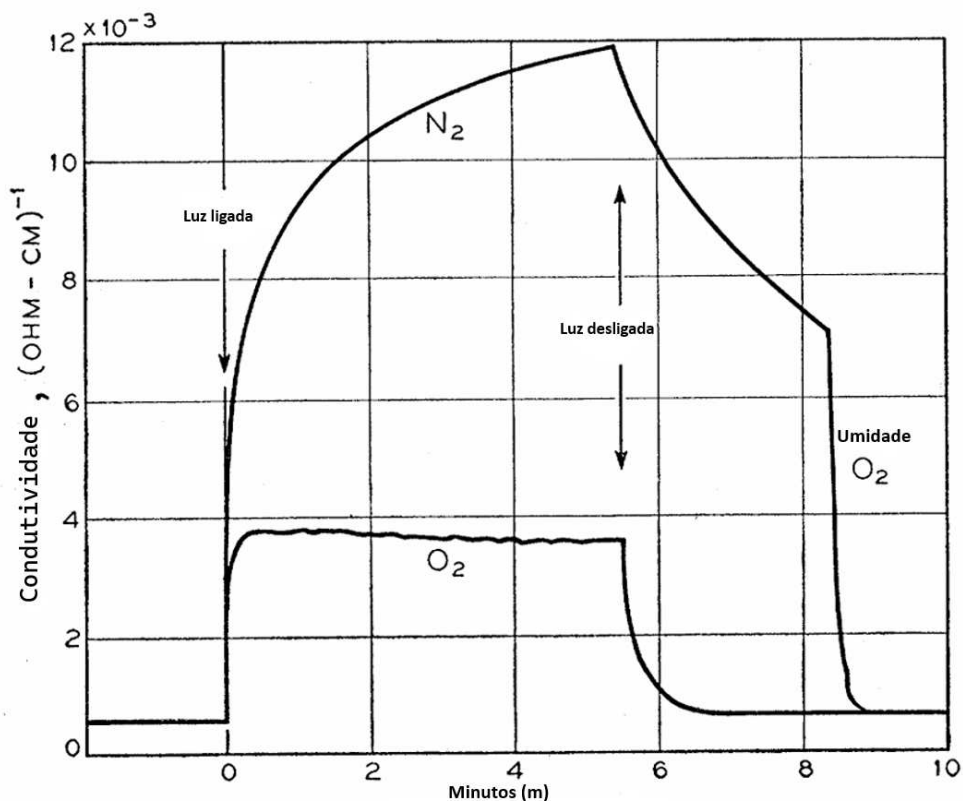


Figura 5.13: Corrente versus tempo. Fonte: Adaptado de RJ Collins and DG Thomas.

A interação complexa entre os defeitos superficiais do ZnO, a adsorção/dessorção dos gases e a fotocondutividade persistente oferece um amplo entendimento sobre dispositivos neuromórficos baseados em ZnO. Nesse contexto, torna-se importante entender a influência da atmosfera nas propriedades de resposta e armazenamento de informação desses dispositivos.

5.5.1 Impacto da Umidade Relativa na Fotocondutividade Persistente do Óxido de Zinco

Foi observado que o aumento da umidade relativa resulta em uma diminuição mais rápida da fotocorrente, indicando uma interação significativa entre as moléculas de água e a superfície do ZnO. Esse comportamento pode ser explicado pelos diversos mecanismos de adsorção que ocorrem na superfície do material. A adsorção de moléculas de água na superfície do ZnO ocorre por meio de dois processos principais: adsorção física (fisissorção) e adsorção química (quimissorção). Na fisissorção, as moléculas de água são ligadas à superfície por forças de van der Waals, formando múltiplas camadas. Esse processo é reversível e fortemente influenciado pela temperatura e pressão. Por outro lado, a quimissorção envolve a formação de ligações químicas entre as moléculas de água e os átomos de zinco ou oxigênio na superfície do ZnO, resultando em uma ligação mais forte. Foi observado que a adsorção de moléculas de água na superfície do ZnO acontece em várias camadas, como mostrado na Figura 5.14. A primeira camada é formada por hidroxilas quimissorvidas, seguida por uma segunda e uma terceira camada de moléculas de água fisissorvidas. Essa estrutura em camadas tem um papel fundamental na regulação da fotocondutividade do material.

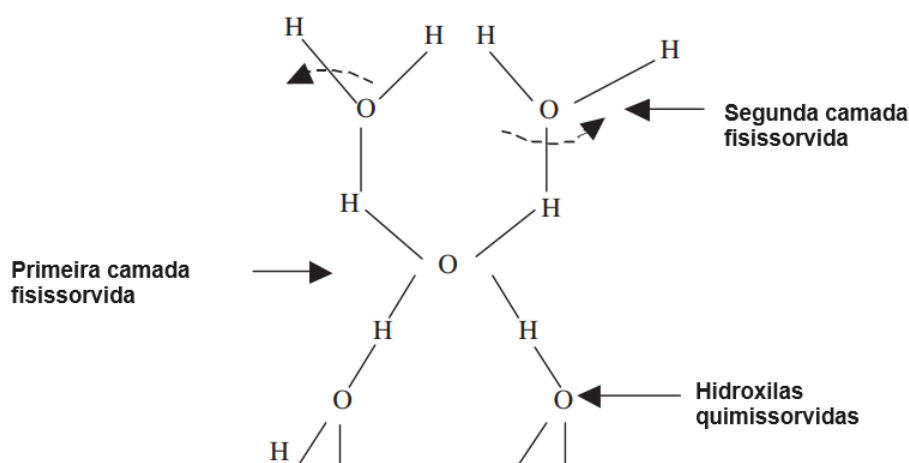


Figura 5.14: Adsorção da água. Fonte: Adaptado de Komorizono.

Ao comparar a adsorção física da água com a do oxigênio, nota-se que as moléculas de água tendem mais a formar múltiplas camadas em virtude de sua natureza polar e habilidade para estabelecer ligações de hidrogênio entre si, como proposto em [58]. Em particular, foi observado que elétrons de baixa energia não formam íons negativos estáveis com o vapor d'água, mas que o íon se dissocia prontamente de acordo com a reação:



Segue-se, portanto, que o vapor d'água provavelmente aprisiona portadores na superfície como íons OH^- na dissociação. Após a dissociação da molécula de água ocorre uma diminuição dos portadores majoritários, e posteriormente a adsorção desta hidroxila que é for-

temente ligada na superfície do ZnO acaba passivando defeitos intrínsecos e assim tornando os estados de defeitos metaestáveis inativos (passivação dos defeitos). Lembrando que os defeitos de superfície assim que irradiados conseguem alterar seus estados de cargas e assim aprisionar os portadores majoritários ou minoritários do ZnO. Isso se deve ao fato de que as hidroxilas estabelecem ligações mais fortes com a superfície em comparação com o oxigênio molecular, o que resulta em uma taxa menor de dessorção induzida pela luz. Quando hidroxilas e oxigênio co-adsorvem na superfície do ZnO, criam um ambiente químico complexo que influencia diretamente as propriedades fotoelétricas do material. Como resultado, há uma diminuição no número de elétrons aprisionados nos estados superficiais associados ao oxigênio adsorvido, os quais são uma das principais causas da PPC no ZnO. Além disso, a presença de grupos OH na superfície é capaz de alterar a estrutura eletrônica das camadas superficiais do ZnO, modificando a distribuição dos estados superficiais e impactando os processos de recombinação dos portadores fotogerados². Esses efeitos indicam que a hidroxilação da superfície do ZnO pode resultar em uma parcial passivação dos defeitos superficiais, contribuindo para a redução dos centros onde elétrons ficam aprisionados e responsáveis pelo fenômeno da PPC [59].

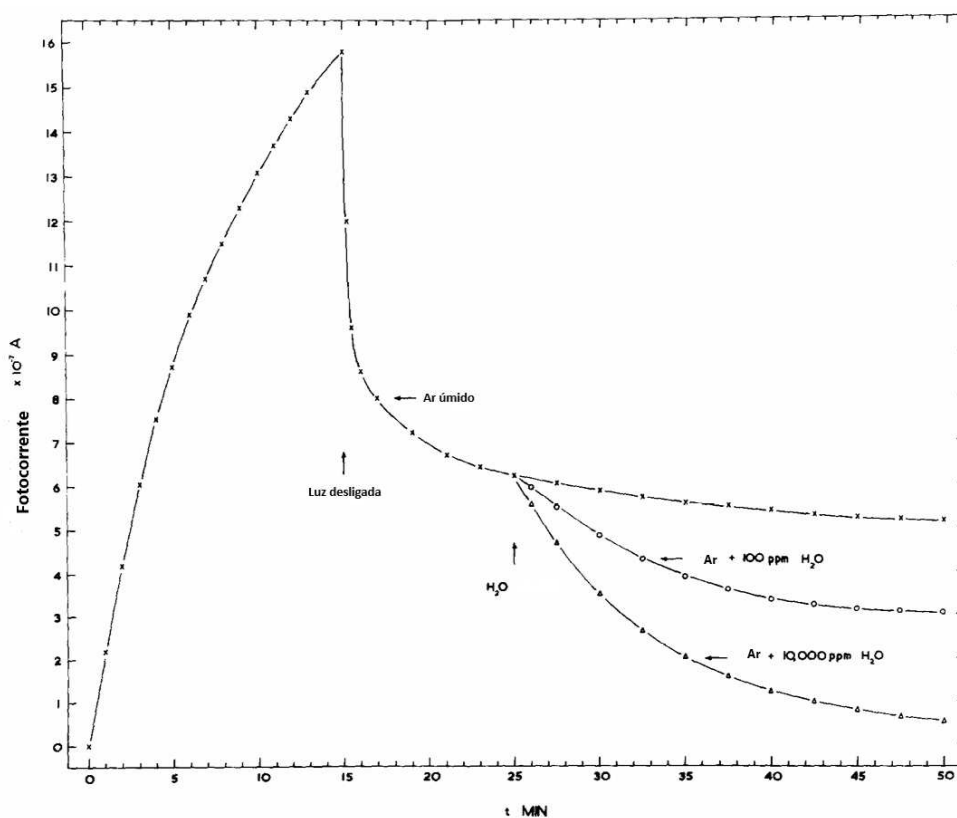


Figura 5.15: Corrente versus tempo. Fonte: Adaptado de RJ Collins and DG Thomas.

Foi observado também na literatura e representado na Figura 5.13 é a interação essencial entre a presença simultânea de oxigênio e vapor d'água para obter um efeito mais significativo no declínio da fotocorrente do ZnO. Essa combinação produz um decaimento mais eficaz da

²Para melhor entendimento ver a seção 3.4.2

condutividade superficial do ZnO. Além disso, a intensidade desse efeito está diretamente ligada à quantidade de vapor d'água, medida em partes por milhão (ppm) de acordo com a figura 5.15, presente na atmosfera.

A redução do efeito da fotocondutividade persistente do ZnO na presença de vapor de água e oxigênio foi investigada, revelando a importância da quimissorção de oxigênio como um pré-requisito essencial para a adsorção reativa do vapor de água. A equação descrita na imagem ilustra a reação química que ocorre na superfície do ZnO quando exposto a essas condições. A equação é a seguinte:



Nesta reação, os íons Zn intersticiais ($\text{Zn}^+(i)$) reagem com íons oxigênio quimissorvidos ($\text{O}^-(\text{c.a.})$) e moléculas de água (H_2O), resultando na formação de íons hidroxila quimissorvidos ($\text{OH}^-(\text{c.a.})$). A presença de oxigênio é crucial para a formação dos íons $\text{O}^-(\text{c.a.})$, que subsequentemente reagem com a água para formar $2\text{OH}^-(\text{c.a.})$. Esse processo é acompanhado pela transferência de um elétron (e) da banda de condução, o que contribui para a modulação da fotocondutividade do ZnO. A reação sugere que a quimissorção de oxigênio facilita a adsorção reativa do vapor de água, resultando na formação de espécies OH^- que impactam a condutividade elétrica do material. Esses resultados são fundamentais para entender os mecanismos de interação entre o ZnO e os gases atmosféricos, especialmente em aplicações onde a fotocondutividade é um fator crítico. Os resultados indicam que a presença simultânea de vapor de água e oxigênio adsorvido quimicamente na superfície do ZnO tem um papel fundamental na redução do efeito da fotocondutividade persistente (PPC). Foi observado que a interação entre o vapor de água e o oxigênio adsorvido resulta na formação de duas hidroxilas (OH), aumentando consideravelmente a quantidade de hidroxilas adsorvidas na superfície do ZnO em comparação com um ambiente sem moléculas de água. Essa maior densidade de hidroxilas adsorvidas atua como locais de recombinação para os portadores de carga gerados pela luz, facilitando a recombinação dos elétrons e buracos, e conseqüentemente reduzindo a duração da fotocondutividade persistente. Estes resultados indicam que a combinação de oxigênio e vapor de água atmosféricos é uma forma eficaz de diminuir os efeitos prolongados da PPC em dispositivos optoeletrônicos baseados no ZnO [60]. Esses resultados têm implicações importantes para o avanço de dispositivos neuromórficos baseados na PPC do ZnO. A sensibilidade à umidade e ao oxigênio pode ser explorada para criar sinapses artificiais com atributos adaptativos, onde a força sináptica (indicada pela fotocondutividade) pode ser ajustada pelo ambiente. Contudo, para aplicações práticas, será essencial desenvolver estratégias para controlar e manter estável a resposta do material em diferentes condições ambientais.

5.5.2 Impacto da Umidade Relativa nas Propriedades Neuromórficas do Óxido de Zinco

A reanálise das propriedades neuromórficas do ZnO em ambientes de alta umidade (cerca de 85%), em comparação com os resultados anteriores obtidos em umidade moderada (aproximadamente 40%), revelou mudanças importantes no desempenho do material. Foi observado um declínio mais rápido das informações em condições de alta umidade, levando a uma redução significativa no tempo de retenção das informações. Apesar da queda no desempenho, é relevante destacar que o ZnO ainda conserva suas propriedades neuromórficas, embora menos evidentes. Essa descoberta indica que, mesmo sob alta umidade, o ZnO permanece como uma opção viável para aplicações em dispositivos neuromórficos, embora com limitações mais marcantes na retenção de informações. Esses resultados ressaltam a importância fundamental do controle ambiental, especialmente da umidade, na melhoria do desempenho de dispositivos baseados em ZnO para aplicações neuromórficas e abrem caminho para futuras pesquisas sobre estratégias para mitigar esses efeitos adversos.

5.5.3 Impacto da Umidade Relativa nas Medidas de PPF

A Figura 5.16 mostra uma comparação direta do desempenho do ZnO em ambientes com 40% e 85% de umidade relativa, evidenciando claramente as diferenças nas características de corrente ao longo do tempo. Em ambientes de baixa umidade (40%), é possível observar uma corrente mais estável e duradoura após os pulsos de estímulo. A curva vermelha exibe picos de corrente bem definidos, seguidos por um declínio gradual, mantendo níveis relativamente altos mesmo após períodos prolongados. Esse padrão sugere uma retenção mais duradoura da informação, algo essencial em dispositivos neuromórficos que buscam simular a plasticidade sináptica.

Por outro lado, em ambientes com alta umidade (85%), representados pela curva cinza, percebe-se um declínio mais rápido da corrente após cada estímulo. Este fenômeno é especialmente notável nos intervalos entre 40-60s e 80-120s do gráfico. O rápido declínio da corrente aponta para uma redução significativa no tempo de retenção da informação, possivelmente relacionado à interação entre as moléculas de água presentes no ambiente e a superfície do ZnO.

Apesar do declínio mais acentuado em condições de alta umidade, é importante ressaltar que o ZnO ainda demonstra comportamento neuromórfico sob tais circunstâncias. Isso fica evidente pela presença de picos de corrente distintos em resposta aos impulsos de estímulo, seguidos por um período de diminuição, embora mais rápido. Essa observação é crucial, pois mostra a robustez do ZnO como material para aplicações neuromórficas, mantendo suas propriedades essenciais mesmo em condições ambientais desafiadoras. A comparação entre as duas condições de umidade revela uma diferença notável na intensidade da corrente. Essa redução na intensidade da corrente em alta umidade pode ser atribuída à formação de uma camada de água na superfície do ZnO, o que pode alterar suas propriedades elétricas e superficiais.

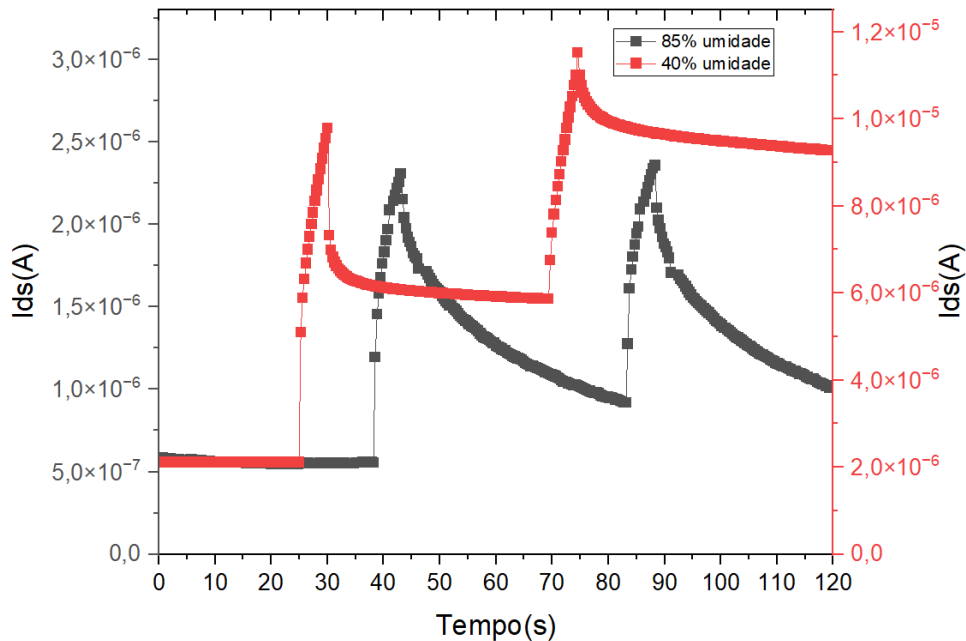


Figura 5.16: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

5.5.4 Impacto da Umidade Relativa nas Medidas de LTM

A análise minuciosa dos resultados sobre o comportamento neuromórfico do ZnO em diferentes níveis de umidade, com foco na memória de longo prazo (LTM), traz preciosas informações. As Figuras 5.17 e 5.18 mostram uma comparação direta do desempenho do ZnO em ambientes com 40% e 85% de umidade relativa, evidenciando claramente as variações nas características de corrente ao longo do tempo, com implicações significativas para a LTM. Os parâmetros de medida do LTM foram mantidos onde a frequência escolhida de operação é de 0,3Hz, uma sequência de 110 picos luminosos, cada um durando 2 segundos e separados por intervalos de 1,3 segundos.

Em condições de baixa umidade (40%), representadas pela linha preta na Figura 5.17, observa-se um aumento mais gradual e linear da corrente com o passar do tempo. Esse padrão sugere uma acumulação progressiva e estável de portadores de carga na superfície do ZnO, indicando um processo “de aprendizagem” ou memorização mais controlado e previsível. A falta de uma saturação clara nessa situação sugere que o dispositivo mantém sua capacidade de continuar “aprendendo” ou armazenando informações por períodos mais longos, o que é útil para aplicações que exigem adaptação contínua e memória duradoura. Por outro lado, em condições de alta umidade (85%), como mostrado pela curva vermelha na Figura 2, observa-se uma saturação mais rápida e acentuada. Esta situação é particularmente notável desde o início da curva, onde a corrente aumenta rapidamente nos primeiros segundos de estímulo e depois tende a se estabilizar, mesmo com a continuidade dos estímulos. Quando exposto à luz UV, a criação inicial de pares elétron-buraco aumenta a corrente no material. No entanto,

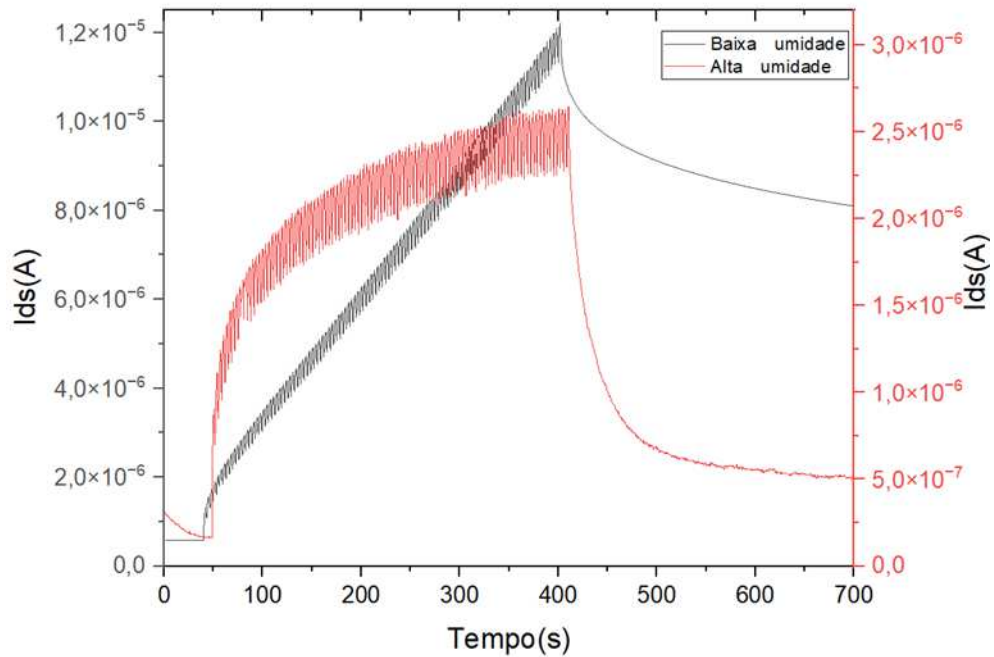


Figura 5.17: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

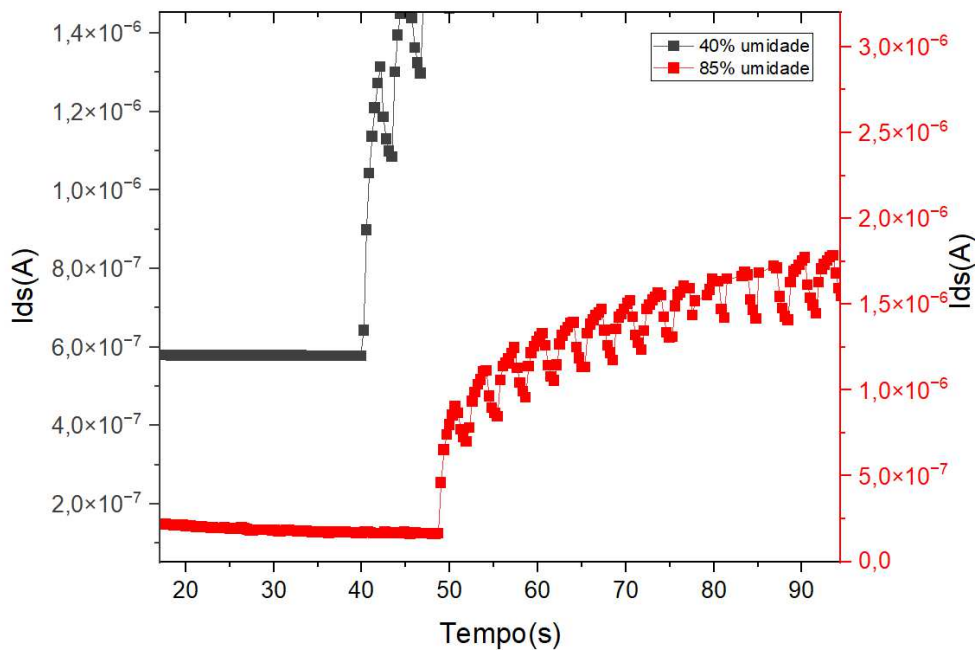


Figura 5.18: Corrente versus tempo. Fonte: Próprio autor.

em ambientes úmidos, a adsorção de moléculas de água pode capturar elétrons, limitando o aumento adicional da corrente e levando à saturação. Esse processo de saturação desempenha um papel fundamental na modulação das características de resposta do ZnO em dispositivos neuromórficos.

O equilíbrio entre adsorção e fotodesorção tem um impacto crucial na reação do ZnO à umidade. Níveis elevados de umidade podem acelerar tanto a adsorção da água quanto a

liberação do oxigênio na superfície do filme. Quando esses processos alcançam uma harmonia dinâmica, a corrente no dispositivo atinge seu valor saturado. A espessura de 50 nm do filme ZnO é particularmente significativa para esses fenômenos relacionados à umidade. Nessa escala, a relação entre superfície e volume é bastante alta, tornando os efeitos superficiais predominantes. A adsorção da água e as interações com o oxigênio ocorrem principalmente na superfície, impactando consideravelmente as propriedades elétricas do filme como um todo.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A pesquisa explorou a fotocondutividade persistente em filmes finos de óxido de zinco (ZnO) e sua possível aplicação em dispositivos sensíveis à luz e com funcionalidade neuromórfica. O estudo evidenciou que os filmes de ZnO apresentam características promissoras para o avanço de dispositivos com capacidade de memória óptica e processamento inspirado no funcionamento do cérebro humano. A análise minuciosa da estrutura cristalina, defeitos pontuais e propriedades optoeletrônicas do ZnO trouxe informações valiosas sobre os mecanismos subjacentes à fotocondutividade persistente nesse material. Ficou claro que defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio e zinco intersticial, desempenham um papel fundamental na alteração das propriedades elétricas e ópticas dos filmes de ZnO. Os experimentos realizados confirmaram a capacidade dos filmes de ZnO em manter uma condutividade elevada mesmo após a interrupção da exposição à luz ultravioleta. Essa característica mostrou-se especialmente relevante para aplicações em dispositivos neuromórficos, nos quais a plasticidade sináptica e a memória são elementos essenciais tanto a curto quanto longo prazo. Um ponto relevante revelado por este estudo foi a considerável influência da umidade, na fotocondutividade persistente do ZnO. A adsorção e liberação desses gases na superfície dos filmes demonstraram ser capazes de modular tanto a duração quanto intensidade da resposta fotocondutora. Esse fenômeno destaca a importância crucial de controlar com precisão os defeitos na estrutura cristalina do ZnO para otimizar sua estabilidade em diferentes condições atmosféricas. O controle dos defeitos no ZnO surge como um elemento fundamental para melhorar o desempenho e a confiabilidade dos dispositivos que utilizam esse material. Ajustar a quantidade e a natureza dos defeitos pode permitir encontrar um equilíbrio entre sensibilidade à luz e estabilidade em diversos ambientes gasosos. Estratégias como dopagem controlada, tratamentos térmicos específicos e engenharia de superfície podem ser exploradas para modular os defeitos e, conseqüentemente, otimizar as propriedades do ZnO para aplicações específicas.

REFERÊNCIAS

- [1] Sahil Goel and Binay Kumar. A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse zno nanostructures. *Journal of Alloys and Compounds*, 816:152491, 2020.
- [2] Michael D Godfrey and David F Hendry. The computer as von neumann planned it. *IEEE Annals of the History of Computing*, 15(1):11–21, 1993.
- [3] José Henrique Ferreira Nobre, Amer Samir Safade, Alexandre Urbano, and Edson Laureto. A synaptic device based on the optoelectronic properties of zno thin film transistors. *Applied Physics A*, 129(3):203, 2023.
- [4] Yanfa Yan, MM Al-Jassim, and Su-Huai Wei. Oxygen-vacancy mediated adsorption and reactions of molecular oxygen on the zno (10 1 0) surface. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 72(16):161307, 2005.
- [5] Simon M Sze, Yiming Li, and Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2021.
- [6] Ümit Özgür, Ya I Alivov, Chunli Liu, Ali Teke, Michael A Reshchikov, S Doğan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, Morkoç, and H. A comprehensive review of zno materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4), 2005.
- [7] Hadis Morkoç and Ümit Özgür. *Zinc oxide: fundamentals, materials and device technology*. John Wiley & Sons, 2008.
- [8] Hamed Mirzaei and Majid Darroudi. Zinc oxide nanoparticles: Biological synthesis and biomedical applications. *Ceramics International*, 43(1):907–914, 2017.
- [9] Dipali Borah, Mrinal K Baruah, Partha P Saikia, Kula K Senapoty, Mrinmayee Barua, and Ranjit Singha. Structural characterization and surface environment of znonanoflowers. *J. Mater. Environ. Sci*, 7(1):331–336, 2016.
- [10] Zhong Lin Wang. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. *Journal of physics: condensed matter*, 16(25):R829, 2004.
- [11] Claus F Klingshirn, Andreas Waag, Axel Hoffmann, and Jean Geurts. Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications. 2010.
- [12] Haibo Zeng, Guotao Duan, Yue Li, Shikuan Yang, Xiaoxia Xu, and Weiping Cai. Blue luminescence of zno nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Advanced functional materials*, 20(4):561–572, 2010.

- [13] Baiqing Lv, Tian Qian, and Hong Ding. Angle-resolved photoemission spectroscopy and its application to topological materials. *Nature Reviews Physics*, 1(10):609–626, 2019.
- [14] JACOBUS W SWART. Materiais elétricos: fundamentos e semicondutores. *CAMPINAS: UNICAMP*, 2004.
- [15] Christoph Freysoldt, Blazej Grabowski, Tilmann Hickel, Jörg Neugebauer, Georg Kresse, Anderson Janotti, and Chris G Van de Walle. First-principles calculations for point defects in solids. *Reviews of modern physics*, 86(1):253–305, 2014.
- [16] DM Hofmann, D Pfisterer, J Sann, BK Meyer, R Tena-Zaera, V Munoz-Sanjose, T Frank, and G Pensl. Properties of the oxygen vacancy in zno. *Applied Physics A*, 88:147–151, 2007.
- [17] Vitaly Gurylev and Tsong Pyng Perng. Defect engineering of zno: Review on oxygen and zinc vacancies. *Journal of the European Ceramic Society*, 41(10):4977–4996, 2021.
- [18] Stéphane Brochen, Carole Granier, Guy Feuillet, and Julien Pernot. Role of deep and shallow donor levels on n-type conductivity of hydrothermal zno. *Applied Physics Letters*, 100(5), 2012.
- [19] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12):126501, 2009.
- [20] AF Kohan, Gerbrand Ceder, Dane Morgan, and Chris G Van de Walle. First-principles study of native point defects in zno. *Physical Review B*, 61(22):15019, 2000.
- [21] David C Look, Cevdet Coşkun, Bruce Claffin, and Gary C Farlow. Electrical and optical properties of defects and impurities in zno. *Physica B: Condensed Matter*, 340:32–38, 2003.
- [22] Dae-Hee Kim, Ga-Won Lee, and Yeong-Cheol Kim. Interaction of zinc interstitial with oxygen vacancy in zinc oxide: An origin of n-type doping. *Solid state communications*, 152(18):1711–1714, 2012.
- [23] Yong-Sung Kim and Chul Hong Park. Rich variety of defects in zno via an attractive interaction between o vacancies and zn interstitials: Origin of n-type doping. *Physical review letters*, 102(8):086403, 2009.
- [24] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Oxygen vacancies in zno. *Applied Physics Letters*, 87(12), 2005.
- [25] Fumiyasu Oba, Minseok Choi, Atsushi Togo, and Isao Tanaka. Point defects in zno: an approach from first principles. *Science and Technology of Advanced Materials*, 12(3):034302, 2011.

- [26] Amelia H Peterson and Shayla M Sawyer. Oxygen adsorption and photoconduction models for metal oxide semiconductors: a review. *IEEE Sensors Journal*, 21(15):16409–16427, 2021.
- [27] PA Rodnyi and IV Khodyuk. Optical and luminescence properties of zinc oxide. *Optics and spectroscopy*, 111:776–785, 2011.
- [28] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. New insights into the role of native point defects in zno. *Journal of Crystal Growth*, 287(1):58–65, 2006.
- [29] Filip Tuomisto, V Ranki, K Saarinen, and D C Look. Evidence of the zn vacancy acting as the dominant acceptor in n-type zno. *Physical Review Letters*, 91(20):205502, 2003.
- [30] Ravi Droopad, Zhiyi Yu, Hao Li, Yong Liang, Corey Overgaard, Alex Demkov, Xiaodong Zhang, Karen Moore, Kurt Eisenbeiser, Mike Hu, et al. Development of integrated heterostructures on silicon by mbe. *Journal of crystal growth*, 251(1-4):638–644, 2003.
- [31] Federico Gallino, Gianfranco Pacchioni, and Cristiana Di Valentin. Transition levels of defect centers in zno by hybrid functionals and localized basis set approach. *The Journal of chemical physics*, 133(14), 2010.
- [32] Hans-Ulrich Krebs, Martin Weisheit, Jörg Faupel, Erik Süske, Thorsten Scharf, Christian Fuhse, Michael Störmer, Kai Sturm, Michael Seibt, Harald Kijewski, et al. Pulsed laser deposition (pld)—a versatile thin film technique. *Advances in solid state physics*, pages 505–518, 2003.
- [33] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Native point defects in zno. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 76(16):165202, 2007.
- [34] Matthew D McCluskey and SJ Jokela. Defects in zno. *Journal of Applied Physics*, 106(7), 2009.
- [35] R Vidya, P Ravindran, H Fjellvåg, BG Svensson, E Monakhov, M Ganchenkova, and Risto M Nieminen. Energetics of intrinsic defects and their complexes in zno investigated by density functional calculations. *Physical Review B—Condensed Matter and Materials Physics*, 83(4):045206, 2011.
- [36] Anshuman Sahai and Navendu Goswami. Structural and optical investigations of oxygen defects in zinc oxide nanoparticles. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1665. AIP Publishing, 2015.
- [37] A Nakrela, N Benramdane, A Bouzidi, Z Kebbab, M Medles, and C Mathieu. Site location of al-dopant in zno lattice by exploiting the structural and optical characterisation of zno: Al thin films. *Results in Physics*, 6:133–138, 2016.

- [38] Zhixiang Liu and Ping Yang. Optoelectronic performances on different structures of al-doped zno. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(12):5615–5626, 2018.
- [39] Antônio Claret Soares Sabioni. About the oxygen diffusion mechanism in zno. *Solid state ionics*, 170(1-2):145–148, 2004.
- [40] Alexandre LB Baccaro and Ivano GR Gutz. Fotoeletrocatalise em semicondutores: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. *Química Nova*, 41(3):326–339, 2018.
- [41] Nicolae Barsan and Udo Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of electroceramics*, 7:143–167, 2001.
- [42] David C Look and Bruce Claffin. P-type doping and devices based on zno. *physica status solidi (b)*, 241(3):624–630, 2004.
- [43] SHINICHIRO SAITO, MASARU MIYAYAMA, KUNIHITO KOUMOTO, and HIROAKI YANAGIDA. Gas sensing characteristics of porous zno and pt/zno ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 68(1):40–43, 1985.
- [44] Shoou-Jinn Chang, Ting-Jen Hsueh, I-Cherng Chen, and Bohr-Ran Huang. Highly sensitive zno nanowire co sensors with the adsorption of au nanoparticles. *Nanotechnology*, 19(17):175502, 2008.
- [45] DB Medved. Photoconductivity and chemisorption kinetics in sintered zinc oxide semiconductor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 20(3-4):255–267, 1961.
- [46] Angelo Machado and Lucia Machado Haertel. *Neuroanatomia funcional*. Atheneu, 2013.
- [47] William Aspray. *John von Neumann and the origins of modern computing*. Mit Press, 1990.
- [48] Wen Huang, Xuwen Xia, Chen Zhu, Parker Steichen, Weidong Quan, Weiwei Mao, Jianping Yang, Liang Chu, and Xing’ao Li. Memristive artificial synapses for neuromorphic computing. *Nano-Micro Letters*, 13:1–28, 2021.
- [49] David E Rumelhart, Geoffrey E Hinton, and Ronald J Williams. Learning representations by back-propagating errors. *nature*, 323(6088):533–536, 1986.
- [50] S Agatonovic-Kustrin and Rosemary Beresford. Basic concepts of artificial neural network (ann) modeling and its application in pharmaceutical research. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis*, 22(5):717–727, 2000.
- [51] Yves Chauvin and David E Rumelhart. *Backpropagation: theory, architectures, and applications*. Psychology press, 2013.

- [52] Emerson M Giroto and Ivair A Santos. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuálas corretamente. *Química Nova*, 25:639–647, 2002.
- [53] J Daniel Prades, F Hernandez-Ramirez, R Jimenez-Diaz, M Manzanares, T Andreu, A Ciera, Alberto Romano-Rodriguez, and JR Morante. The effects of electron–hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires. *Nanotechnology*, 19(46):465501, 2008.
- [54] Donald A Melnick. Zinc oxide photoconduction, an oxygen adsorption process. *The Journal of Chemical Physics*, 26(5):1136–1146, 1957.
- [55] RJ Collins and DG Thomas. Photoconduction and surface effects with zinc oxide crystals. *Physical Review*, 112(2):388, 1958.
- [56] LB Cohen. Changes in neuron structure during action potential propagation and synaptic transmission. *Physiological reviews*, 53(2):373–418, 1973.
- [57] Wei Xiao, Linbo Shan, Haitao Zhang, Yujun Fu, Yanfei Zhao, Dongliang Yang, Chaohui Jiao, Guangzhi Sun, Qi Wang, and Deyan He. High photosensitivity light-controlled planar zno artificial synapse for neuromorphic computing. *Nanoscale*, 13(4):2502–2510, 2021.
- [58] Síntese e caracterização do nanocompósito zno–tio₂ e sua aplicação como sensor de umidade.
- [59] M Kunat, St Gil Girol, U Burghaus, and Ch Wöll. The interaction of water with the oxygen-terminated, polar surface of zno. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(51):14350–14356, 2003.
- [60] J McK Nobbs. The effect of water vapour on the photoconductivity of zinc oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 29(3):439–450, 1968.