

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO
PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GÁS**

SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO – 2014

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GÁS

SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY RIBEIRO – UENF
CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ
JANEIRO – 2014

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GÁS

SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ

“Dissertação apresentada ao Programa de Pós Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais do Centro de Ciência e Tecnologia, da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências para obtenção de título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais”.

Aprovado em 28/01/2014

Comissão examinadora:

Prof. Marcelo Gomes da Silva (DSc. Física) - UENF.

Prof. Raul Ernesto López Palacio. (DSc. Eng. Mecânica) – UENF

Prof. Ricardo Antônio Machado Alves (DSc. Eng. e Ciência dos Materiais) - IFF

Prof. Herval Ramos Paes Jr. (DSc. Eng. Metalúrgica e de Materiais) – UENF
(Orientador)

*A essa mulher que com sua luta do dia a dia soube me guiar pelo caminho certo, pelo caminho da luta e da perseverança, de saber que este caminho tinha erros e acertos, que os erros são os que, devem fortalecer-nos a atingir os nossos objetivos. Mais uma vez muito obrigado **Evila Sanchez**, você realmente me mostrou a grandeza da palavraMÃE.*

*A Meu padrasto **Daniel Ibarra**, porque quando eu tinha que decidir que caminho escolher, você sempre esteve ali, não para me dizer que caminho escolher, mas sim para me dizer quais eram as conseqüências.*

*A Minha esposa **Patricia**, por suas inúmeras palavras de apoio e amor sem limite, minha filha **Daniela** "para trás nem para tomar impulso", a meu filho **Jeanpaul** por derrotar a frase "eu não posso" e demonstrar-me que sempre tentas.*

*A minha irmã **Liliana** e cunhado **Sergio** sem vocês a minha presença no Brasil não seria possível e meus sonhos como estudante, tinham seguido no livro dos sonhos.*

Agradecimentos

A Deus, sempre por cima da ciência e de todo conhecimento sempre estará você presente.

A meus irmãos **Lorena, Ferney, Karla, Yudi** e a memória de **Fabian**, por cada palavra de apoio incondicional e por cada oração para que tudo desse certo e não desistisse daquele objetivo que estava ai na frente, mais o qual eu via longe

A meu orientador **Herval Paes Jr**, por ter me dado a oportunidade, que em incontáveis orações pedi a Deus me fosse dada. Não só encontrei um orientador, conselheiro, professor, um grande engenheiro, mas encontrei uma maravilhosa pessoa, um grande amigo, para o qual a pesquisa nunca esteve acima do bem-estar da pessoa. Professor muito obrigado.

A meus colegas do laboratório de SMMA, filmes finos: **Oséas** nunca esquecerei suas palavras “Quem tem amigos, tem tudo”, **Ricardo, Talita, Elisangela, Daniele, João e Carla**. De cada um de vocês ficou em mim, uma parte de seu conhecimento, de sua grande cultura e de sua vida. A ajuda de vocês foi de vital importância para tornar um pouco mais leve o peso da pesquisa.

A meus amigos **Eliete, Fabiano, Matteus, Ewerton** e outros vocês fizeram que eu não fosse um estranho mais dentro de este imenso e maravilhoso mundo da UENF, estiveram ali quando menos eu esperava uma ajuda. Muito obrigado.

Aos professores **Atem, Ana Lucia e Angelus** pela informação transmitida com muito profissionalismo, a palavra professor, guia e orientador é pouco para o grandioso trabalho que vocês desempenham.

Mauricio e a você **Guilherme**, eu nunca esquecerei a suas palavras “cara você esta maluco!” realmente que sim, mais aqui esta o fruto de minha loucura, obrigado por suas palavras de apoio e ensino, os levo em meu coração amigos.

Ao governo de Brasil por impulsionar e permitir que muitas pessoas do mundo adquiram em suas universidades aquele tesouro tão apreciado; o conhecimento.

A CAPES, pelo apoio financeiro.

ÍNDICE GERAL	VI
ÍNDICE DE FIGURAS	VII
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - Óxido de Zinco (ZnO).....	4
2.2 - Aplicações do ZnO.....	8
2.2.1 - Células solares.....	8
2.2.2 - “Display” de cristal líquido	9
2.2.3 - Sensores de gás	10
2.3 - PROPRIEDADES DOS FILMES DE ZnO	13
2.3.1 - Propriedades estruturais	13
2.3.2 - Propriedades morfológicas.....	17
2.3.3 - Propriedades elétricas.....	22
2.4 - Técnicas de deposição de filmes	27
2.4.1 - Deposição química em fase vapor (DQV)	27
2.4.2 - Deposição física a partir da fase vapor (DFV).....	29
2.4.2.1 - Pulverização catódica (Sputtering).....	29
2.4.3 – Deposição utilizando líquidos como fonte (Sol-Gel)	31
2.4.4 - Deposição por Spray-Pirólise	35
CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA.....	41
3.1 - Metodologia.....	41
3.1.1 - Preparação e limpeza dos substratos	42
3.1.2 - Preparação da solução precursora	42
3.1.3 - Deposição dos filmes	43
3.1.3.1 - Parâmetros de deposição	44
3.2 - Caracterização dos Filmes de ZnO:Al.....	45
3.2.1 - Caracterização estrutural	45
3.2.1.1 - Análise do tamanho do cristalito	45

3.2.2 - Caracterização morfológica.....	45
3.2.3 - Caracterização elétrica.....	46
3.2.3.1 - Resistência de folha	48
3.2.3.2 – Determinação da energia de ativação	49
3.2.4 - Caracterização composicional	49
3.2.5 – Geometria do sensor.....	50
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	51
4.1 – Caracterização estrutural	51
4.1.1 – Caracterização estrutural dos filmes de ZnO e ZnO:Al	51
4.1.2 – Análise do tamanho de cristalitos	53
4.2 – Caracterização morfológica.....	54
4.2.1 - Efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de ZnO:Al.....	54
4.2.2 - Efeito do fluxo de deposição na morfologia dos filmes de ZnO:Al	65
4.2.3 – Micrografias em 3D para filmes de ZnO depositados na temperatura de 450 °C em função da concentração de Al.	73
4.3 - Efeito da temperatura de deposição, fluxo de solução e dopagem na espessura dos filmes.	74
4.4 – Caracterização elétrica.....	78
4.4.1 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZnO:Al	78
4.4.2 – Variação da condutividade elétrica em função do fluxo e dopagem dos filmes de ZnO:Al	84
4.4.3 – Resistência de folha	86
4.5 – Caracterização composicional.....	88
4.6 – Ensaio do filme como sensor de gás.....	88
CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES	97
CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES	99
CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.	100

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Pó de Oxido de Zinco.	5
Figura 2.2 - Foto do mineral Zincita.	5
Figura 2.3 - Estrutura cristalina wurtzita na forma hexagonal característica do ZnO.	5
Figura 2.4 – Níveis de energia dos defeitos nativos no ZnO. Onde $Zni..$: zinco intersticial, Vo : vacância de O e VZn : vacância de Zn.	7
Figura 2.5 – Diagrama da célula solar.	8
Figura 2.6 - Diagrama dos processos que acontecem durante a detecção do gás e suas conseqüências nas propriedades para óxidos metálicos policristalinos.	11
Figura 2.7 - Figura esquemática representativa do filme como sensor.	12
Figura 2.8 – Variação da sensibilidade em função do tipo e concentração de dopantes de filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise.	13
Figura 2.9 – Difratoograma de raios X, para filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise em diferentes fluxos de solução precursora.	14
Figura 2.10 – Difratoogramas de raios X para filmes de ZnO obtidos em diferentes temperaturas de deposição.	15
Figura 2.11 - Difratoograma de raios X de filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise em diferentes concentrações de dopagem com Al (0-20% at.).	16
Figura 2.12 - Difratoogramas de raios X para filmes intrínsecos de ZnO (a) e dopados com Al (b) depositados por pulverização catódica em diferentes temperaturas.	17
Figura 2.13 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO intrínsecos obtidos por spray-pirólise ultrassônico (a) x10.000 e (b) x50.000.	18
Figura 2.14 - Micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO intrínsecos (a) e dopados com Al (b) obtidos por spray-pirólise.	18
Figura 2.15 - Micrografias obtidas por MEV para filmes obtidos por Sputtering DC a partir de um alvo de ZnO, (a) $P_{Ar} = 2$ mTorr e (b) $P_{Ar} = 20$ mTorr.	19
Figura 2.16 - Micrografias obtidas por MEV de filmes de óxido de Índio-Estanho (ITO) obtidos por evaporação por feixe de elétrons.	19
Figura 2.17 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise: (a) ZnO intrínseco, (b) ZnO:Al e (c) ZnO:In.	20

Figura 2.18 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO dopados com Al obtidos por spray-pirólise (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, e (e) 10 % at.	21
Figura 2.19 - Micrografias obtidas por MEV (secção transversal) de filmes de ZnO dopados com In e Al, obtidos por spray-pirólise, (a) 1, (b) 2, (c) 7 % at., In/Zn e (d) 3 %at. Al/Zn.	22
Figura 2.20 - Gráfico de $\ln\sigma$ vs $1/T$, para um semiconductor extrínseco do tipo N.	24
Figura 2.21 – Gráfico da resistividade elétrica de pastilhas de ZnO em função da temperatura sob atmosferas de ar (a) e Oxigênio (b).	25
Figura 2.22 - Variação da resistividade elétrica de filmes de ZnO dopados com Al em função da temperatura.	26
Figura 2.23 - Difratoformas raios X de filmes de ZnO obtidos por DQV (a) sobre substrato de Si (111) e (b) de InP (100).	27
Figura 2.24 – Transmitância ótica dos filmes de ZnO obtidos por DQV.	28
Figura 2.25 - Imagem AFM (Microscopia de força atômica) de filme monocristalino de filme de ZnO depositado durante 120 minutos sobre Al(100) / Si(100) pela técnica de DQVMO.	29
Figura 2.26 - Esquema de funcionamento do processo de deposição de filmes por pulverização catódica.	30
Figura 2.27 - Processo de obtenção de filmes por Spin Coating (a) e Dip Coating (b).	31
Figura 2.28 - Difratoformas de raios X para filmes de ZnO:Al depositados pela técnica de sol gel “spin-coating”, relação da intensidade em função da temperatura de tratamento.	32
Figura 2.29 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de ZnO dopados com Al com tratamento térmico nas temperaturas de (a) 500, (b) 550, (c) 600, (d) 650 e (e) 700 °C	33
Figura 2.30 - Gráfico da resistividade elétrica de filmes de ZnO:Al em função da temperatura de tratamento térmico de 500 a 700 °C.	34
Figura 2.31 - Difratoformas de raios X de filmes de ZnO:Al obtidos a diferentes razões molares da solução precursora; com solução ácida (a) e catálise básica (b).	35
Figura 2.32 - Difratoformas de raios X de filmes de ZnO:Al obtidos pela técnica com spray-pirólise depositados com 200, 300 e 500 nm de espessura.	36

Figura 2.33 - Espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO:Al depositados com diferentes espessuras ($T_s = 420 \text{ }^\circ\text{C}$; Fluxo solução precursora=5 ml/min).	37
Figura 2.34 – Difrátogramas de raios X para filmes de ZnO: (a) intrínseco e dopados com Sn (b) e (c) obtidos pela técnica de spray-pirólise.	38
Figura 2.35 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de ZnO intrínseco (a) e dopados com Sn em diferentes concentrações (b-e).	39
Figura 2.36 – Gráfico de resistividade versus temperatura de filmes de ZnO intrínseco (a) e dopados com Sn: (b) 1, (c) 5, (d) 10 e (e)15 %at.	40
Figura 3.1 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de ZnO.	42
Figura 3.2 - Diagrama do sistema de deposição de filmes por spray-pirólise desenvolvido na oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.	43
Figura 3.3 - Gráfico do esquema para medir a resistividade através do método quatro pontas.	46
Figura 3.4 – Circuito de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade dos filmes de ZnO e ZnO:Al.	47
Figura 3.5 – Circuito eletrônico da caixa de medida (a) que contem o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado existente no LAMAV/UENF.	47
Figura 3.6 – Fotografia do sistema utilizado no método das quatro (4) pontas disponível na oficina de filmes do LAMAV.	48
Figura 3.7 – Dimensões características do filme.	49
Figura 3.8 - Sistema para realizar o ensaio do filme como sensor de gás existente na oficina de filmes do LAMAV.	50
Figura 4.1 – Difrátogramas de raios X para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados por spray-pirólise na temperatura de $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 2mL/min.	52
Figura 4.2 – Curvas gaussianas ajustadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes de (a) ZnO, (b) ZnO:Al (1 %at.) e (c) ZnO:Al (2%at.) depositados a $450 \text{ }^\circ\text{C}$ e fluxo de 2 mL/min.	53
Figura 4.3 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ para filmes de ZnO intrínsecos (a) e (a1), ZnO:Al(1 %at.) (b)	

- e (b1) e ZnO:Al(2 %at.) (c) e (c1) depositados por spray-pirólise e fluxo da solução de 1,5 mL/min depositados a 350 e 400 °C respectivamente. 55
- Figura 4.4 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 56
- Figura 4.5 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 57
- Figura 4.6 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise e fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 58
- Figura 4.7 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500°C. 59
- Figura 4.8 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 60
- Figura 4.9 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO:Al (1,5 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 61
- Figura 4.10 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 62
- Figura 4.11 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise

- com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 63
- Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450 e b) 475 °C. 64
- Figura 4.13 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 65
- Figura 4.14 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 66
- Figura 4.15 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 67
- Figura 4.16 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 68
- Figura 4.17 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450 e b) 475 °C. 69
- Figura 4.18 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450 e b) 475 °C. 69
- Figura 4.19 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 70

- Figura 4.20 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 71
- Figura 4.21 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C. 72
- Figura 4.22 – Micrografias em 3D de filmes de ZnO com aumento de x216 obtidas por microscopia confocal aumento de x216 para filmes de ZnO depositados na temperatura de 450 °C e fluxo de 2,0 mL/min para: a) ZnO, b) ZnO:Al (1 %at.) e c) ZnO:Al (2 %at.). 73
- Figura 4.23 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal com aumento de x430 de filme de ZnO depositado na temperatura de 450 °C com fluxo de 2,0 mL/min. 74
- Figura 4.24 - Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de ZnO:Al (1%at.) depositado na temperatura de 450 °C com fluxo de 2,0 mL/min. 75
- Figura 4.25 - Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de ZnO:Al (2 %at.) depositado na temperatura de 450 °C com fluxo de 2,0 mL/min. 75
- Figura 4.26 – Gráfico da variação da espessura dos filmes de ZnO e ZnO:Al (1 e 2 %at.) em função da temperatura de substrato para filmes depositados com fluxo de deposição de 1,5 mL/min. 76
- Figura 4.27 - Gráfico da variação da espessura dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em função da temperatura de substrato para filmes depositados com fluxo de deposição de 2,0 mL/min. 77
- Figura 4.28 – Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO com fluxo de solução precursora de 1,5 mL/min depositados em temperaturas entre 350 e 500 °C. 79
- Figura 4.29 – Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (1 %at.) com fluxo

- de deposição 1,5 mL/min depositados em temperaturas entre 350 e 500 °C. 80
- Figura 4.30 - Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al(2 %at.) com fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min depositados entre 350 e 500 °C. 82
- Figura 4.31 – Gráfico de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO e ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição de 1,5 mL/min e temperatura de deposição de 350, 400, 450, 475 e 500 °C. 83
- Figura 4.32 – Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min depositados na temperatura de 450 °C. 84
- Figura 4.33 - Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição da solução precursora de 1,5 mL/min depositados na temperatura de 450 °C. 85
- Figura 4.34 - Gráfico dos valores de resistência de folha (Rsh) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição (a) 1,5 e (b) 2,0 mL/min nas temperaturas de deposição de 350, 400, 450, 475 e 500 °C. 86
- Figura 4.35 - Gráfico da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo para temperatura de operação de 350 °C e 0,0125 %vol. de etanol. 89
- Figura 4.36 - Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,0125 %vol. de vapor de etanol. 90
- Figura 4.37 - Gráfico da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min., temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. de etanol. 91

- Figura 4.38 - Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. de etanol. 91
- Figura 4.39 - Gráfico da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,0125 %vol. de vapor de etanol. 93
- Figura 4.40 – Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C., e 0,0125 %vol. de etanol. 93
- Figura 4.41 - Gráfico da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min, temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. vapor de etanol. 94
- Figura 4.42 - Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min, temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. de etanol. 95

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 - Propriedades Químicas e Físicas de um cristal de ZnO.	6
Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição empregados na obtenção dos filmes de ZnO/Al por spray-pirólise.	44
Tabela 4.1 – Valores do ângulo 2θ e seu plano correspondente.	53
Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito para filmes de ZnO e ZnO:Al depositados na temperatura de substrato de 450 °C e fluxo da solução de 2mL/min.	54
Tabela 4.3 – Espessura de filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em função da temperatura, fluxo da solução e dopagem.	76
Tabela 4.4 – Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO nas regiões definidas como temperatura alta (TA) e temperatura baixa (TB)	79
Tabela 4.5 - Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO:Al (1 %at.) nas regiões definidas como TA e TB.	81
Tabela 4.6 - Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO:Al (2 %at.) nas regiões definidas como TA e TB.	82
Tabela 4.7 – Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nas regiões definidas como TA e TB, para filmes depositados a 450 °C.	85
Tabela 4.8 - Tabela de valores de resistência de folha (Rsh) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nos fluxos de deposição de 1,5 e 2,0 mL/min.	87
Tabela 4.9 – Tabela de valores de resistividade (ρ) na temperatura ambiente obtidos para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nos fluxos de deposição de 1,5 e 2,0 mL/min.	87
Tabela 4.10 - Porcentagem de resposta de detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.), fluxo de deposição 1,5 mL/min. Na temperatura de deposição de 450 °C para temperatura de operação de 350 °C e porcentagens de etanol de 0,0125 e 0,025 %vol.	92
Tabela 4.11 - Porcentagem de resposta de detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.), fluxo de deposição 2,0 mL/min. Na temperatura de deposição de 450 °C para temperatura de operação de 350 °C e porcentagens de etanol de 0,0125 e 0,025 %vol.	95

Resumo da dissertação apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Engenharia e Ciências dos Materiais

PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSORES DE GÁS

SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ

28 DE JANEIRO DE 2014

Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Junior

A crescente utilização de semicondutores na indústria moderna para a produção de sensores de gás requer a preparação destes materiais com menor custo e elevado desempenho. Neste trabalho foram investigados os efeitos das condições de deposição e dopagem de filmes de óxido de zinco intrínseco (ZnO) e dopados com alumínio (ZnO:Al) em concentrações de até 2 %at. depositados por spray-pirólise sobre suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas, visando sua aplicação como sensor de gás. A análise por difração de raios X (DRX) confirmou que os filmes são policristalinos e possuem a estrutura hexagonal da wurtzita, com crescimento preferencial ao longo do eixo *c*- (002) e tamanho de cristalito variando entre 32 e 42 nm. Os resultados da caracterização morfológica indicam que o fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min e temperatura de substrato entre 450 e 500 °C são as condições mais adequadas para se obter filmes com melhor aderência e uniformidade. As curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura (T) para todos os filmes ZnO:Al podem ser divididas em duas regiões, uma de temperatura alta (TA) para $T > 400$ °C e outra de temperatura baixa (TB) para $T < 350$ °C, cujos valores médios para energia de ativação foram de 0,36 e 0,23 eV, respectivamente. Considerando a resistividade elétrica na temperatura ambiente, medida pelo método das quatro pontas, devem ser destacados os filmes ZnO:Al (1%at.) depositados nas temperaturas de 475 e 500 °C, cujos valores são inferiores a 3,7 ohm.cm. O efeito da dopagem com alumínio nos filmes de ZnO para a detecção da presença de vapor etanol no ar foi observado já que a dopagem reduz o tamanho do cristalito, permitindo assim uma maior adsorção de oxigênio. Esta redução resultou em valores de até 93 % na resposta do filme como sensor de gás.

Abstract of the dissertation presented to CCT-UENF as part of the requirements for obtaining of Master Degree in Engineering and Materials Science

PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZINC OXIDE FILMS FOR THE SENSOR GAS

SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ

JANUARY 28ST, 2014

Advisor: Prof. Herval Ramos Paes Junior.

The growing use of semiconductors in modern industry, as gas sensors, requires the preparation of these materials with lower costs and elevated performance. In this work doping and deposition of intrinsic zinc (ZnO) and aluminum doped (ZnO:Al) in concentrations up to 2%at. deposited by spray pyrolysis conditions were investigated, their structural, morphological and electrical properties, aiming their use as gas sensor applications. X-Ray Diffraction analysis (XRD) has confirmed that all films are polycrystalline and of hexagon Wurtzite type structure, bearing a preferred growth axis along c - (002) plus crystallite size ranging from 32 up to 42 nm. Morphologic characterization results show that 1,5 mL/min precursor solution flow and substrate temperature from 450 and 500 °C are the most adequate conditions to obtain uniform and well adherent films. The electrical conductivity variation curve versus temperature (T) for all ZnO:Al may be divided in two regions, one for $T > 400$ °C named high temperature (HT) and the other, for $T < 350$ °C, named likewise low temperature (LT), with average activation energy of 0,36 and 0,26 eV respectively. Taking into account the electrical resistivity at room temperature, measured using the four-point probe method, it should be pointed to ZnO:Al (1% at.), deposited at 450 and 500 °C, that display values below 3,7 ohm.cm. The aluminum dopage effect over ZnO films, applied to ethanol vapor presence in the air, was observed once the dopage reduces the crystallite size, allowing for an increased oxygen absorption. This reduction resulted in values up to 93% at the film answer.

CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO

Materiais de construção, mobiliários e produtos de consumo são fontes importantes de formaldeídos e outros compostos orgânicos voláteis (COVs) no interior dos lares e postos de trabalho. Esta exposição ao ar interno tem um forte impacto na saúde das pessoas sobre a exposição às substâncias perigosas. Por isso, existe uma preocupação crescente com a importância desses poluentes internos para a saúde e o conforto dos moradores (Yu C. e Crump D., 1997). A presença de COVs no meio ambiente tornou-se uma séria preocupação por causa da evaporação rápida e sua natureza, tóxica ou cancerígena, cuja presença em altas concentrações no ar é prejudicial para os seres humanos. (Lee D. *et. al.*, 2001).

Devido a este risco para o ser humano, a Organização Mundial da Saúde (OMS) classificou os contaminantes internos COVs em três grandes grupos: (i) Compostos Orgânicos Muito Voláteis (COMVs), os quais possuem um ponto de ebulição na faixa de temperaturas sub-zero até 100 °C, (ii) Compostos Orgânicos Voláteis (COVs), ponto de ebulição na faixa de 50 até 260 °C com pressão de vapor $>10^{-2}$ kPa e (iii) Compostos Orgânicos Semi-voláteis (COSVs) com ponto de ebulição na faixa de 240 até 400 °C, com pressão de vapor de 10^{-2} - 10^{-8} kPa (<http://www.who.>)

Alcoóis como o metanol, etanol e propano-2-ol são COVs amplamente utilizados em inúmeras aplicações. O metanol é um solvente orgânico útil e amplamente utilizado na fabricação de corantes, cores, aromas, formaldeído, etc. No entanto, o etanol é altamente tóxico e muitas vezes fatal para o ser humano por sua transformação em ácido fórmico pelo fígado. O etanol é o álcool mais comumente utilizado por pessoas de todo o mundo no dia a dia de sua vida social ao beber bebidas alcoólicas. A detecção do etanol é necessária para o controle de condutores alcoolizados e no monitoramento da fermentação e outros processos na indústria química. Propano-2-ol, embora não tão tóxico como o metanol, é degradado pelo fígado em acetona (Nordmann R. *et al.*, 1973).

Os sintomas por envenenamento com álcool isopropílico incluem vermelhidão, dor de cabeça, tonturas, náuseas, vômitos, etc. A exposição contínua a altas concentrações de propano e propano-2-ol produz dilatação das pupilas com ausência de reflexos a luz, cegueira, irritação das vias respiratórias e pele, vertigens,

coma e até a morte (Prajapati C.S e Sahay P.P., 2011). Portanto, existe a necessidade de monitorar a presença de COVs alcoóis no ar para segurança e controle ambiental.

Pensando na toxicidade e no risco à vida do ser humano como efeito dos COVs e outros poluentes, se faz necessária a utilização do ZnO como candidato ideal para substituir materiais de custo elevado e tóxicos como o sulfato de Cádmio (CdS), dióxido de Titânio (TiO_2), nitreto de Gálio (GaN), dióxido de Estanho (SnO_2), óxido misto de Índio e Estanho (In_2O_3) em aplicações tais como: células solares, fotocatalise, fonte de laser ultravioleta, óxidos condutores transparentes e especialmente em sensores de gás (Shinde, V.R. e Gujar T.P., 2006).

Os sensores de gás baseados no ZnO são fabricados na forma de pó, grãos, filmes finos e espessos, etc. No entanto, os filmes são especialmente adequados para tais sensores. Uma vez que as propriedades dos óxidos metálicos para detecção do gás estão relacionadas com a superfície do material permitindo que os gases sejam sempre absorvidos e reagem com a sua superfície (Liu X.Q. *et.al.*, 1997).

O presente trabalho tem como objetivo principal investigar os efeitos das condições de deposição, dopagem e processamento térmico de filmes de óxido de zinco depositados por spray-pirólise sobre suas propriedades elétricas (resistividade de folha e variação da condutividade elétrica com a temperatura), estruturais (crescimento preferencial, microestrutura e tamanho de grão), morfológicas e composicionais. Pretende-se adequar as condições de preparação visando sua aplicação em sensores de gases, especificamente etanol.

Pretende-se obter filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Alumínio (Al), densos, policristalinos, aderentes ao substrato e livres de trincas.

A caracterização elétrica permitirá a avaliação da resistividade dos filmes, comparando e avaliando a variação introduzida pela dopagem com Al, bem como pela adsorção de gases.

A caracterização estrutural será baseada na determinação das fases presentes, direções preferenciais dos grãos por utilização técnica de difração de raios x. A caracterização morfológica será feita através de micrografias obtidas por microscopia ótica (MO), eletrônica de varredura (MEV) e confocal a laser (MC).

Serão avaliados filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al, com a utilização da técnica de spray-pirólise, a qual oferece uma vantagem muito importante dentro da indústria dos sensores de gás, ou seja, seu custo. O avanço da ciência e o aperfeiçoamento das técnicas de deposição de filmes e o uso de novos materiais propiciaram uma maior efetividade no monitoramento de gases poluentes que coloquem em risco a vida na terra.

A literatura e a prática nos filmes de ZnO afirmam que é possível obter novos e melhores dispositivos eletrônicos com materiais menos tóxicos. Mas, como o ser humano nunca para na busca da perfeição dos componentes eletrônicos então o homem sempre fica na pesquisa para descobrir novas vantagens, usos e limitações dos sensores de gás feitos de ZnO, com e sem dopagem. Esta aplicação tem como objetivo melhorar a qualidade de vida das pessoas.

A dissertação apresenta no capítulo 2 as principais características, propriedades e aplicações do óxido de zinco tanto na forma mássica como na de filme, bem como a apresentação das principais técnicas de deposição de filmes ressaltando a técnica de spray-pirólise. No capítulo 3 será apresentada a metodologia empregada para a obtenção e preparação dos filmes. No capítulo 4 serão discutidos os resultados das caracterizações e o ensaio do filme como sensor de gás. As conclusões do trabalho serão apresentadas no capítulo 5. No capítulo 6 serão propostas algumas sugestões para continuidade do trabalho.

CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - Óxido de Zinco (ZnO)

O latão pode ser produzido por fundição de uma mistura do mineral de zinco em pó, carvão vegetal e grânulos de cobre, mais um subproduto, o ZnO, foi coletado das paredes e tubos dos fornos de fundição de latão, o qual foi conhecido pelos Romanos como *cadmia fornacis* (acreções de fornos) sendo purificado para uso em pomadas (Frederickson *et al.*, 2005).

Segundo Frederickson e colaboradores 2005 (Frederickson *et al.*, 2005) o ZnO tem sido usado desde, pelo menos, 2000 anos A.C, como um constituinte de pomadas medicinais para o tratamento de furúnculos e carbúnculos. Um pouco mais tarde, o mineral de ZnO foi explorado como fonte de zinco para obtenção de bronze, uma descoberta geralmente atribuída aos romanos (Habashi F. 2001). O uso de ZnO em loções para a pele se mantém até aos dias de hoje na forma de uma suspensão de zinco e óxido de ferro conhecida em muitos países de língua inglesa como “loção de calamina” (Frederickson *et al.*, 2005). O ZnO é um composto inorgânico, geralmente aparece como um pó branco, ver figura 2.1, sendo praticamente insolúvel em água. Está presente na crosta terrestre como o mineral de zincita, ver figura 2.2, no entanto, pode ser produzido sinteticamente.

O cristal de ZnO apresenta três estruturas: (i) hexagonal wurtzita, termodinamicamente mais estável em condições ambientais, ver figura 2.3; (ii) a estrutura cúbica de blenda-zinco e, (iii) a raramente observada rocha de sal cúbica (tipo NaCl). A blenda-zinco é metaestável podendo ser estabilizada unicamente por crescimento epitaxial sobre substratos cúbicos, enquanto que a estrutura de sal de rocha cúbica é geralmente estável apenas sob extrema pressão (~2GPa), (Ozgur *et al.*, 2005.).



Figura 2.1 - Pó de Oxido de Zinco (<http://www.icz.org.br/zinco-produtos.php>).



Figura 2.2 - Foto do mineral Zincita (<http://www.mineral-s.com/zincita.html>).

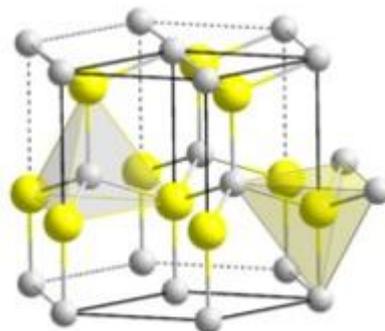


Figura 2.3 - Estrutura cristalina wurtzita na forma hexagonal característica do ZnO (<http://www.ebah.com.br>).

O ZnO tem certas características a serem consideradas: é um óxido anfótero o qual possui um comportamento ambíguo, o que significa que frente a um ácido ele se comporta como um óxido básico e frente a uma base se comporta como óxido ácido. Quando reagem com os ácidos ou as bases fortes produzem sal. Na tabela 2.1 podem-se observar algumas das propriedades físicas e químicas do óxido de zinco.

Tabela 2.1 - Propriedades Químicas e Físicas de um cristal de ZnO (Heiland *et al.*, 1958).

Propriedades	Dados
Estrutura Cristalina	Hexagonal, Wurtzita.
Constante de rede	$a=3,249\text{Å}$ $c=5,204\text{Å}$ $c/a = 1,600$
Distância entre os íons vizinhos de Zn^{2+} e O^{2-}	<ul style="list-style-type: none"> ➤ Na direção c, $d = 1,96\text{ Å}$ ➤ Direção dos vizinhos remanescentes $d = 1,98\text{ Å}$
Peso molecular	Zn=65,38 O=16,00 ZnO=81,38
Densidade	5,62 – 5,78 g/cm ³
Pressão de Vapor	12 Torr a 1500 °C
Ponto de Fusão	1975 °C

A não estequiometria do ZnO pode ser gerada pela presença de impurezas na rede cristalina, defeitos intrínsecos originados pela perda de Oxigênio (O) com a formação de vacâncias de O (V_O), ou pelo movimento ou deslocamento do zinco (Zn_i) para os interstícios da rede cristalina, gerando em seu lugar uma vacância de zinco. Mais não se tem uma conclusão final na literatura acerca de qual destes defeitos é predominante, pois alguns autores consideram o zinco intersticial e outros a vacância de oxigênio (Look, 2001).

São estes defeitos intrínsecos (*vacâncias de oxigênio e zinco intersticial*) os que caracterizam o ZnO como um semiconductor de tipo *n*, devido anomalia da estequiometria. As anormalidades na rede cristalina do ZnO podem ser geradas por defeitos intrínsecos ou extrínsecos. (Souza T. M. 2008). Na figura 2.5 mostra que existe um numero de estados de defeitos doadores e aceitadores permitidos dentro da banda proibida. Os defeitos doadores são $Zn_i^{2+}, Zn_i^+, Zn_i^0, V_o^{2+}, V_o^+, V_o^-$ e os defeitos aceitadores são V_{zn}^{2-}, V_{zn}^- .

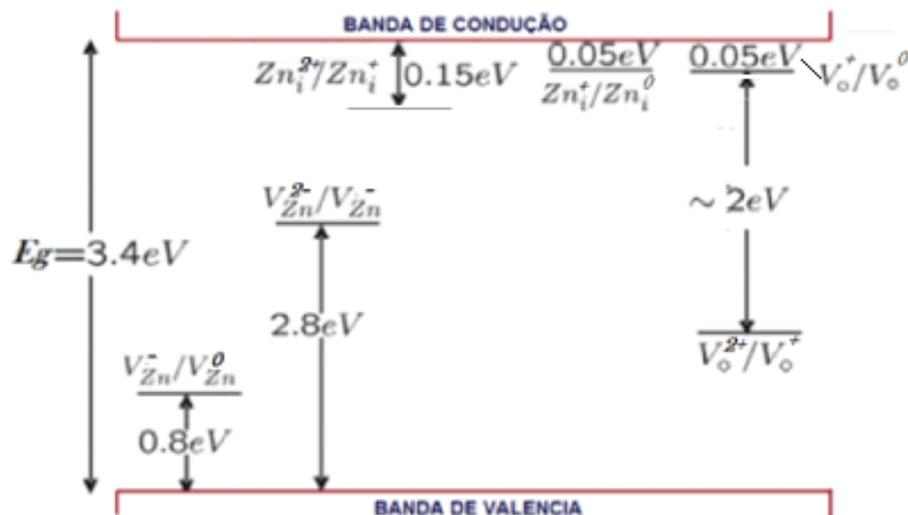


Figura 2.4 – Níveis de energia dos defeitos nativos no ZnO. Onde Zn_i^- : zinco intersticial, V_o^- : vacância de O e V_{zn}^- : vacância de Zn (Kröger, F. A., 1974).

Segundo Ozgür e colaboradores 2005, (Ozgür *et al.*, 2005) a dopagem de tipo *n*, é relativamente fácil quando comparada com a dopagem de tipo *p*. Elementos do grupo III como são Al, Ga e In como elementos substitucionais para o Zn e elementos do grupo VII como Cl e I como elementos substitucionais para O, podem ser utilizados como dopantes tipo *n*. Dopagem com Al, Ga e In tem sido tentada por muitos grupos, com resultados muito bons na qualidade e condutividade em filmes de ZnO tipo *n*.

O ZnO é considerado um semiconductor especial, pois tem propriedades ópticas específicas, elétricas e térmicas que são atraentes para uma variada gama de aplicações. Seu índice de refração elevado (1,95 - 2,10) é útil em aplicações de pigmentação, pode ser um condutor elétrico quando é levemente dopado e

termicamente estável a altas temperaturas (inferiores a 1800 °C) (Moezzi *et al.*, 2012).

2.2 - Aplicações do ZnO

O ZnO é um dos óxidos metálicos que se tornou de grande interesse nos pesquisadores nos últimos anos devido a sua fabricação de dispositivos optoeletrônicos, eletrodos transparentes para células solares, e dispositivos sensores e atuadores (Tiron *et al.*, 2012).

Algumas técnicas tem sido usadas para a produção de filmes de ZnO entre estas: deposição química por vapor (DQV) (Hu J. *et al.*, 1992), Pulverização Catódica (Sputtering) (Takai O. *et al.*, 1998), Sol-Gel (Ohyama M., 1997) e spray-pirólise (Paraguay *et al.*, 2000).

2.2.1 - Células solares

A transformação da “energia solar” em “energia elétrica” acontece através de dois processos: Conversão Termoelétrica e Fotoelétrica. Sendo a conversão fotoelétrica conhecida como efeito fotovoltaico. A operação das células solares está baseada no efeito fotovoltaico que é a conversão direta da luz incidente em eletricidade por um dispositivo semiconductor tipo junção p-n (Avrutin *et al.*, 2011). Na figura 2.5 pode-se observar o diagrama da célula solar de junção tipo p-n.

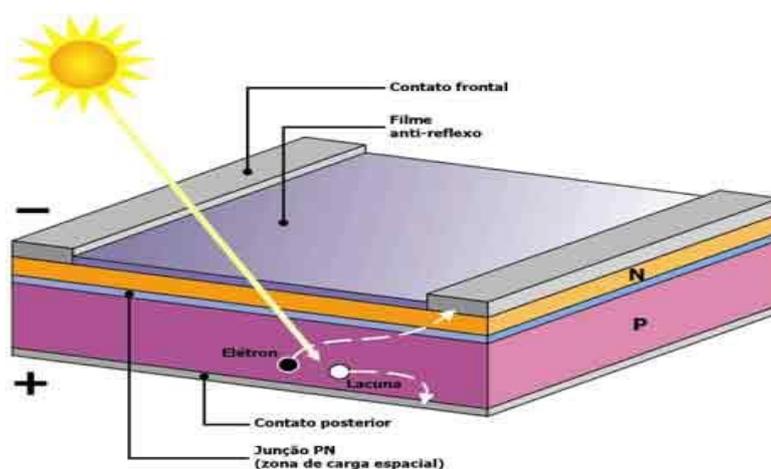


Figura 2.5 – Diagrama da célula solar (<http://www.pucrs.br/cbsolar/energia.php>).

O fenômeno fotovoltaico engloba três fenômenos físicos intimamente ligados e de ocorrência simultânea: absorção da luz pelo material, transferência de energia

dos fótons para as cargas elétricas e geração de corrente elétrica (Niedhardt 2009). Essencialmente fótons com energias maiores que a banda proibida do semicondutor são absorvidos para gerar pares elétrons-lacunas. Os pares elétrons-lacunas gerados dentro da região de depleção da junção p-n (ou dentro de um comprimento de difusão para os portadores minoritários desde o eixo de cada região de depleção) são transportados pelo campo elétrico presente na região de depleção através de uma carga externa que representa o dispositivo que se pretende alimentar (Avrutin *et al.*, 2011).

A eficiência de conversão da luz em potência elétrica, η , nas células solares é dada por $\eta = (I_{cc} \cdot V_{ca} \cdot FF) / P_{incidente}$ onde I_{cc} é a corrente no curto-circuito, V_{ca} é a tensão de circuito aberto FF o fator de preenchimento o qual é definido como a razão entre a potência máxima real gerada pela célula dividida por a potência máxima teórica (Avrutin *et al.*, 2011).

Kang e colaboradores 2011, (Kang *et al.*, 2011) em pesquisa feitas em filmes de ZnO dopados com Al (ZnO:Al) depositados sobre uma camada de óxido misto de índio e estanho (ITO) obtidos pela técnica de d.c sputtering, concluíram que as propriedades elétricas e óticas dos filmes de ZnO dopados com Al (ZnO:Al) são melhoradas simultaneamente empregando óxido misto de índio e estanho (ITO) como camada anterior, porque permite uma diminuição da espessura do filme e por consequência do tempo de deposição. Com estes resultados constatou-se que a bicamada ITO/ZnO:Al é uma excelente candidata para aplicação em células solares de Si amorfo, onde o ZnO:Al também atua como barreira de difusão (Kang *et al.*, 2011).

2.2.2 - “Display” de cristal líquido

Os óxidos condutores transparentes (OCTs) são atualmente utilizados em uma grande variedade de bens de consumo. Grande parte das aplicações está baseada no óxido misto de índio e estanho (ITO). Existe a preocupação de que os recursos de Índio não sejam suficientes para um crescimento no futuro e daí surge à busca por materiais alternativos e econômicos. Os filmes de ZnO que foram dopados com dopantes tipo-n tais como Alumínio (Al), Gálio (Ga) e Índio (In) são candidatos promissores para preencher este requisito. Estes materiais os quais podem ser depositados por pulverização catódica são de especial interesse devido a sua elevada condutividade elétrica e transmitância ótica, alta estabilidade térmica e seu custo relativamente baixo (Moezzi *et al.*, 2012).

ZnO é um bom candidato como óxido condutor transparente na aplicação em dispositivos optoeletrônicos, pois na comparação das propriedades óticas do ZnO intrínseco e dopado com Ga depositados pela técnica pulverização catódica (RF sputtering) encontraram que o tamanho do grão era maior no ZnO intrínseco que no dopado. Ao ter um grão de tamanho maior fazia com que a dispersão da luz diminuísse e melhorasse a transmitância. Os filmes de ZnO intrínsecos apresentam uma transmitância maior que 85% em comprimentos de onda de 300 a 1600 nm, enquanto nos filmes de ZnO dopados com Gálio foi de aproximadamente 80% (Kim *et al.*, 2008).

Filmes de ZnO depositados por magnetron sputtering com RF (radio frequência) sobre vidro, são bons candidatos como eletrodos condutores transparentes em LCDs, já que apresentaram baixa resistência ($3,6 \times 10^{-4} \Omega$) para temperatura de substrato de 100 °C, alta concentração de portadores ($7,8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$) e mobilidade de cerca de $22 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$, baixa densidade de defeitos e alta transmitância (Zhang Z. *et al.*, 2011).

2.2.3 - Sensores de gás

Nos anos 80, (Tomar e Garcia, 1981) relataram que os sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores experimentavam uma alteração em sua condutância elétrica quando gases como monóxido de carbono, alcoóis e hidrocarbonetos estavam presentes em altas temperaturas.

Para Tomar e Garcia (1981), existiam dois modelos que podiam explicar a alteração na condutividade elétrica do óxido semicondutor: (i) a transferência de elétrons desde a molécula do gás adsorvido para o óxido semicondutor e (ii) liberação de elétrons dentro da banda de condução do óxido semicondutor capturados anteriormente pelo oxigênio quimissorvido, o qual reage com o gás adsorvido. Para eles o segundo modelo representava melhor os resultados obtidos.

O processo do sensor de gás quimo-resistivo acontece nas fronteiras dos grãos do óxido policristalino. Este processo em geral inclui processos de redução/oxidação do semicondutor, adsorção das espécies químicas diretamente sobre o semicondutor e/ou adsorção pela reação com os estados associados com o oxigênio previamente absorvido, efeitos catalíticos, transferência eletrônica de elétrons deslocalizados na banda de condução para estados de superfície localizados e vice-versa (Khol D., 1989) e (Capone S. *et al.*, 2003).

Na figura 2.6 podem-se observar as consequências nas propriedades físicas do óxido metálico no processo do sensor de gás.

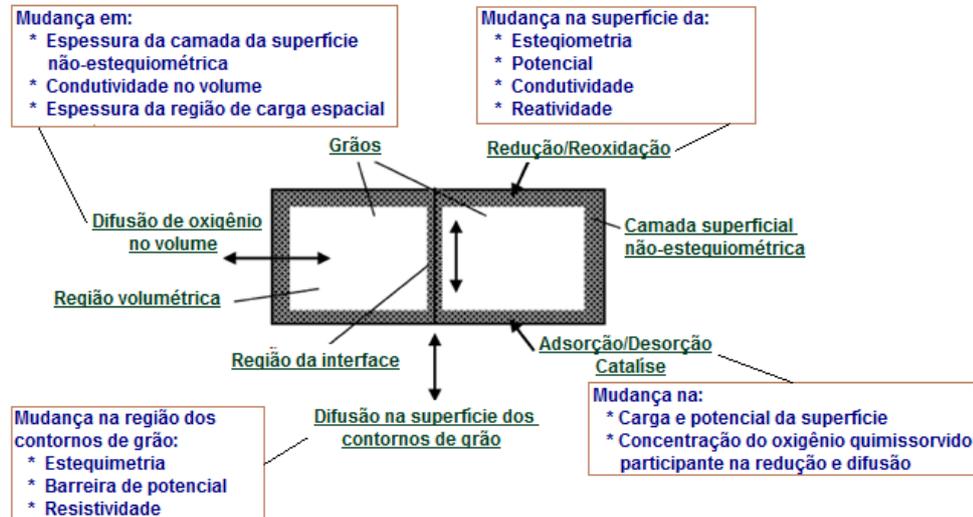


Figura 2.6 - Diagrama dos processos que acontecem durante a detecção do gás e suas consequências nas propriedades para óxidos metálicos policristalinos (Korotcenkov G. 2007).

Os sensores de gás têm sido amplamente utilizados para detectar e controlar uma grande variedade de gases voláteis. Suas aplicações são entre outras; controle da qualidade do meio ambiente, segurança pública e médica, aplicações automotivas e ar condicionado em aeronaves, naves espaciais e casas (Kiriakidis G. *et al.*, 2012).

Para fabricar sensores de gás o material (ZnO) tem sido investigado de muitos modos tais como monocristais, pastilhas sinterizadas, filmes e heterojunções (Sahay P.P., Nath R.K., 2008). Os filmes são os mais adequados para tais sensores, porque as propriedades de detecção de gás estão relacionadas com a superfície do material onde os gases são adsorvidos e as reações acontecem na superfície. Esta reação modifica a concentração de portadores de carga no material dando origem a uma alteração da sua resistência elétrica que é o efeito utilizado para a detecção de gás (Sahay P.P., Nath R.K., 2008).

O sensor consiste tipicamente em um filme de um óxido semiconductor sobre substrato isolante, juntamente com dois eletrodos de metal. Este tipo de detecção foi usado por primeira vez em 1962 para detectar gases no ar, o condutor mais adequado para aquela época era o SnO₂ (Tomar e Garcia, 1981). Na figura 2.7

pode-se observar o filme como sensor de gás liquefeito de petróleo (LPG) (Dhawale *et al.*, 2010).

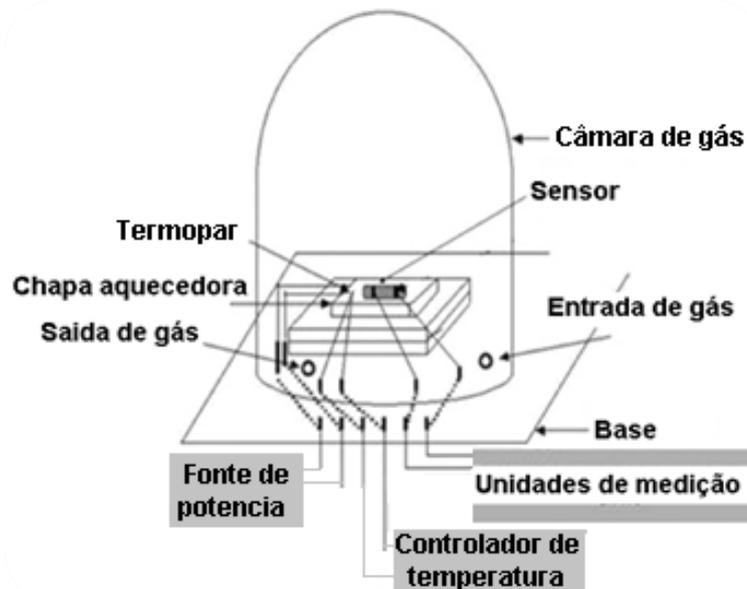


Figura 2.7 - Figura esquemática representativa do filme como sensor (Dhawale *et al.*, 2010).

Para melhorar a detecção de gases, o ZnO é dopado com elementos como Alumínio (Al), Boro(B), Gálio (Ga), Índio (In), Ferro (Fe), Cobre (Cu) e Estanho (Sn) (Paraguay *et al.*, 2000), (Sahay P.P., Nath R.K. 2008). Estes autores conseguiram mudanças razoáveis nas propriedades dos filmes dopados melhorando a sensibilidade do sensor. Paraguay *et al.*, 2000 sugerem que as alterações na condutividade em função da temperatura estão determinadas por três mecanismos básicos: ativação do elétron, adsorção e desorção do Oxigênio. Na figura 2.8 observa-se a variação da sensibilidade em função do dopante para filmes de ZnO obtidos pela técnica de spray-pirólise. Observa-se que para 80 ppm de concentração de vapor de etanol em uma temperatura de 675 K, a melhor concentração de dopante foi a de ZnO:Sn (4%at.) com um valor de sensibilidade de aproximadamente 190. Por outro lado, a concentração de dopante com menor sensibilidade foi a de ZnO:Cu 3,6%at. com um valor de sensibilidade de 30 (Paraguay *et al.*, 2000). A sensibilidade do sensor é definida pela razão entre a condutividade em presença do vapor de etanol (G) e a condutividade no ar (G_0).

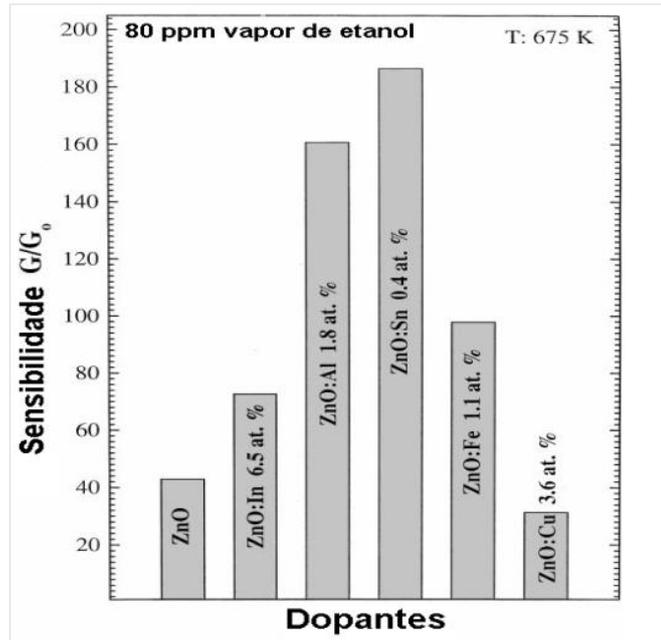


Figura 2.8 – Variação da sensibilidade em função do tipo e concentração de dopantes de filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise (Paraguay *et al.*, 2000).

De acordo com as pesquisas realizadas sobre filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al pode-se concluir: a importância das condições de deposição independentemente da técnica utilizada (temperatura de substrato, concentração do dopante, taxa de deposição etc.). Estes parâmetros interferem nas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes em especial se estes são destinados à aplicação em sensores de gás.

2.3 - PROPRIEDADES DOS FILMES DE ZnO

2.3.1 - Propriedades estruturais

Paraguay e colaboradores 1999 (Paraguay *et al.*, 1999) e Vimalkumar T.V. e colaboradores (Vimalkumar T.V. *et al.*, 2010) ao realizarem a análise estrutural mediante difração de raios X, encontraram que os filmes de ZnO, são de estrutura wurtzita hexagonal policristalina e que apresentam um pico mais intenso na direção (002). Também foi observada a presença de picos menos acentuados nas direções (100), (101) (102). Vimalkumar T.V., e colaboradores (Vimalkumar T.V. *et al.*, 2010) também relataram, como a porcentagem de dopagem com Al altera a intensidade do pico (002), quando ao incrementar a quantidade de dopagem a intensidade do pico

(002) aumentava enquanto que a intensidade do pico (101) diminuía. As figuras 2.9 e 10 mostram que a variação das condições de deposição (fluxo da solução e temperatura) influenciou a estrutura do filme.

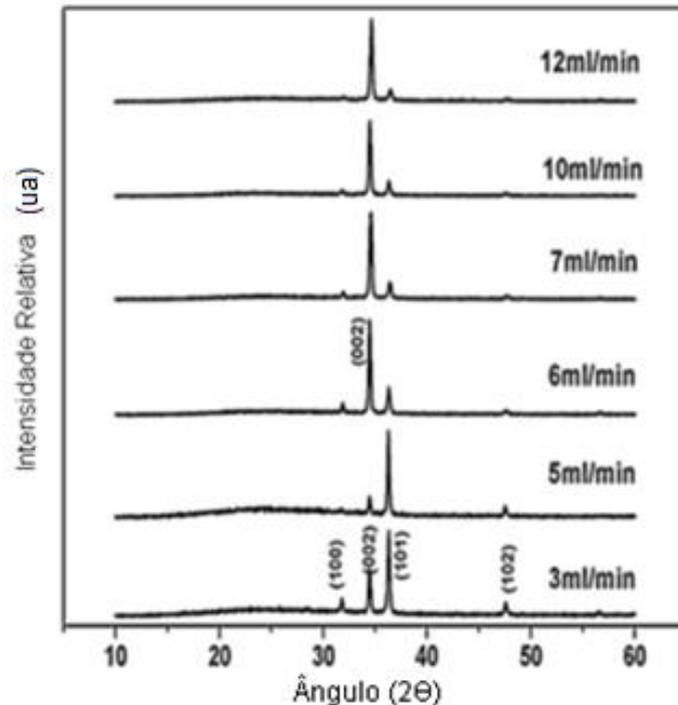


Figura 2.9 – Difractogramas de raios X, para filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise em diferentes fluxos de solução precursora (Vimalkumar T.V. *et al.*, 2010).

Na figura 2.10 observa-se a influência da temperatura do substrato na deposição de filmes obtidos por spray-pirólise onde nas temperaturas na faixa de 210-300 °C observa-se um pico na direção (101) e um pequeno pico na direção (002) característico da estrutura wurtzita. Quando houve um incremento na temperatura para 320-420 °C o pico predominante é na direção (002) com um pequeno incremento nas direções (100) e (101). Porém na temperatura de 440 °C os picos diminuíram sua intensidade. Uma vez mais se confirma a influência dos parâmetros de deposição nas propriedades do filme (Paraguay F *et al.*, 1999).

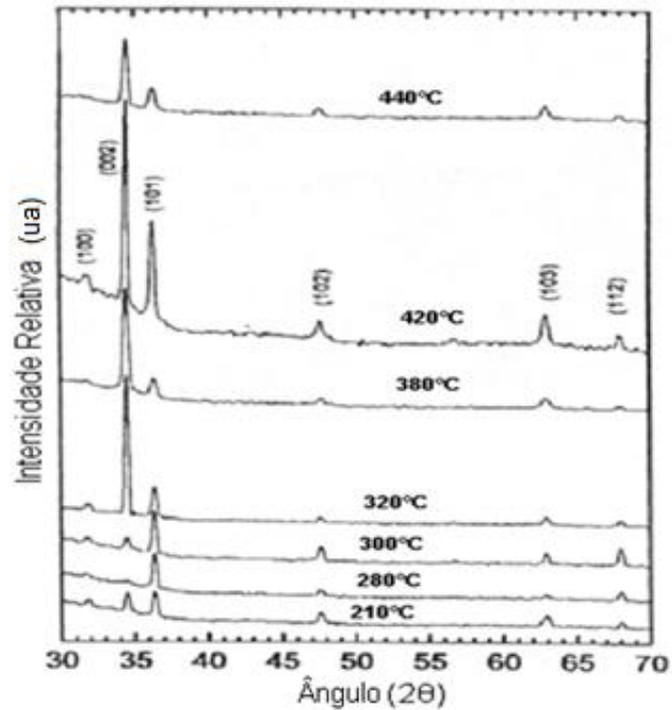


Figura 2.10 – Difractogramas de raios X para filmes de ZnO obtidos em diferentes temperaturas de deposição (Paraguay F., *et al.*, 1999).

Na figura 2.11 observa-se como a concentração de dopante nos filmes também influencia na orientação dos filmes. Nesta figura observa-se como a concentração de dopagem com Al (0-20 %at.), afeta a intensidade no pico da direção (002). Também foi observada uma pequena alteração na textura do filme (Bacaksiz *et al.*, 2010).

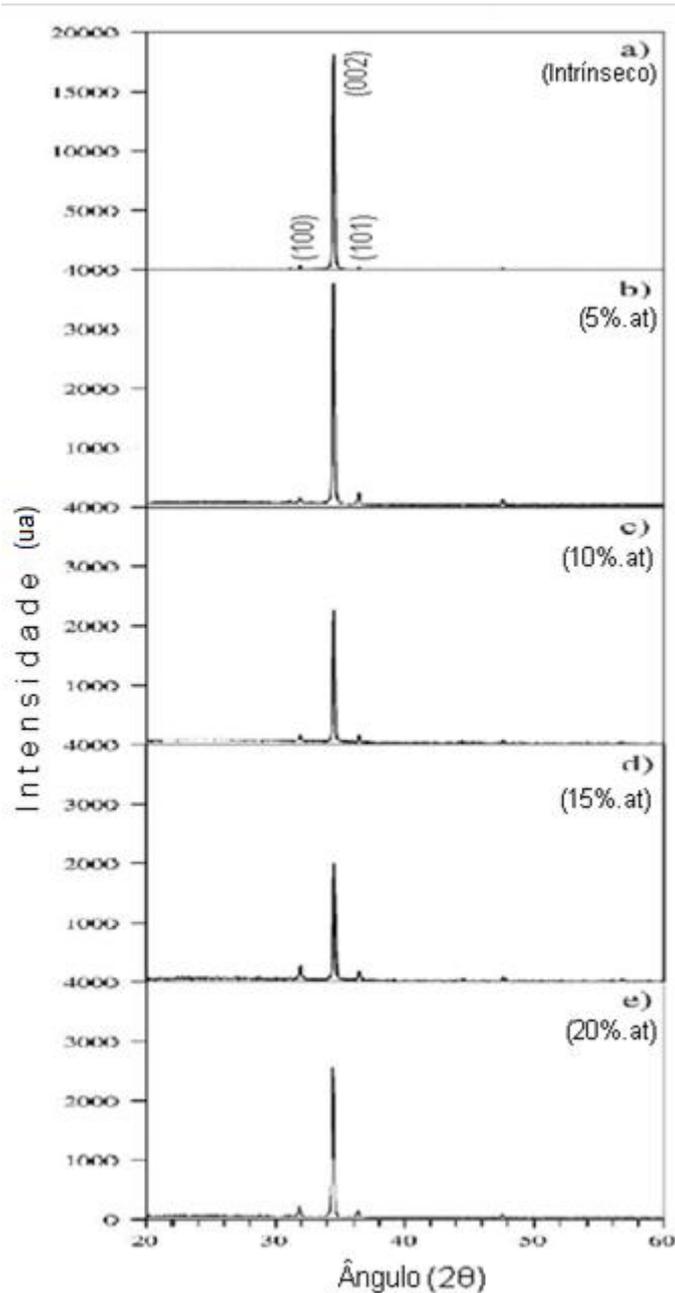


Figura 2.11 - Difratomogramas de raios X de filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise em diferentes concentrações de dopagem com Al (0-20% at.) (Bacaksiz *et al.*, 2010).

Para ratificar que as condições de deposição influenciam nas propriedades dos filmes independentemente da técnica de deposição utilizada, ver figura 2.12, em pesquisas de filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al em diferentes temperaturas e pressões obtidos por deposição na técnica de pulverização catódica (sputtering) sobre substratos de vidro, foi encontrado que a intensidade do pico na direção (002) aumenta até uma temperatura de 200 °C e se esta temperatura continua crescendo a intensidade do pico na direção (002) (Li X.Y *et al.*, 2010).

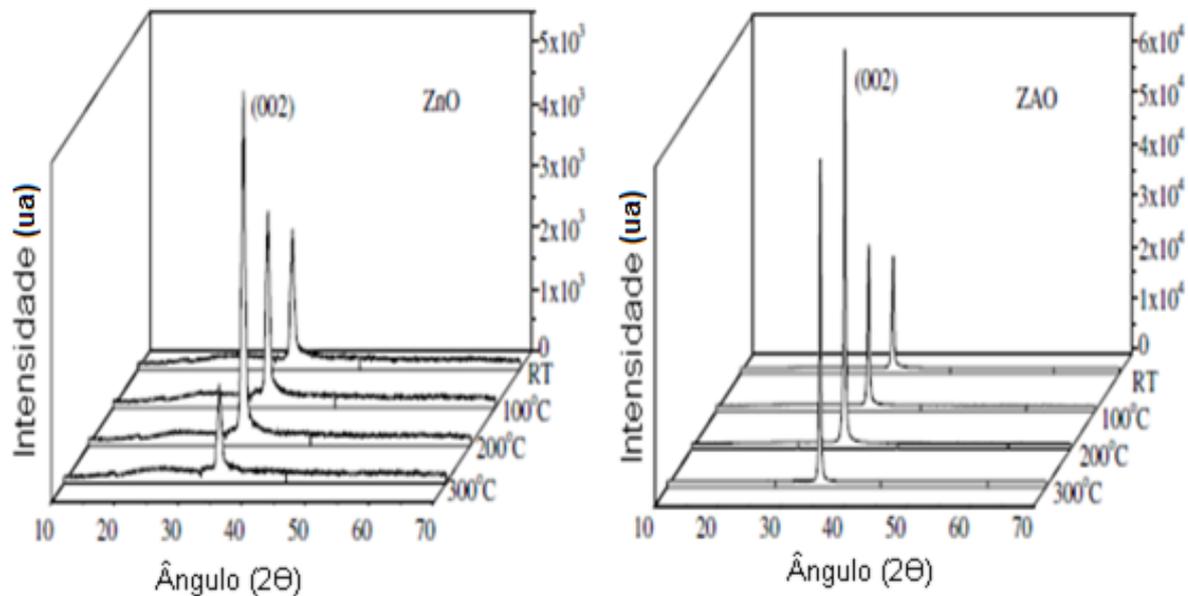


Figura 2.12 - Difratoogramas de raios X para filmes intrínsecos de ZnO (a) e dopados com Al (b) depositados por pulverização catódica em diferentes temperaturas (LI X-Y *et al.*, 2010).

2.3.2 - Propriedades morfológicas

Na técnica de deposição por spray-pirólise ultrassônico Ergin B. e colaboradores (2009) (Ergin B. *et al.*, 2009), ver figura 2.13, relataram que os filmes obtidos apresentavam regiões com diferentes tamanhos e colorações em sua superfície e sua distribuição era quase uniforme. Os filmes tinham uma morfologia suave e de partículas relativamente pequenas as quais estão bem ligadas umas a outras. A adesão do filme ao substrato é forte e tem partículas estreitamente delimitadas. Esta propriedade na superfície tem um efeito forte na adsorbância uma característica importante nas células solares.

El Hichou A. e colaboradores (2004) (El Hichou A *et al.*, 2004) relataram que os filmes de ZnO dopados com Al e obtidos por spray-pirólise, apresentavam modificações na morfologia da sua superfície. Na figura 2.14 a imagem (a) mostra a microestrutura do ZnO intrínseco onde se observam grãos com uma aparente forma hexagonal e um tamanho aproximado de 200 nm. Na imagem (b) tem-se o ZnO dopado com Al, onde observa-se variação na forma e diminuição do tamanho do grão para 150 nm.

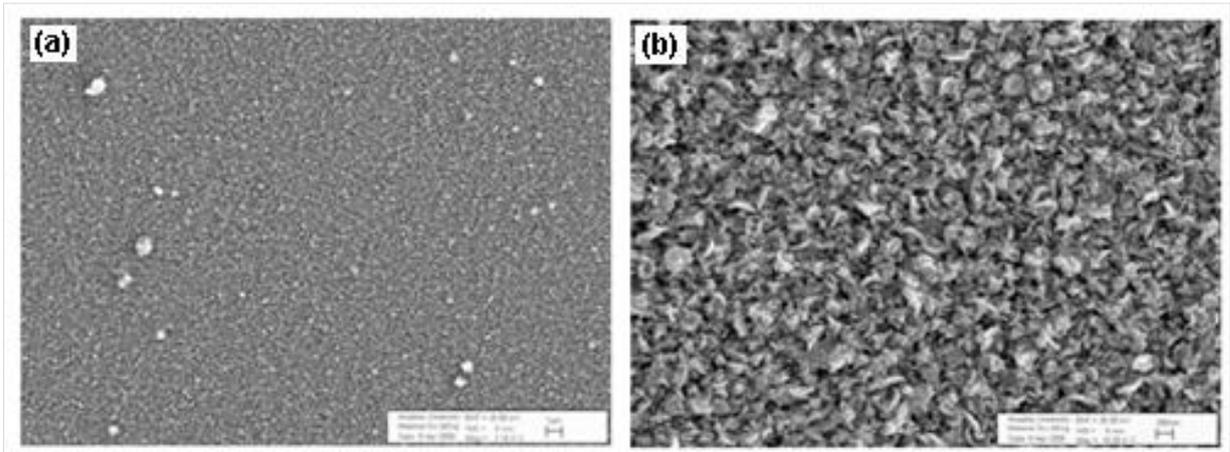


Figura 2.13 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO intrínsecos obtidos por spray-pirólise ultrassônica (a) x10.000 e (b) x50.000 (Ergin B *et al.*, 2009).

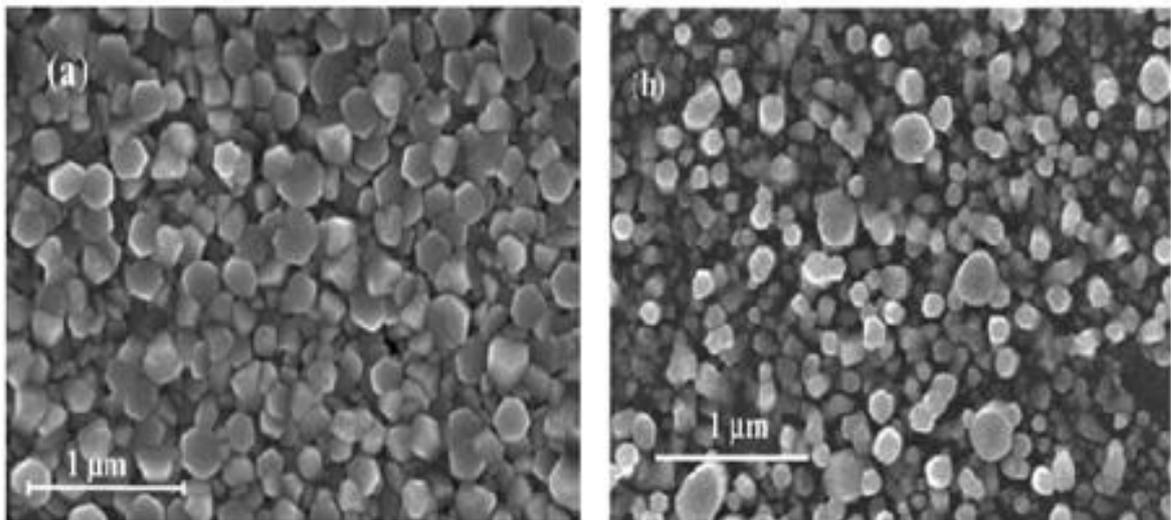


Figura 2.14 - Micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO intrínsecos (a) e dopados com Al (b) obtidos por spray-pirólise (El Hichou A. *et al.*, 2004).

Já na deposição de filmes com a técnica de deposição por pulverização catódica, ver figura 2.15, a partir de um alvo de ZnO com alimentação dc, Gao W. e Li Z., (2004) relataram que a morfologia da superfície dos filmes com uma baixa pressão de trabalho Argônio (Ar) (2.0 mTorr) não era uniforme. Os filmes mostravam regiões de óxido de zinco entre as áreas menores. Na medida em que a pressão aumentava as regiões de óxido diminuíam e o tamanho dos aglomerados aumentava. Ao aumentar a pressão de trabalho a 10 mTorr, a superfície tornou-se plana desaparecendo as regiões de óxido de zinco. Se essa pressão (P_{Ar}) fosse aumentada ainda mais o tamanho do grão mudava levemente, mais esta mudança

ajudava para que a borda do grão fosse menos acentuada fazendo a superfície mais uniforme.

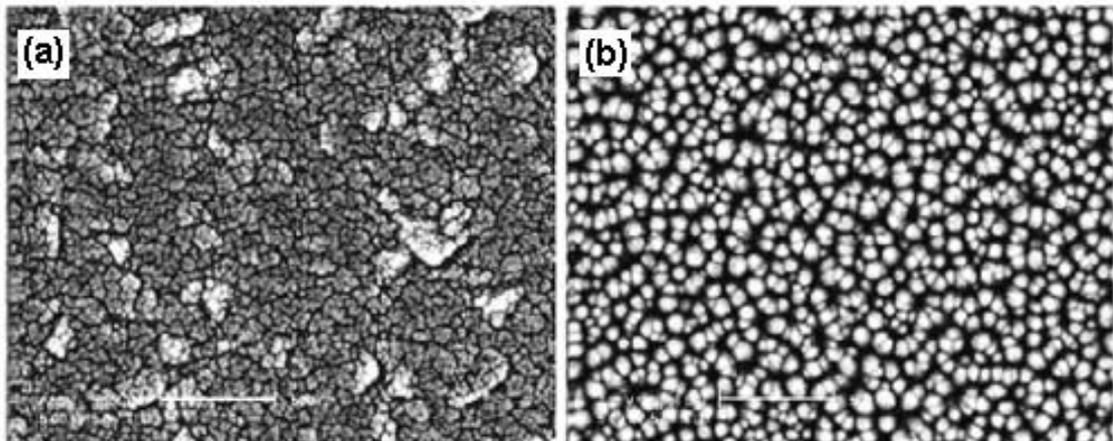


Figura 2.15 - Micrografias obtidas por MEV para filmes obtidos por Sputtering DC a partir de um alvo de ZnO, (a) $P_{Ar} = 2$ mTorr e (b) $P_{Ar} = 20$ mTorr (Gao W. e Li Z. 2004).

Para efeito de comparação são apresentadas as micrografias para filmes de óxido índio e estanho (ITO) que apresentaram superfícies lisas constituídas de nanocristais bem definidos figura 2.16 (a). Na figura 2.16 (b) pode se observar que o filme apresenta mudanças significativas no tamanho do grão, produto da dopagem com o Sn. Senthilkumar V., e colaboradores (2010) (Senthilkumar V. *et al.*, 2010) observaram que a porosidade do filme aumentava em função da diminuição do grão e do aumento da concentração do dopante.

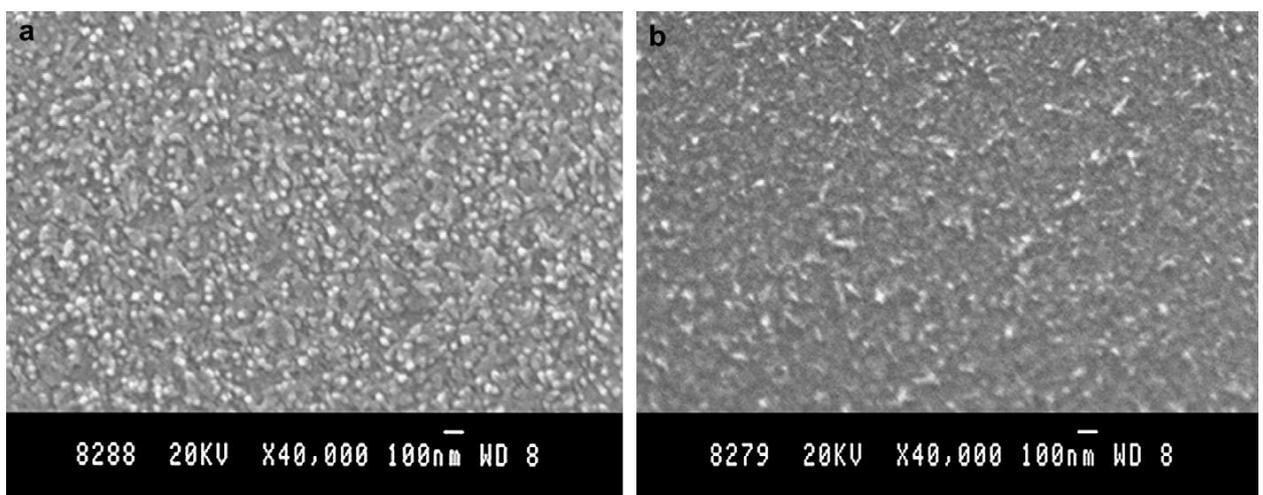


Figura 2.16 - Micrografias obtidas por MEV de filmes de óxido de Índio-Estanho (ITO) obtidos por evaporação por feixe de elétrons (Senthilkumar *et al.*, 2010).

Como foram relatadas por outros autores as condições de deposição têm um papel importante nos resultados finais dos filmes, isto é novamente confirmado

quando Nunes P., e colaboradores (1999) (Nunes P. *et al.*, 1999) relataram de acordo a figura 2.17 que os filmes dopados com Al não revelaram mudanças expressivas em sua estrutura, enquanto que os filmes dopados com Índio (In) apresentavam uma mudança significativa ao apresentar uma superfície mais uniforme. Este resultado indica que dopar com In, tem uma influência mais importante no processo da nucleação dos grãos que com o Al tendo como referência as características do filme intrínseco.

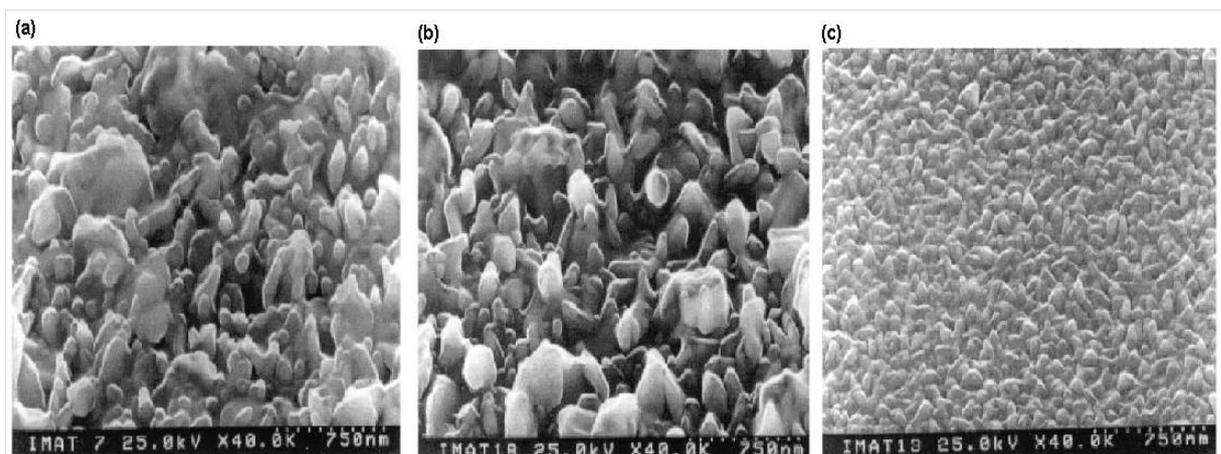


Figura 2.17 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise: (a) ZnO intrínseco, (b) ZnO:Al e (c) ZnO:In (Nunes P *et al.*,1999).

Em pesquisas relacionadas com o comportamento dos filmes com diferentes dopantes ver figura 2.18 (a), pode-se observar o ZnO dopado com Al (1 %at.), com uma estrutura composta de muitos cristalitos de forma quase circular de lados facetados. Já nas outras figuras (b-e) a concentração do dopante (3-10 %at.) alterou totalmente a forma dos cristais observando-se estruturas com grãos medianos e irregulares (Paraguay F. *et al.*, 2000).

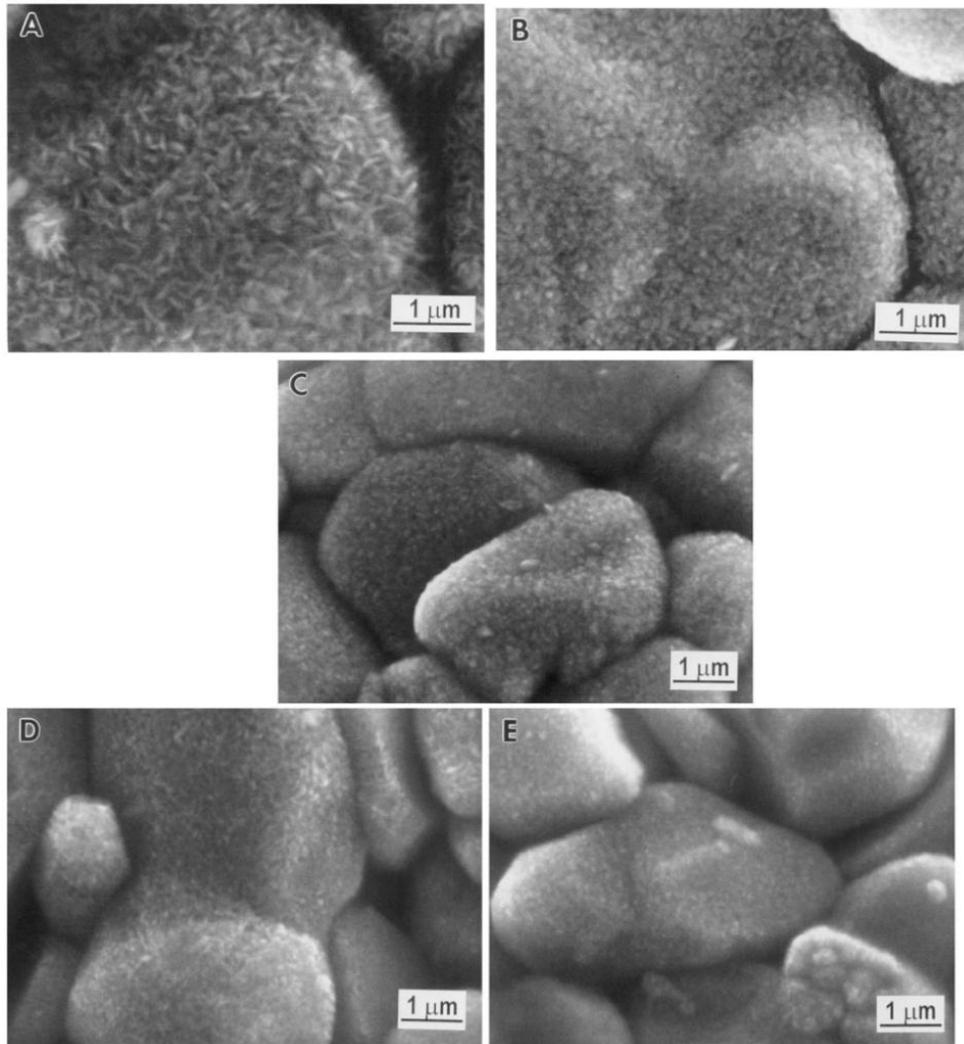


Figura 2.18 – Micrografias obtidas por MEV de filmes de ZnO dopados com Al obtidos por spray-pirólise (a) 1, (b) 2, (c) 3, (d) 4, e (e) 10 % at., (Paraguay F. *et al.*, 2000).

Paraguay e colaboradores (2000) (Paraguay F. *et al.*, 2000) relataram que a morfologia, ver figura 2.19, apresentada pelos filmes obtidos a diferentes concentrações de dopantes com In e Al eram atribuídas ao fato do gás ambiente e pressão atmosférica reduzirem a mobilidade superficial dos reagentes. Isto faz que os núcleos cresçam na direção do fluxo do reagente. Também há uma influência dos átomos dopantes que introduzem novos centros de nucleação.

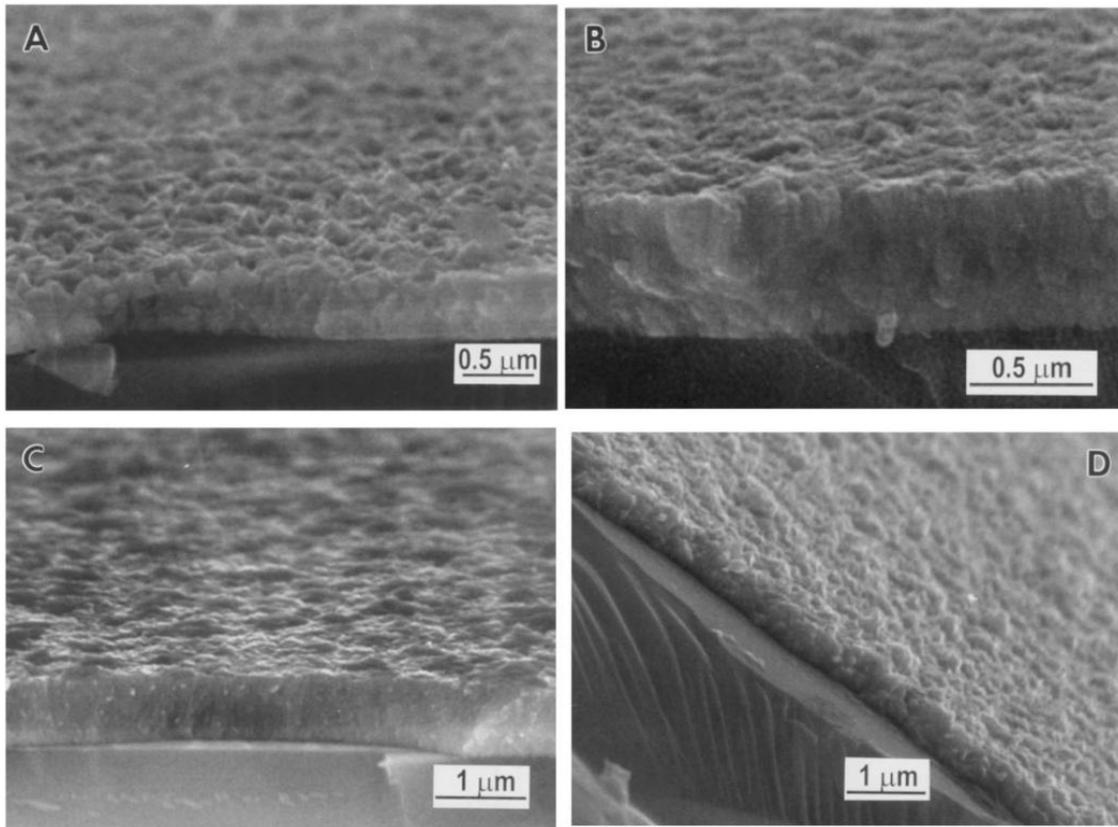


Figura 2.19 - Micrografias obtidas por MEV (secção transversal) de filmes de ZnO dopados com In e Al, obtidos por spray-pirólise, (a) 1, (b) 2, (c) 7 % at., In/Zn e (d) 3 %at. Al/Zn (Paraguay F. *et al.*, 2000).

2.3.3 - Propriedades elétricas

Uma corrente elétrica de densidade J (amps/cm²) é dita que flui quando a concentração de portadores (n /cm³) com carga q move-se com velocidade v (cm/s) passando a cruzar um plano de referência em resposta a um campo elétrico aplicado ϵ (V/cm) (Ohring M., 1991). A magnitude do fluxo corrente é expressa pela relação:

$$J = nqv. \quad (\text{Eq. 2.1})$$

Para muitos materiais, especialmente para campos elétricos pequenos a velocidade do portador é expressa por:

$$v = \mu\epsilon. \quad (\text{Eq. 2.2})$$

Onde μ é conhecida como mobilidade dos portadores, assim:

$$J = nq\mu\varepsilon. \quad (\text{Eq. 2.3})$$

De acordo com a lei de Ohm, a condutividade elétrica (σ) é uma constante de proporcionalidade que mede a facilidade de um material conduzir corrente elétrica quando se aplica uma diferença de potencial.

Pela lei de Ohm ($J = \sigma\varepsilon$) a condutividade σ ou o recíproco da resistividade ρ e obtida por:

$$\sigma = \frac{1}{\rho} = nq\mu \quad (\text{Eq. 2.4})$$

Para semicondutores

$$\sigma = qn\mu_n + qp\mu_p \quad (\text{Eq. 2.5})$$

A banda de valência dos Óxidos Condutores Transparentes (OCTs) é formada principalmente por bandas $2p$ e a banda de condução é composta de uma simples banda metálica s . Ao fazer dopagem substitucional, sejam por doadores catiônicos ou vacâncias aniônicas, altera-se a estrutura da banda eletrônica do material. Ao ter aumento na densidade de doadores induz a estes a migrar juntos com a banda de condução até uma determinada densidade crítica n_c podendo-se estimar pelo critério de Mott (Roth A.P., *et al.*, 1982) assim

$$n_c^{1/3} a_0^* \cong 0.25 \quad (\text{Eq. 2.6})$$

Como já foi exposto, a condutividade elétrica de um material semicondutor varia com temperatura de medida. Quanto maior for esta temperatura maior será a concentração dos elétrons, portanto maior será a condutividade elétrica fora do regime de exaustão (Ribeiro C. 2001). A temperatura do intervalo de exaustão dos doadores para os semicondutores é muito importante, já que é neste intervalo de temperatura onde a condutividade elétrica é praticamente constante (Smith. 1996).

Se a temperatura de medida da condutividade ultrapassa o intervalo de exaustão, observa-se o domínio intrínseco. Como já exposto a alta temperatura ajuda na ativação dos elétrons, para que estes transponham a energia do gap do semicondutor (Smith, 1996). Na figura 2.20 podem-se observar as regiões de domínio de um semicondutor extrínseco do tipo N, em relação ao inverso da temperatura.

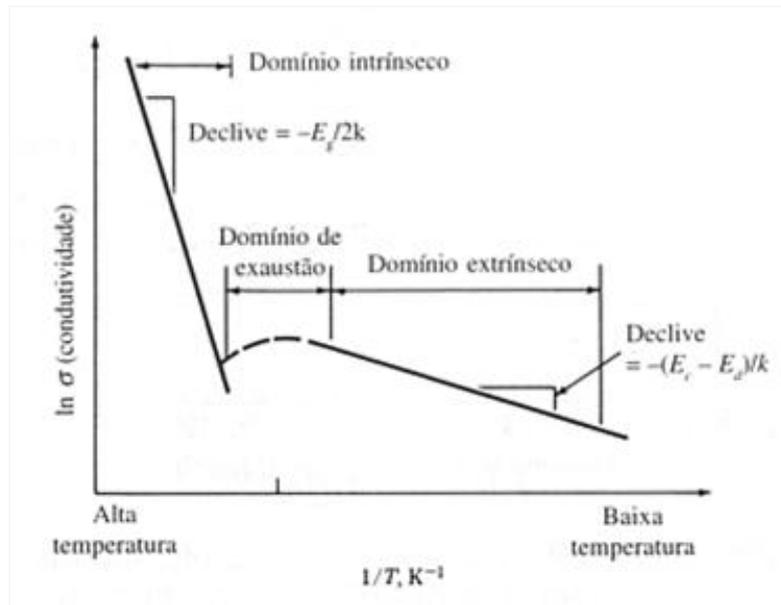


Figura 2.20 - Gráfico de $\ln \sigma$ vs $1/T$, para um semiconductor extrínseco do tipo N (Smith.1996).

Utilizando a equação de Arrhenius pode-se calcular a relação condutividade elétrica versus temperatura. Esta possibilita a determinação da energia de ativação do processo de condução. A equação se expressa como:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT). \quad (\text{Eq. 2.7})$$

Como σ_0 , pode ser dependente da temperatura então a equação

$$\ln \sigma = \ln \sigma_0 - \frac{E_a}{kT} \quad (\text{Eq. 2.8})$$

Onde σ é a condutividade elétrica, σ_0 a condutividade intrínseca do material, E_a a energia de ativação para transporte do elétron para a banda de condução, K a constante de Boltzmann e T a temperatura em graus Kelvin.

É bem conhecido que as propriedades de transporte eletrônico dependem fortemente das características estruturais dos filmes. Por outro lado, o tratamento térmico dos respectivos filmes irá modificar as características estruturais e consequentemente as suas propriedades elétricas (Caillaud F. *et al.*, 1991).

Estudos feitos por Caillaud F. e colaboradores (1991) (Caillaud F., *et al.*, 1991) sobre óxido policristalino de ZnO na forma de pastilhas sinterizadas

mostraram que a resistividade elétrica como função da temperatura é fortemente influenciada pela microestrutura e depende da atmosfera circundante, ver figura 2.21.

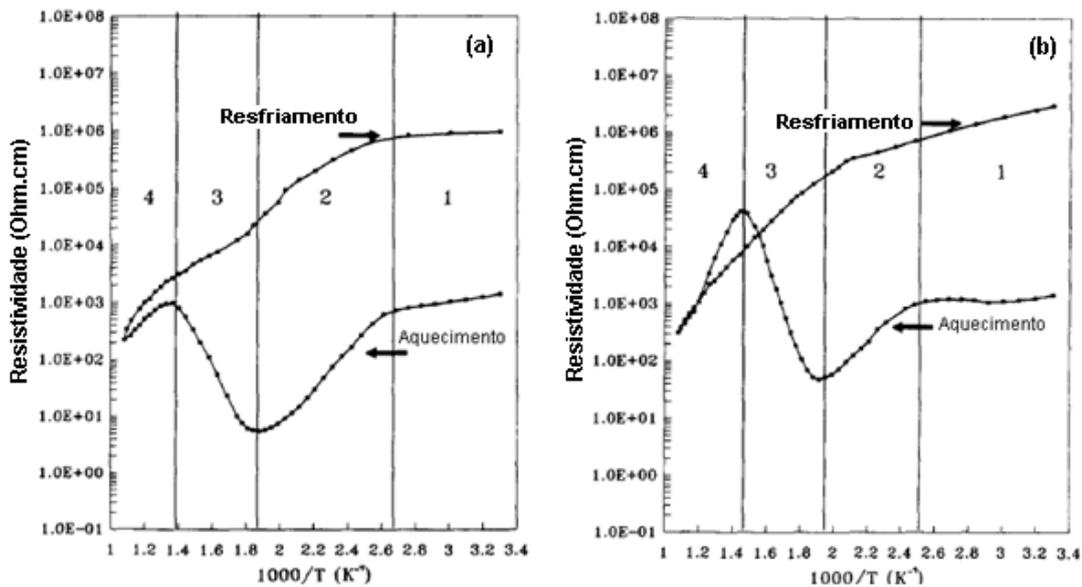


Figura 2.21 – Gráfico da resistividade elétrica de pastilhas de ZnO em função da temperatura sob atmosferas de ar (a) e Oxigênio (b) (Caillaud F. *et al.*, 1991).

Observando-se a figura 2.21 (a) e (b), pode-se dizer que quando houve aquecimento seja no ar atmosférico ou oxigênio, a resistividade diminui gradualmente como resultado do incremento da energia térmica, até um valor mínimo na temperatura de 250 °C no final da zona 2. A partir desta temperatura observou-se um incremento da resistividade para temperaturas entre 250-410 °C para atmosfera com Oxigênio, e 250-440 °C para o ar atmosférico (zona 3). Já na zona 4 observou-se uma redução na resistividade quando a temperatura é elevada acima de 650°C comportamento característico dos semicondutores.

Sahay e colaboradores, 2008 (Sahay *et al.*, 2008) realizaram a caracterização elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al através da análise da variação da resistividade elétrica em função da variação da temperatura, ver figura 2.22. O objetivo principal foi determinar a energia de ativação do processo de condução elétrica e também a resistividade dos filmes.

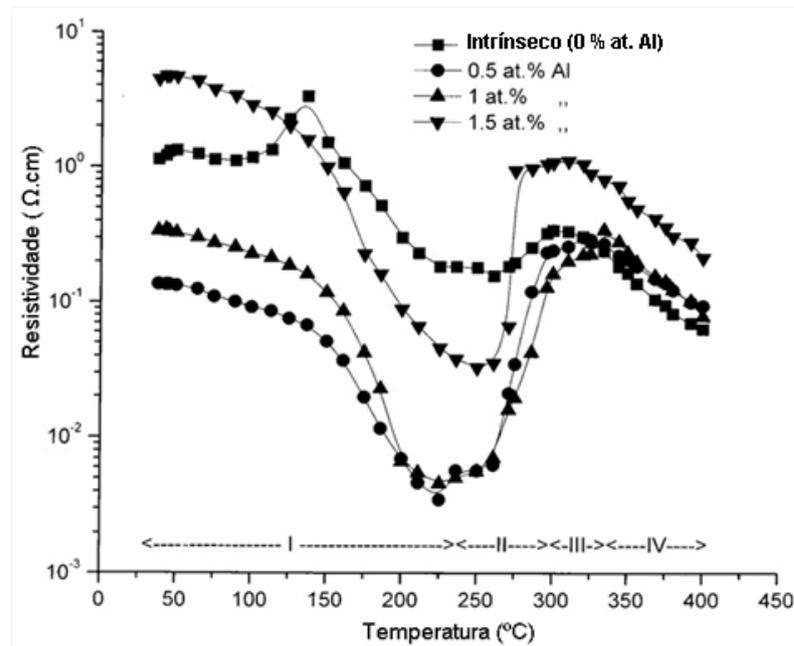


Figura 2.22 - Variação da resistividade elétrica de filmes de ZnO dopados com Al em função da temperatura (Sahay P. e Nath R., 2008).

Como mostrado pela figura 2.22 todos os filmes dopados (ZnO:Al) apresentaram as quatro regiões, na região I os filmes apresentaram uma diminuição da resistividade o qual é atribuído a excitação térmica dos elétrons na banda de condução. O incremento acentuado na resistividade na região II esta relacionado com a dessorção de oxigênio na superfície do filme. Na região III a resistividade não é muito afetada pela mudança de temperatura provavelmente devido ao equilíbrio entre os dois processos competitivos; o processo térmico de excitação dos elétrons e a adsorção de oxigênio. Finalmente, a resistividade na região IV diminui o qual poderia ser devido ao domínio da excitação térmica dos elétrons e dessorção das espécies de oxigênio (Sahay P. e Nath R., 2008).

Como observado na figura 2.22 a resistividade do filme muda com a temperatura encontrando se também que a resistividade apresenta reprodutibilidade no valor depois do esfriamento do filme a temperatura ambiente. Com base na figura 2.22 pode-se dizer que comparando os filmes de ZnO intrínsecos com os dopados (ZnO:Al), que, a diminuição da resistividade dos filmes dopados é devido à substituição dos íons de Zn^{2+} por íons Al^{3+} , os quais introduzem uma grande quantidade de elétrons nos filmes dopados devido a isto é que a condutividade aumenta. (Sahay P. e Nath R., 2008).

2.4 - Técnicas de deposição de filmes

O objetivo principal da deposição de filmes é o controle da transferência de átomos desde a fonte até o substrato onde a formação e crescimento do filme ocorre atômica e molecularmente. Algumas técnicas de deposição de filmes serão discutidas a seguir.

2.4.1 - Deposição química em fase vapor (DQV)

É um processo que envolve reações químicas entre materiais voláteis de um material para se depositar, na forma sólida em um substrato. O processo DQV usa gases ou precursores em estado vapor, o filme é depositado a partir de reações químicas sobre a superfície do substrato. O processo da deposição consiste em introduzir reagentes de interesse e gases inertes em uma câmara de vácuo, os gases se difundem até a superfície do substrato onde ocorre a deposição do filme (Viana C. 2001).

Purica M., e colaboradores (2002) (Purica *et al.*, 2002) os quais depositaram filmes de ZnO pela técnica de DQV, relataram que uma vantagem muito importante da técnica é que as moléculas da solução precursora de baixa energia cinética precipitavam-se de maneira uniforme em toda a superfície do substrato. O processo consistia na decomposição térmica do composto orgânico-metálico (Zn) seguido pela oxidação. Os filmes apresentaram orientação (112) sobre substrato de Si (111) e orientação (002) correspondente a wurtzita sobre InP com boa qualidade ótica, ou seja, transmitância ótica no visível de cerca de 80%, e uma superfície uniforme, ver figuras 2.23 e 2.24.

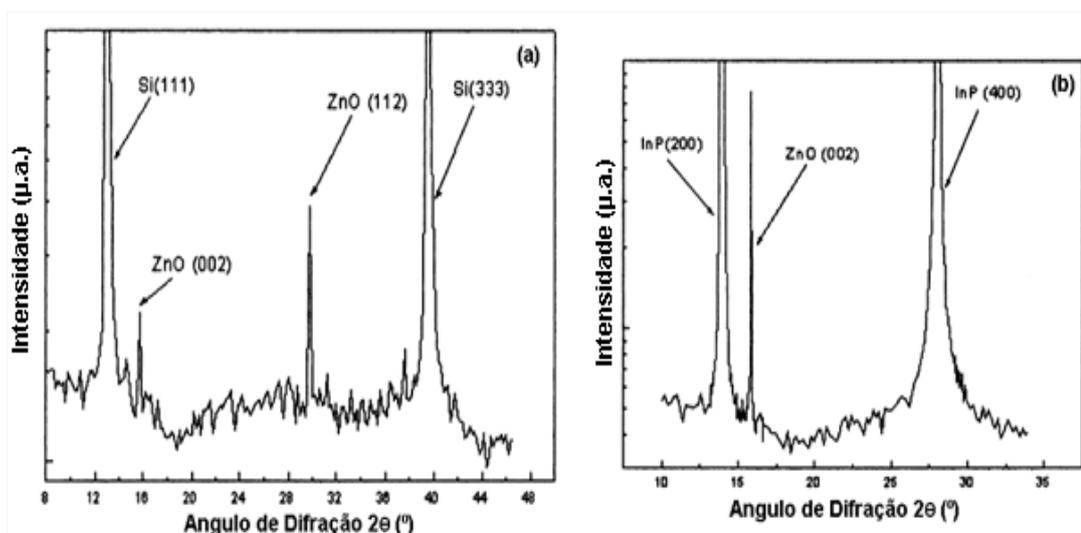


Figura 2.23 - Difratoogramas raios X de filmes de ZnO obtidos por DQV (a) sobre substrato de Si (111) e (b) de InP (100) (Purica *et al.*, 2002).

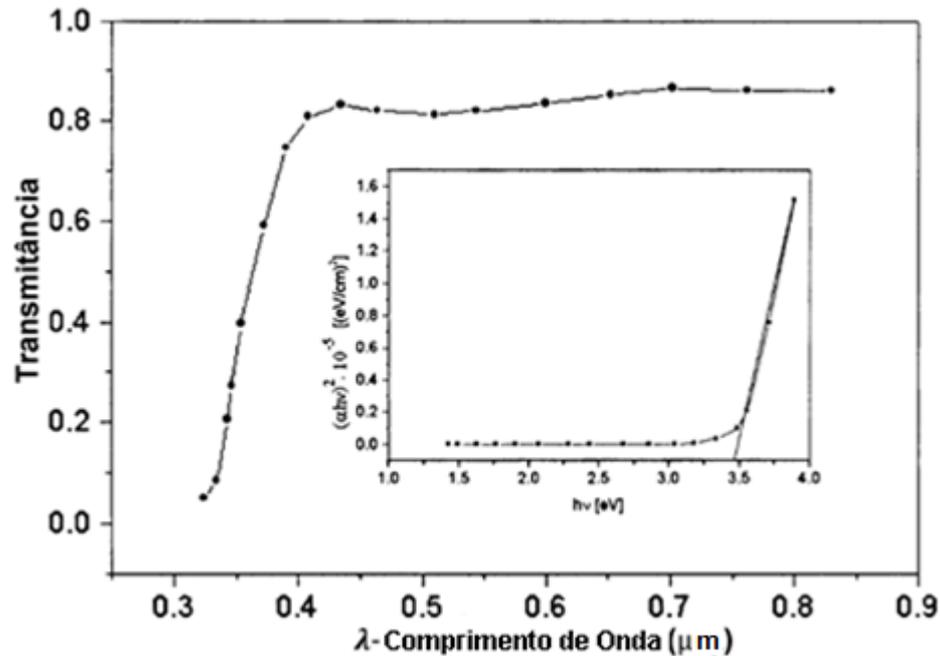


Figura 2.24 – Transmittância óptica dos filmes de ZnO obtidos por DQV (Purica *et al.*, 2002).

A técnica de DQVMO (Deposição Química por Vapor de Metal Orgânico) é uma variação da DQV e uma técnica atrativa para o crescimento de filmes de oxido condutor transparente, devido à possibilidade de depositar em grandes áreas que requerem de um aparato relativamente simples. O método DQVMO também oferece a vantagem da produção de filmes de alta qualidade permitindo facilmente diferentes processos de dopagens *in situ* e produção em grande escala (Fragala M e Malandrino G., 2009).

Para Fragala M e Malandrino G., (2009) os filmes obtidos na técnica de DQVMO sobre substratos amorfos (Al(100 e Si(100) substrato tipicamente utilizado como substrato refletor traseiro), apresentam boa transparência, aderência, uniformidade, alta qualidade e uma adequada rugosidade para permitir a dispersão da luz visando sua aplicação em células solares, ver figura 2.25.

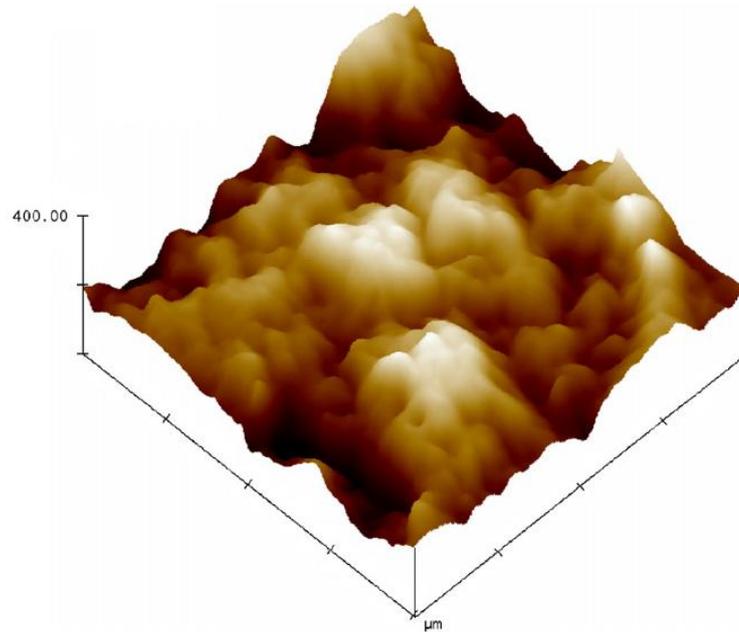


Figura 2.25 - Imagem AFM (Microscopia de força atômica) de filme monocristalino de filme de ZnO depositado durante 120 minutos sobre Al(100) / Si(100) pela técnica de DQVMO (Fragala M. e Malandrino G. 2009).

2.4.2 - Deposição física a partir da fase vapor (DFV)

Os átomos são removidos de uma fonte por meios físicos, temperatura, (evaporação), ou pelo impacto de íons (Sputtering). Uma vez na fase vapor se deslocam até o substrato onde se forma o filme. O processo de deposição usa vácuo.

2.4.2.1 - Pulverização catódica (Sputtering)

Neste método tem-se o desprendimento do material de partida (fonte) seja esta sólida ou líquida, para depositar no substrato, em decorrência do bombardeamento de íons aproveitando a transferência do momento. A técnica utiliza câmara de vácuo e consiste em colocar o alvo e a fonte justapostos na câmara com gás inerte, geralmente argônio (Ar). A faixa de pressão utilizada é de 1 a 100 mTorr, como resultado de uma descarga luminescente são produzidos íons positivos que bombardeiam o alvo, o qual está num potencial negativo. Quando as colisões ocorrem tem-se a ejeção de átomos da fonte os quais passam para a fase vapor e são depositados sobre o substrato como mostrado na figura 2.26.

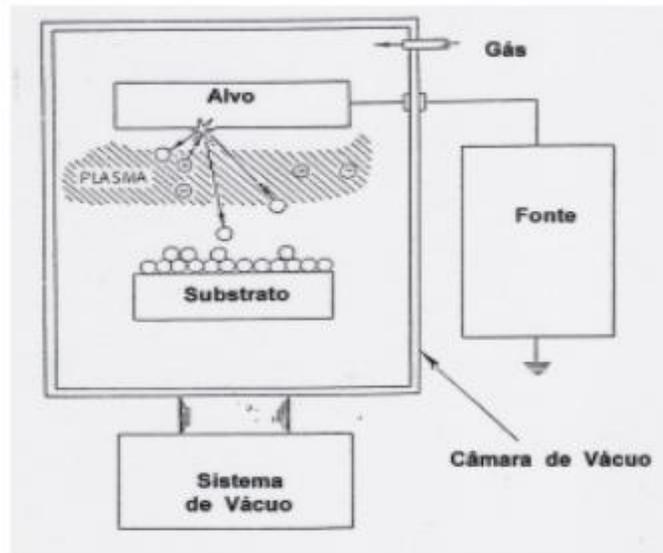


Figura 2.26 - Esquema de funcionamento do processo de deposição de filmes por pulverização catódica (Bunshah, 1982).

Como em toda técnica de deposição tem-se parâmetros a ser considerados. Um dos parâmetros importantes nesta técnica é o “Sputter Yield” que pode ser definido (Ohring M. 1991) como: número de átomos ou moléculas ejetadas da superfície da fonte por íon incidente.

As vantagens da técnica de DFV são:

- Ao ter a possibilidade de operar a pressões de trabalho muito baixas permite a sintetização de materiais de elevada pureza.
- Controle da estrutura do filme, porque o bombardeamento iônico fomenta o crescimento epitaxial e facilita a mobilidade atômica.
- Temperaturas de deposição relativamente baixas.
- Melhoria na aderência do filme no substrato.

Na técnica de sputtering por radiofrequência (RF) na região de baixa pressão (<1,3 Pa) pode-se observar a forte influência do bombardeamento de partículas energéticas sobre o crescimento do filme, o qual muda sua estrutura cristalina, composição química e morfologia superficial e portanto afeta as propriedades optoeletrônicas do filme e a sensibilidade do sensor (Tvarozek V. *et al.*, 2007).

A técnica de sputtering foi utilizada para preparar filmes de ZnO dopados com Al depositados a temperatura ambiente por (Guillen C e Herrero J., 2010), com espessura entre 0,3-1,1 μm . Estes filmes apresentaram uma transmitância no visível de entre 85-90%, “band gap” de energia (E_g) entre 3,56-3,64 eV e resistividade (ρ) entre 1,6 e 2,0 $\text{m}\Omega\text{ cm}$. Quando a espessura do filme aumenta os valores citados anteriormente diminuem. O tamanho médio do grão e a mobilidade aumentam quando a espessura do filme aumenta. Segundo Guillen C e Herrero J. (2010) o pós-tratamento térmico seja no ar ou vácuo é muito útil para a melhoria da qualidade ótica, elétrica e estrutural dos filmes.

Para Guillen C e Herrero J., (2010) quando o aquecimento é realizado em vácuo a resistividade está na faixa de 0,9-1,1 $\text{m}\Omega\text{.cm}$ na temperatura de 250 $^\circ\text{C}$, diminuindo para a faixa de 0,8-0,9 $\text{m}\Omega\text{.cm}$ a 350 $^\circ\text{C}$ e se elevando a 450 $^\circ\text{C}$. Comportamento similar é observado de forma mais acentuada para camadas mais finas.

2.4.3 – Deposição utilizando líquidos como fonte (Sol-Gel)

Quando a solução precursora a depositar está na forma líquido, esta é gotejada e centrifugada sobre o substrato com movimento rotacional (Spin-coating)(a) ou através de imersão do substrato na solução coloidal (Dip-coating)(b) ver figura 2.27.

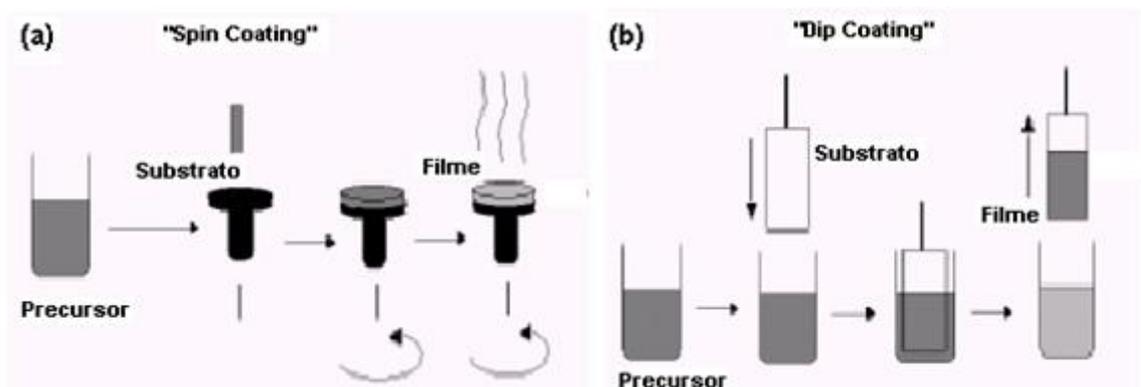


Figura 2.27 - Processo de obtenção de filmes por Spin Coating (a) e Dip Coating (b) (Nassar E. J. *et. al.*, 2003).

Em pesquisa feita sobre filmes ZnO:Al obtidos na técnica de deposição por “spin-coating” sobre substrato de vidro, Kim Y-S e Tai W-P 2007 encontraram que a temperatura de pré-aquecimento e pós-tratamento afetava as propriedades dos filmes. Foi observado que os filmes apresentavam uma orientação preferencial na

direção (002), a qual se fazia mais acentuada devido ao tratamento térmico. Na figura 2.28 pode-se observar como o pico (002) se faz muito acentuado com a elevação da temperatura de tratamento térmico.

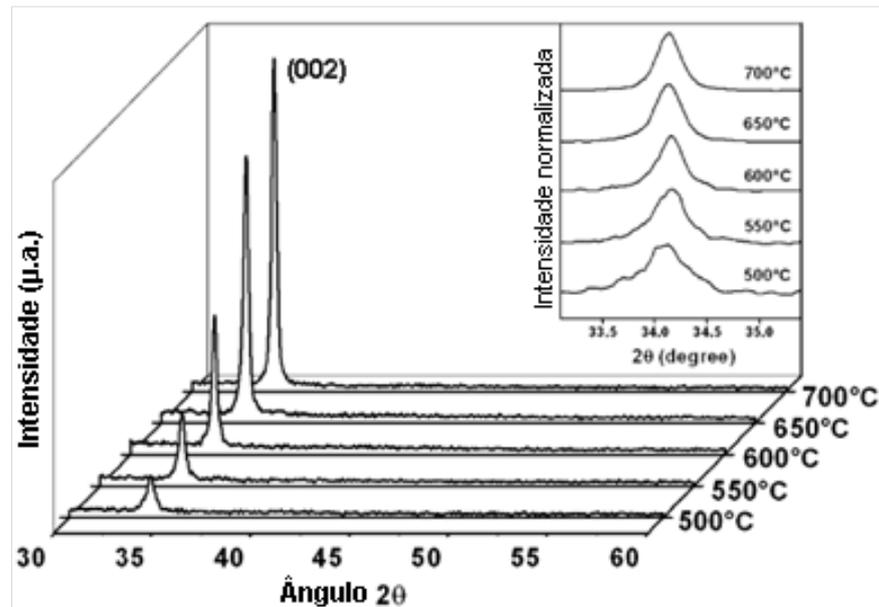


Figura 2.28 - Difratogramas de raios X para filmes de ZnO:Al depositados pela técnica de sol gel “spin-coating”, relação da intensidade em função da temperatura de tratamento (Kim S-Y e Tai P-W. 2007).

Morfologicamente os filmes de ZnO apresentaram um tamanho de cristalito da ordem de nanômetros apresentando uma microestrutura uniforme e densa. Na figura 2.29 observa-se como as diferentes temperaturas de tratamento térmico influenciam a morfologia dos filmes. Em (a), (b) e (c) observam-se filmes com tratamento térmico nas temperaturas de 500, 550 e 600 °C nos quais os grãos não são uniformes, apresentado diferentes formas e tamanhos. Já nos filmes tratados a 650 e 700 °C, (d) e (e) respectivamente, observam-se filmes com maior uniformidade e mais compactos, mas ainda persistem lacunas (Kim S-Y. e Tai P-W. 2007).

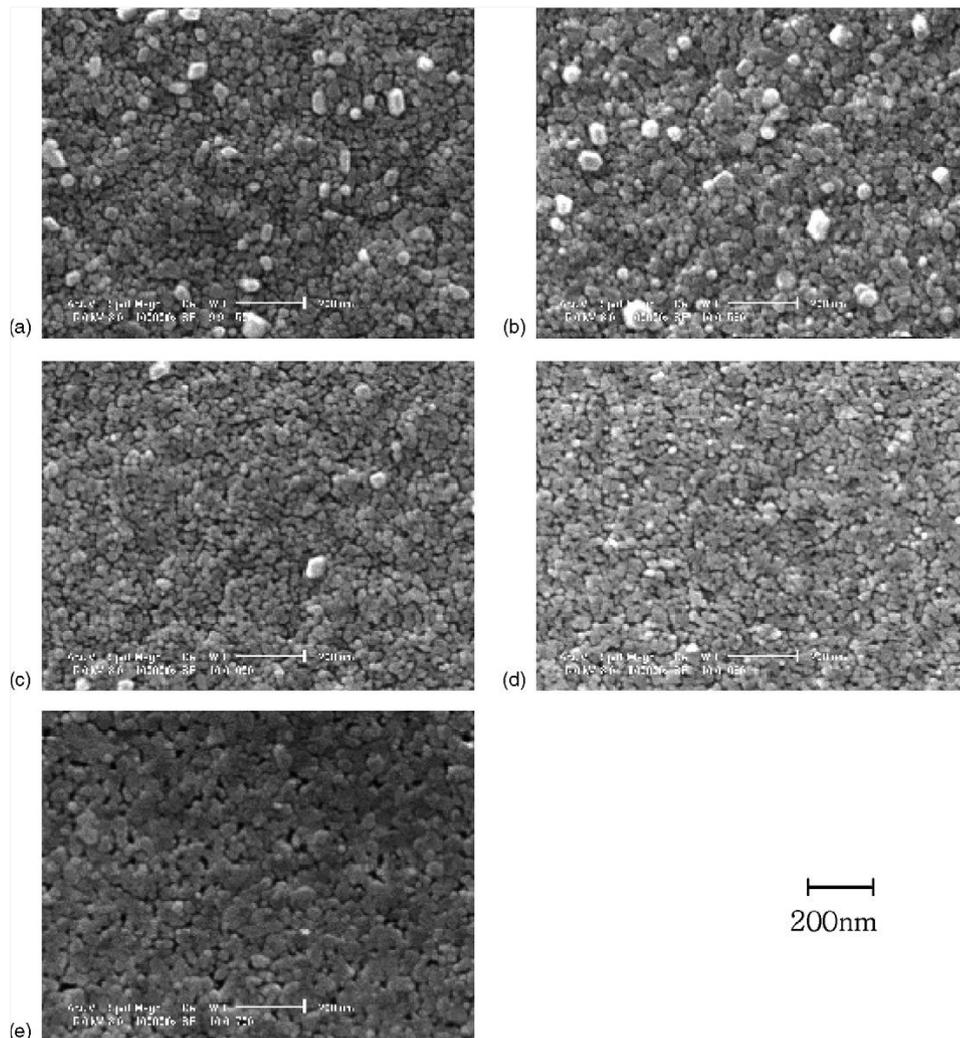


Figura 2.29 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de ZnO dopados com Al com tratamento térmico nas temperaturas de (a) 500, (b) 550, (c) 600, (d) 650 e (e) 700 °C (Kim S-Y e Tai P-W 2007).

Kim Y-S e Tai W-P (2007) relataram que a resistividade elétrica dos filmes diminui com o tratamento térmico em temperaturas entre 500 e 650 °C. De acordo com eles acontecia um incremento da concentração de portadores com o aumento dos átomos de zinco intersticial. Segundo estes autores, apresentava-se um incremento no tamanho do cristalito com consequência na diminuição dos contornos do grão, permitindo uma alta condutividade. Entretanto, o incremento na resistividade elétrica dos filmes com tratamento térmico na temperatura de 700 °C pode ser devido à diminuição na mobilidade dos portadores pela segregação parcial de Al_2O_3 nos contornos de grão e poros, ver figura 2.30.

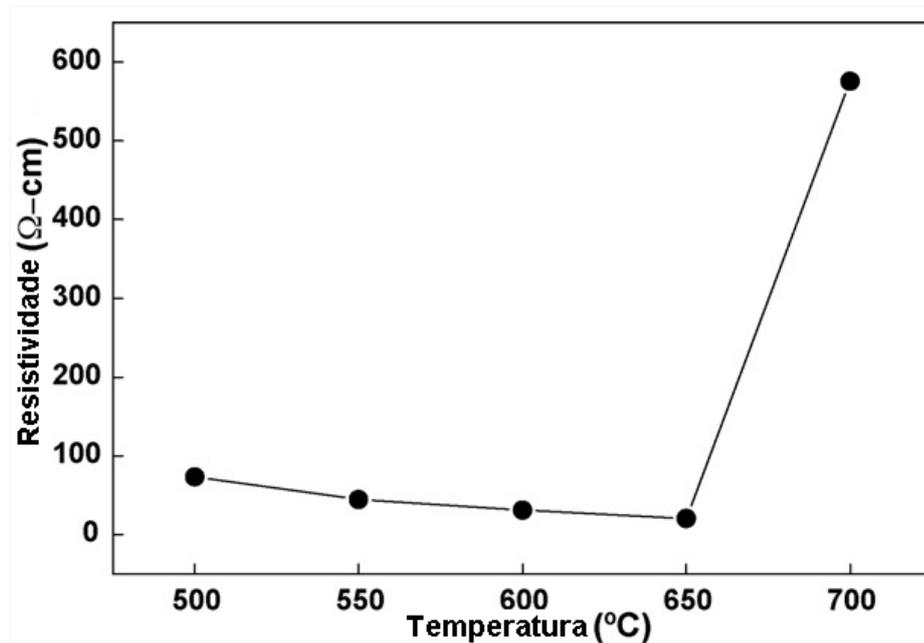


Figura 2.30 - Gráfico da resistividade elétrica de filmes de ZnO:Al em função da temperatura de tratamento térmico de 500 a 700 °C (Kim S-Y e Tai P-W. 2007).

Valle G.G e colaboradores (2004) (Valle G.G., *et al.*, 2004) confirmaram a influência das condições de deposição na sua pesquisa com filmes ZnO:Al obtidos por recobrimento por imersão no processo de sol-gel ao relatar que os filmes, ver figura 2.31, preparados por catálise ácida (a), utilizando uma razão molar de Al/Zn de 3% mostram uma orientação preferencial dos grãos ao longo do eixo-c, perpendicular à superfície do filme (002). Já para concentrações superiores de Al a orientação preferencial dos filmes muda para a direção (100) com pequenas contribuições para as direções (101) e (002) na concentração mais elevada (10%). Na mesma figura (b) observam-se filmes preparados por catálise básica, com razão molar de Al/Zn de 3% exibindo uma orientação preferencial ao longo da direção (100). Para concentrações superiores de Al (10%) pode-se observar a presença de três picos (100), (002) e (101). Estes autores informaram que a resistividade dos filmes mais compactos é de três ordens de grandeza mais baixa que os outros filmes com diferentes conteúdos de Al. Nos filmes que apresentaram alta resistividade esta foi relacionada à alta porosidade do material e ao alto número de barreiras do potencial e armadilhas para a condução dos elétrons nos contornos de grão.

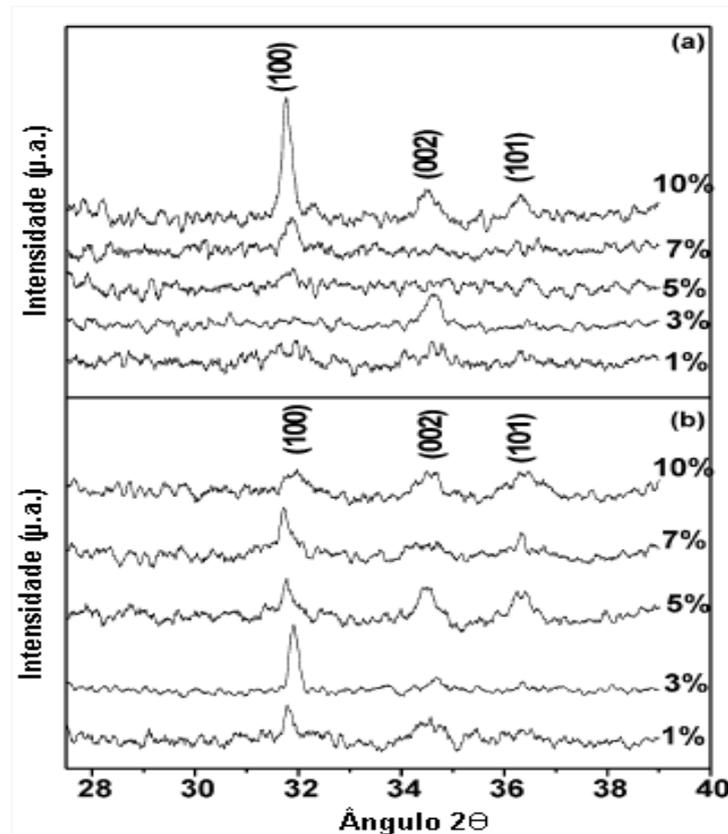


Figura 2.31 - Difratogramas de raios X de filmes de ZnO:Al obtidos a diferentes razões molares da solução precursora; com solução ácida (a) e catálise básica (b) (Valle G.G. *et al.*, 2004).

2.4.4 - Deposição por Spray-Pirólise

O método de deposição de filmes por spray-pirólise é uma variante dos processos de deposição química por vapor (DQV) e consiste em aplicar, através de um spray, uma solução aquosa (nitratos, cloretos, acetatos, acetilacetanoatos, etc.) contendo os sais (cátions) solúveis dos átomos do composto desejado, em proporções estequiométricas, sobre um substrato pré-aquecido. A atomização do precursor é alcançada por um transporte de gás pressurizado como, por exemplo, o ar. A partir do momento que o spray entra em contato com o substrato, ocorrerá a vaporização dos reagentes voláteis e posterior decomposição térmica na superfície do substrato, com nucleação e crescimento do filme (Ohring, M., 1991).

Filmes de ZnO dopados com Al fisicamente estáveis e de boa aderência ao substrato foram obtidos na técnica por spray-pirólise por Kaid M.A. e Ashour A. (2007). Os filmes resultantes são policristalinos com estrutura hexagonal

apresentando picos intensos (100), (002) e (101) para valores de 2θ de 31,8; 34,5 e 36,3 graus, respectivamente. Isto implica que o Al substitui o Zn na rede hexagonal. Na figura 2.32 pode-se observar como a espessura afeta as características dos filmes, quando a espessura aumenta a cristalinidade e intensidade dos picos difratados também aumenta.

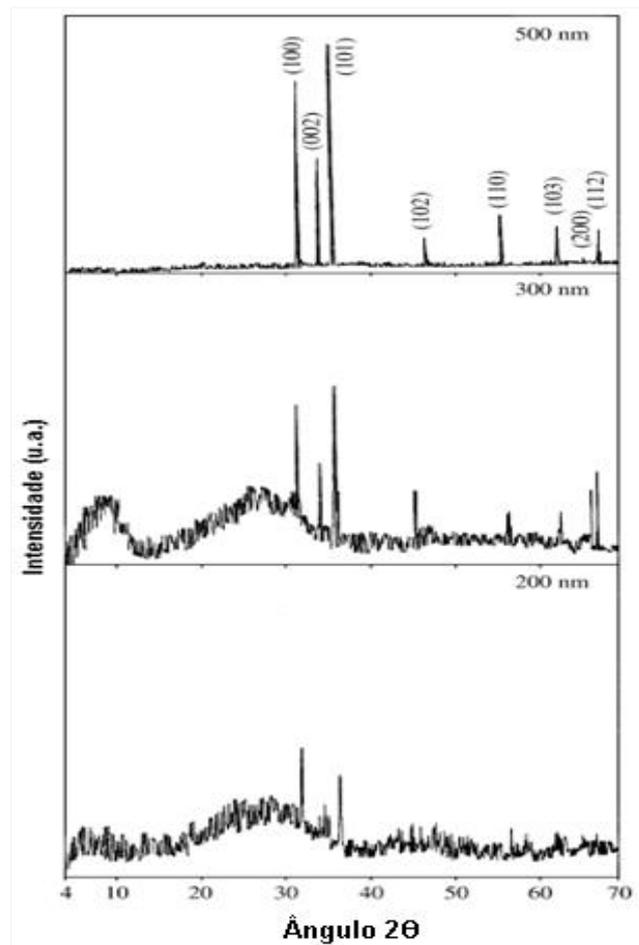


Figura 2.32 - Difratoogramas de raios X de filmes de ZnO:Al obtidos pela técnica com spray-pirólise depositados com 200, 300 e 500 nm de espessura (Kaid M.A. e Ashour A. 2007).

Estes filmes de ZnO:Al foram caracterizados ópticamente (Kaid M.A. e Ashour A., 2007). Para comprimentos de onda superiores a 1400 nm a transmitância ótica atinge um valor superior a 90% para filmes com espessura de 250 nm. Para filmes com espessura entre 300-500 nm a transmitância ótica diminuiu gradativamente e os filmes ficaram com uma aparência esbranquiçada, ver figura 2.33.

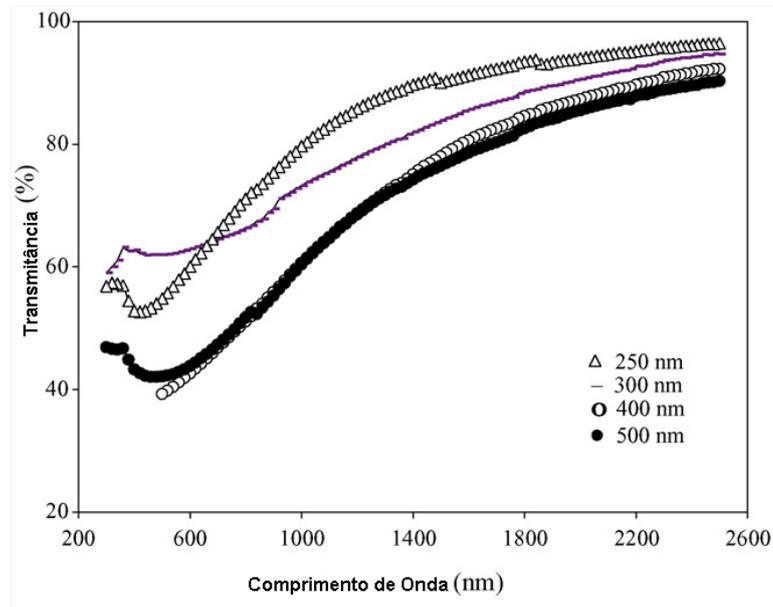


Figura 2.33 - Espectro de transmitância ótica para filmes de ZnO:Al depositados com diferentes espessuras ($T_s = 420\text{ }^\circ\text{C}$; Fluxo solução precursora=5 ml/min) (Kaid M.A. e Ashour A. 2007).

Filmes de ZnO:Sn depositados a diferentes concentrações de dopagem foram obtidos na técnica de spray-pirólise apresentando uma estrutura hexagonal com picos nos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103), (112), (201), (200) e (202), ver figura 2.34 (Mariappan R *et al.*, 2012).

Na figura 2.34 (a) pode-se observar como para o ZnO intrínseco a orientação preferencial é (101). Em (b) a concentração de dopagem de Sn é 5 %at., observa-se uma mudança na intensidade dos picos, o pico (101) diminui e o pico (002) torna-se mais intenso, também sendo observado um pequeno incremento no pico (102). Quando a concentração de dopante aumentou para 15 %at.(c) o filme apresentou uma diminuição na intensidade dos picos. Mais uma vez fica confirmada a influência dos diferentes parâmetros de deposição nas propriedades dos filmes (Mariappan R *et al.*, 2012).

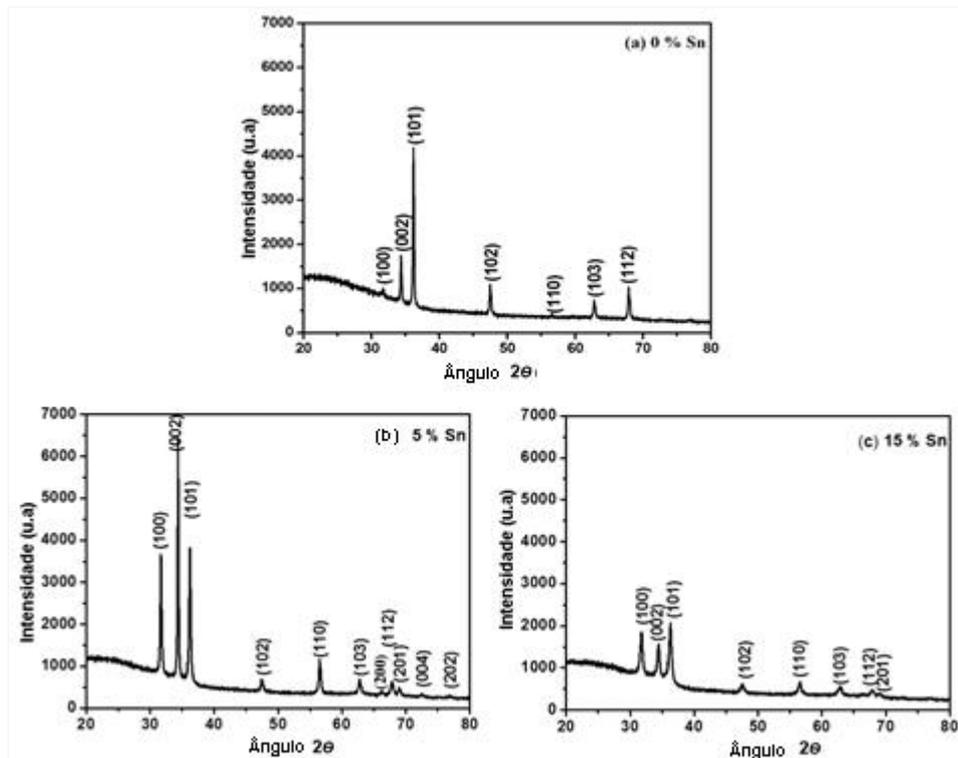


Figura 2.34 – Difratoogramas de raios X para filmes de ZnO: (a) intrínseco e dopados com Sn (b) e (c) obtidos pela técnica de spray-pirólise (Mariappan R. *et al.*, 2012).

Segundo Mariappan e colaboradores (2012) (Mariappan R., *et al.*, 2012) o tamanho do grão aumenta com o incremento da concentração de dopante entre 1-5 %at. Na figura 2.35 pode-se observar como a concentração de dopante altera fortemente a morfologia do filme. Observa-se um incremento do tamanho do grão devido aos diferentes raios iônicos do ZnO e Sn. Na figura 2.35 (a, a1) pode-se observar uma superfície lisa, densa, sem lacunas e com grãos uniformes. O tamanho do grão está entre 24 e 47 nm para o ZnO puro. Em (b, b1) pode-se observar um grão com estrutura hexagonal e com forma de flor. Em (c1) devido ao incremento da concentração do dopante observa-se uma ligeira modificação. Já na figura (d1) observa-se um filme aparentemente mais liso e o grão com forma esférica.

Mariappan e colaboradores (2012) (Mariappan R. *et al.*, 2012) ver figura 2.36, calcularam a resistividade dos filmes através do método das quatro pontas na faixa de temperatura de medição 30-170 °C. Na figura 2.36 observa-se como a resistividade dos filmes intrínsecos e dopados com Sn diminui com o incremento da temperatura confirmando a característica de um semiconductor. É bem conhecido que as propriedades elétricas dos filmes policristalinos são fortemente influenciadas

por suas características estruturais. Para Mariappan e colaboradores (2012) (Mariappan R. *et al.*, 2012) a diminuição da resistividade pode ser associada ao incremento do tamanho dos cristalitos dos filmes.

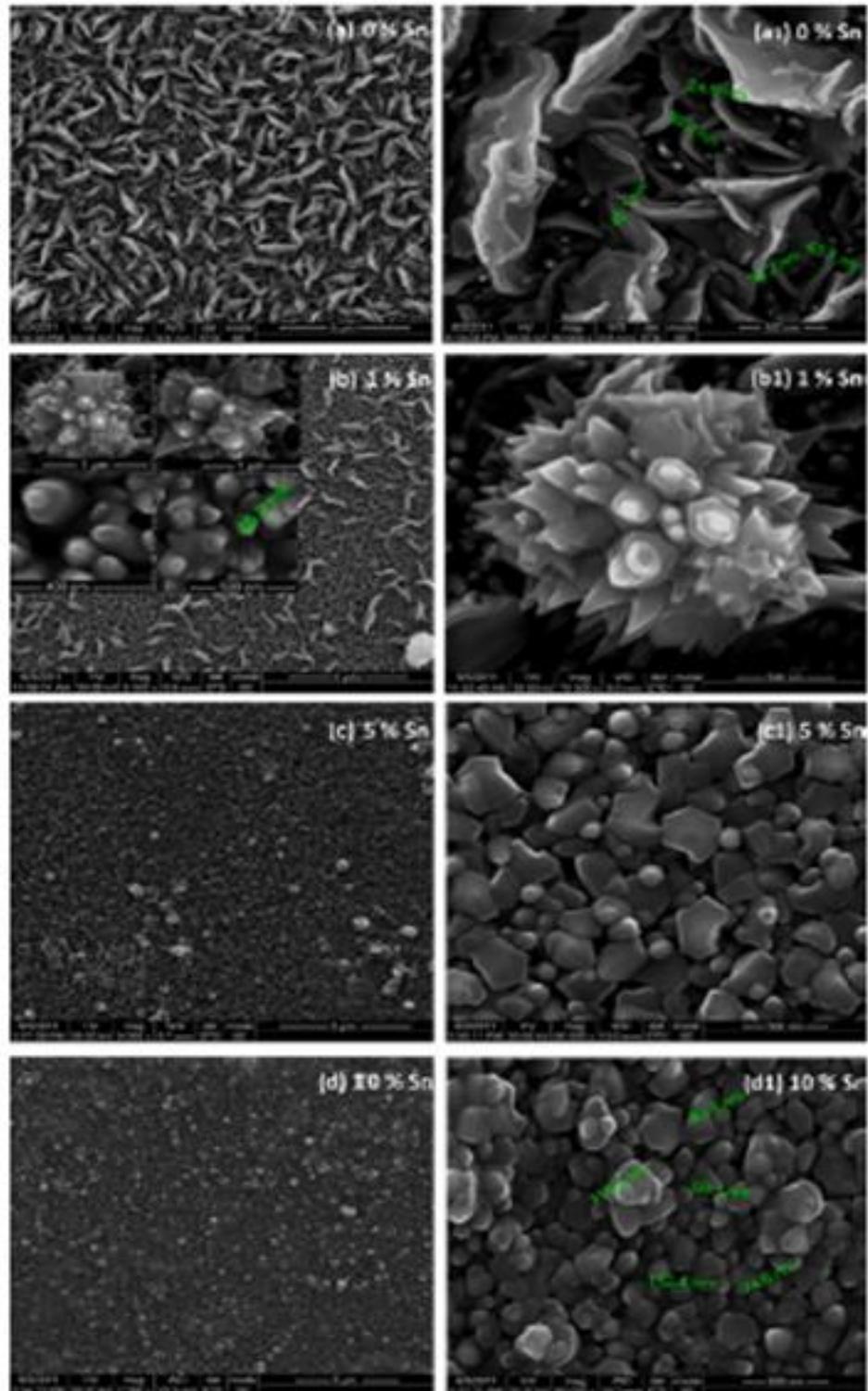


Figura 2.35 – Micrografias obtidas por MEV para filmes de ZnO intrínseco (a) e dopados com Sn em diferentes concentrações (b-e) (Mariappan R., *et al.*, 2012).

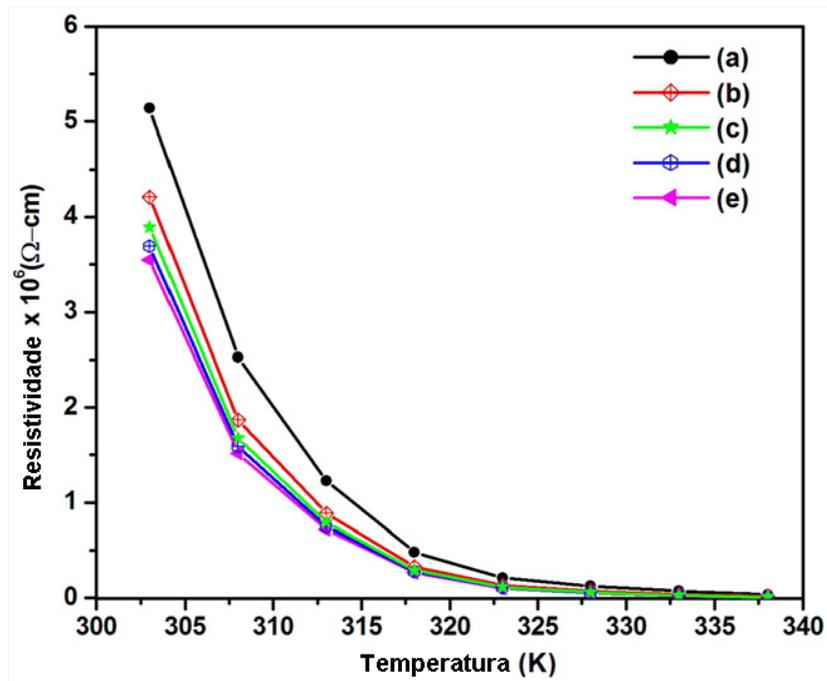


Figura 2.36 – Gráfico de resistividade versus temperatura de filmes de ZnO intrínseco (a) e dopados com Sn: (b) 1, (c) 5, (d) 10 e (e) 15 %at., (Mariappan R., et al., 2012).

A obtenção de filmes de ZnO pelo método de spray-pirólise é muito favorável, pois a indústria moderna busca materiais mais eficientes, menos custosos e contaminantes que ajudem na preservação da saúde do ser humano. Além disto, esta técnica é muito simples, de baixo custo e alta eficiência quando comparada com outras técnicas como por exemplo a técnica de sputtering.

CAPÍTULO 3 - METODOLOGIA

3.1 - Metodologia

Os filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al (ZnO:Al) foram depositados pelo método de spray-pirólise sobre substratos de vidro. Os parâmetros de deposição como temperatura de substrato (T_s), tempo de deposição (t_d), fluxo e concentração da solução precursora foram definidos de acordo com as características requeridas dos filmes. Estes ajustes tiveram como objetivo obter filmes com características adequadas na sua estrutura, aderência, homogeneidade na espessura e sem trincas que afetem a seu bom desempenho. A figura 3.1 mostra a metodologia que foi empregada para obter os filmes de ZnO depositados por spray-pirólise e o procedimento para sua caracterização elétrica, morfológica, estrutural e composicional.

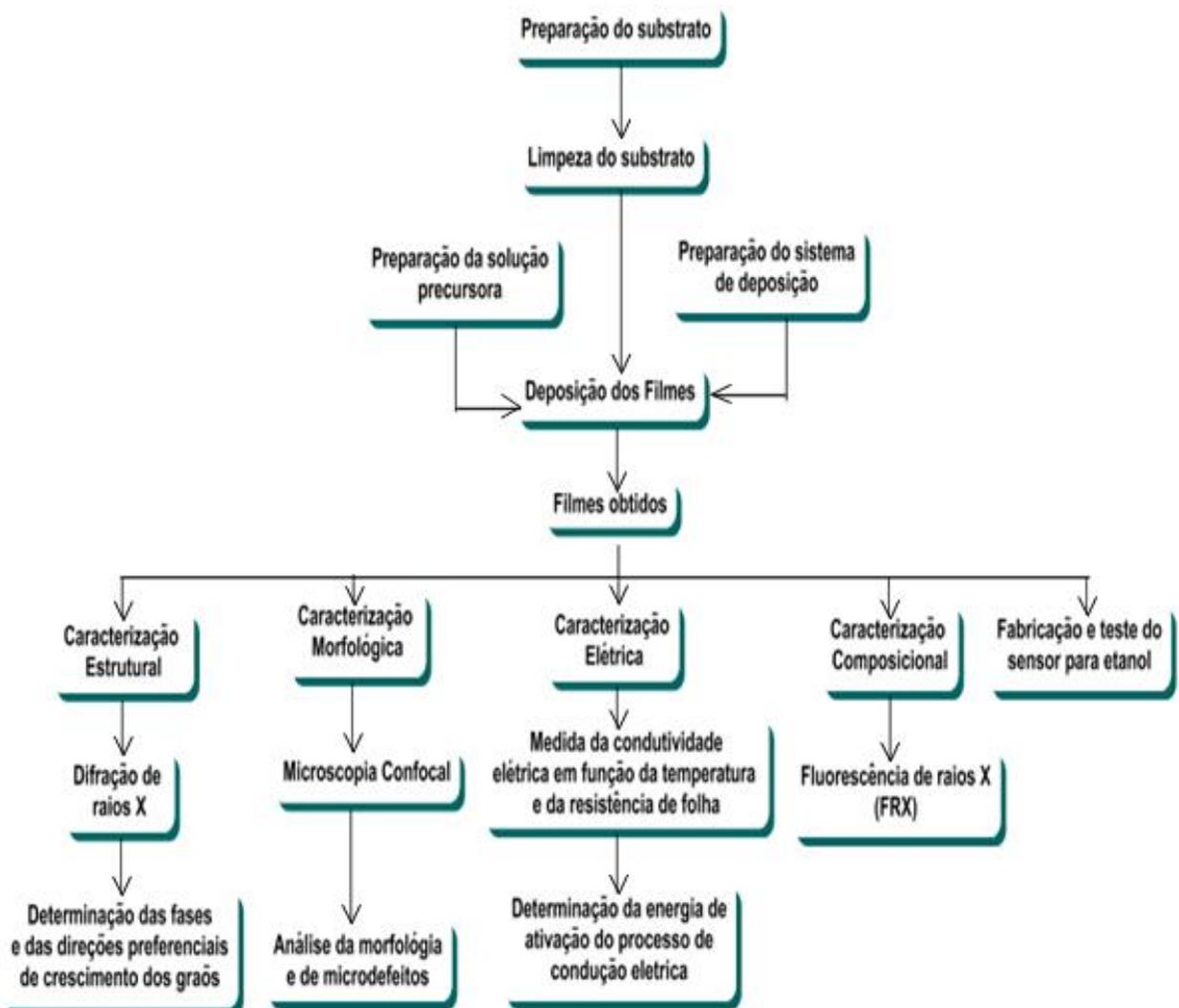


Figura 3.1 - Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de ZnO.

As vantagens desta técnica de deposição são:

- Simplicidade;
- Versatilidade por permitir a obtenção de diversos tipos de filmes com diferentes propriedades, variando os componentes da solução e os parâmetros de deposição e
- Baixo custo e alta eficiência na deposição, pois não faz uso de sistema de vácuo e os gastos energéticos e de materiais são relativamente reduzidos.

Os parâmetros de deposição desta técnica:

- Tipo de substrato.
- Temperatura do substrato. T_s (°C)
- Composição e concentração da solução: C (%).
- Pressão de gás de arrastre (P (kgf/cm²))
- Tempo de deposição: t (min)
- Distância de bico atomizador ao substrato: d (cm)
- Fluxo da solução: φ_s (mL/min) \checkmark

3.1.1 - Preparação e limpeza dos substratos

Os substratos utilizados foram lâminas de vidro com dimensões 25 x 10 x 2 (mm). As etapas utilizadas na limpeza dos substratos (vidro) foram:

- Lavagem com água deionizada e detergente neutro.
- Fervura em água deionizada por um tempo mínimo de 15 min.
- Imersão das lâminas em álcool etílico para serem levadas ao aparelho de ultrassom por 15 minutos.
- Secagem das lâminas com sopro de ar comprimido filtrado.

3.1.2 - Preparação da solução precursora

Na preparação da solução precursora para a produção dos filmes de ZnO foram misturados com álcool etílico e água deionizada na proporção três partes de álcool para uma de água (3:1) na concentração de 0,1 M o seguinte sal:

- Acetato de Zinco di-hidratado de alta pureza [$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$] fabricado pela Sigma-Aldrich do Brasil.

Para a dopagem com Alumínio se utilizou:

Cloreto de Alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na concentração de 0,02 M, fabricado pela Sigma-Aldrich de Brasil, em concentrações na faixa de 0-2% at. (Al/Zn %at.).

3.1.3 - Deposição dos filmes

De acordo com a figura 3.2, onde é apresentado o diagrama do sistema de deposição de filmes por spray-pirólise desenvolvido na oficina de Filmes do LAMAV, a solução a ser depositada é colocada no recipiente (E), com a válvula (D) determina-se o fluxo que passará através do bico atomizador (A e B). A entrada do gás de arraste é feita pela conexão (C), proveniente de uma linha de ar comprimido (H) obtido de um compressor isento de óleo e previamente filtrado.

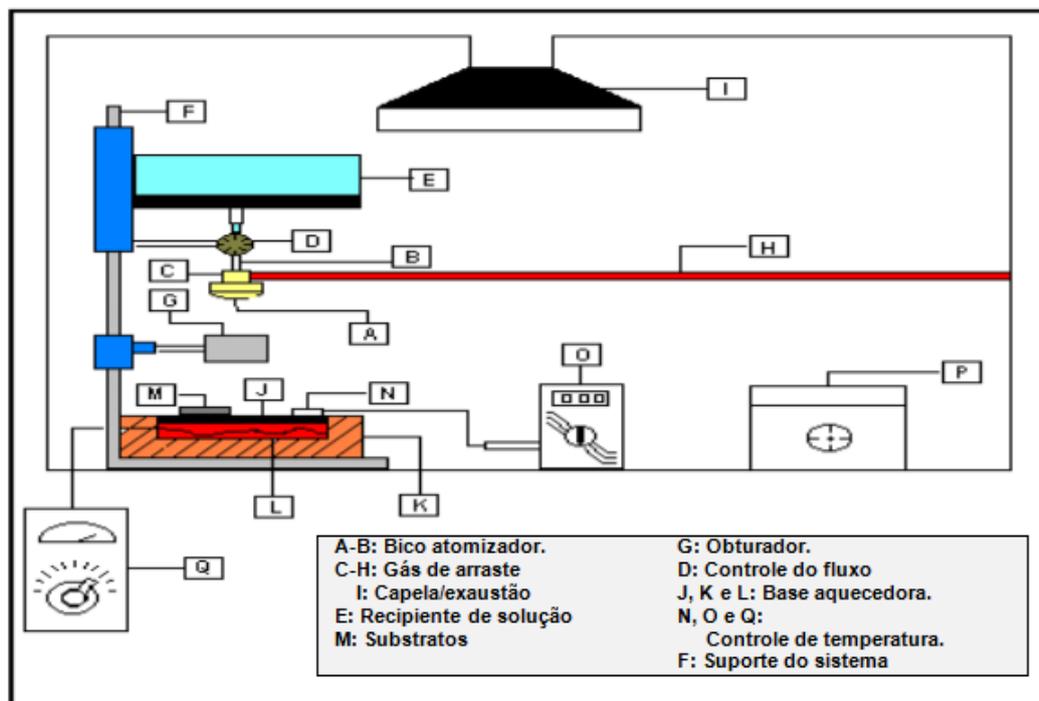


Figura 3.2 - Diagrama do sistema de deposição de filmes por spray-pirólise desenvolvido na oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

Quando a solução sai pelo bico atomizador (A), a solução recebe um fluxo de ar o qual gerará um spray com forma cônica, composto de gotículas de tamanho pequeno, as quais chegam até o substrato (M) previamente aquecido, o qual está montado sobre a base aquecedora (J). Para fornecer o aquecimento do substrato, dispõe-se de um aquecedor especial, o qual está formado por uma base de aço inoxidável e um resistor (L) alimentado por uma fonte de 1000 W de potência.

O isolamento térmico é feito por tijolos refratários (K), sendo todo o conjunto revestido por chapas de Al. Para evitar choques térmicos é feito um pré-aquecimento dos substratos sobre a base aquecedora (P). Manipulando-se o conjunto do bico atomizador (recipiente, válvula e bico atomizador) ao longo do suporte (F) (eixo Y) é possível controlar a distância bico atomizador-substrato com a finalidade de fazer uma deposição uniforme. A liberação o interrupção do spray é feita posicionando corretamente o obturador (G).

Para o controle da temperatura tem-se o termopar (N) do tipo Cromel-Alumel ligado ao multímetro digital (O). Todo o processo de deposição ocorre no interior de uma capela química provida de um sistema de exaustão.

3.1.3.1 - Parâmetros de deposição

Os valores dos parâmetros de deposição do sistema de spray-pirólise foram determinados após realização de vários ensaios de deposição, tomando como início a literatura e conhecimento da técnica por outros membros do Laboratório (Dias C.A.M.C., 2004). Os parâmetros a serem utilizados para a deposição dos filmes são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Parâmetros de deposição empregados na obtenção dos filmes de ZnO/Al por spray-pirólise.

PARÂMETROS	FAIXA DE VALORES.
Temperatura do substrato	350 – 500 °C ± 10 °C
Gás de arraste	ar atmosférico (filtrado)
Pressão do gás de arrastre	1,5 kgf/cm²
Substrato	Vidro
Distancia bico-atomizador	25 cm
Fluxo da solução	1,5 - 2 mL/min
Concentração da solução	0,1 M
Tempo de deposição	25 min
Concentração do dopante	(0-2 %at.)

3.2 - Caracterização dos Filmes de ZnO:Al

3.2.1 - Caracterização estrutural

A caracterização estrutural foi feita pela técnica de difração de raios X, com o difratômetro DRX 7000 marca Shimadzu do Laboratório de Materiais Avançados/CCT/UENF. Os parâmetros utilizados na análise de filmes de ZnO por DRX foram:

- Faixa de varredura: 20-70°
- Velocidade de varredura: 2,0 (graus/min)
- Passo: 0,02 (graus)
- Tempo gasto em cada passo: 0,6 (segundos).

3.2.1.1 - Análise do tamanho do cristalito

Para análise do tamanho de cristalito D_{hkl} , a fórmula de Scherrer foi utilizada. Com o pico de maior intensidade é calculado o tamanho dos cristalitos.

$$D_{hkl} = k \cdot \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq.3.2.1.1}$$

Onde k é uma constante, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (1,5406 Å), B_{hkl} é a largura de pico a meia altura em radianos e θ é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura.

3.2.2 - Caracterização morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na análise topográfica dos filmes de ZnO depositados sobre substratos de vidro. Foi utilizado o Microscópio de Varredura a Laser (confocal) marca Olympus, modelo LEXT OLS4000 3D, operando com um laser de 405 nm e um conjunto ótico, gerando aumento da ordem de até 17091 vezes. Equipamento disponível no setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF. A caracterização morfológica tem como objetivo; obter imagens com maiores resoluções para ser possível identificar, por exemplo, micro-rugosidades, micro-defeitos, entre outras características dos filmes de ZnO. A espessura dos filmes foi determinada pela análise de micrografias da secção transversal dos filmes.

3.2.3 - Caracterização elétrica.

Um dos objetivos da caracterização elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados foi a obtenção da resistividade em função dos parâmetros de deposição dos filmes. Com a finalidade de conhecer o comportamento elétrico dos filmes.

O método utilizado foi o método das quatro (4) ponteiros colineares ver figura 3.3, método amplamente utilizado para a determinação da resistência elétrica de condutores metálicos e semicondutores. É um método recomendado pela norma padrão ASTM(F43-99) em este método as sondas que monitoram a corrente e a tensão são chamados de contatos pontuais (Giroto E.M. 2003).

Nesta técnica se faz necessário à utilização de os fatores de correção os quais estão relacionados ao formato o arranjo das amostras. Tais fatores de correção são obtidos através de séries geométricas e da aplicação de técnicas matemáticas como o método das imagens, teoria de variáveis complexas, método das fontes de Corbino, funções de Green ou mapeamento conformacional (Giroto E.M. 2003).

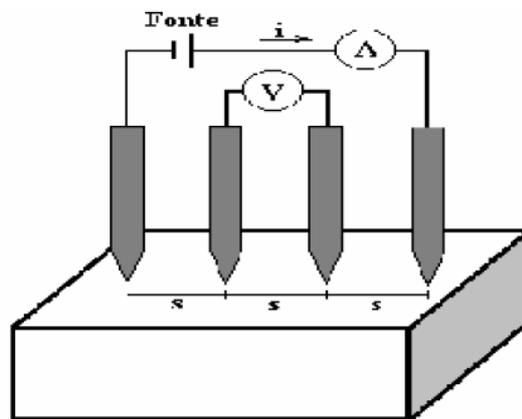


Figura 3.3 - Gráfico do esquema para medir a resistividade através do método quatro pontas (Giroto, E.M., 2003).

O sistema utilizado para este fim foi montado a partir de um circuito elétrico composto por um amplificador operacional em configuração inversora, com a amostra sendo inserida na malha de realimentação, ver figura 3.4. O circuito está disposto em uma caixa de medida contendo baterias para a alimentação um potenciômetro e conectores. Montagem disponível no LAMAV/UENF, ver figura 3.5.

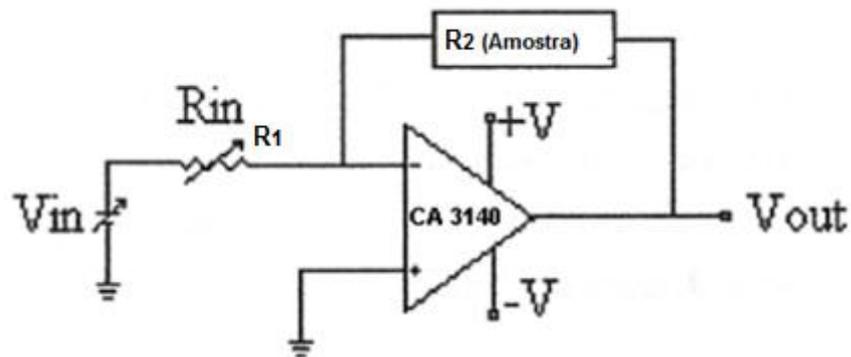


Figura 3.4 – Circuito de um amplificador operacional em configuração inversora utilizado para a medição da resistividade dos filmes de ZnO e ZnO:Al (Malvino A.P., 2003).

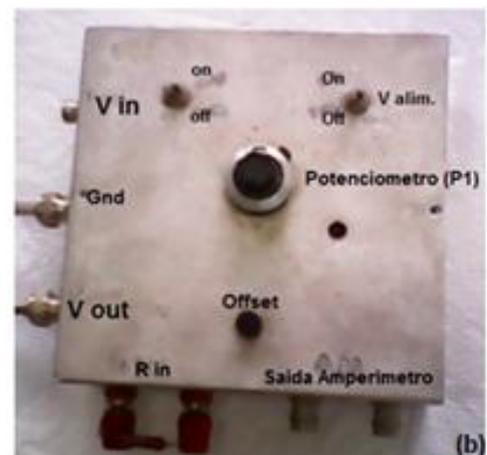
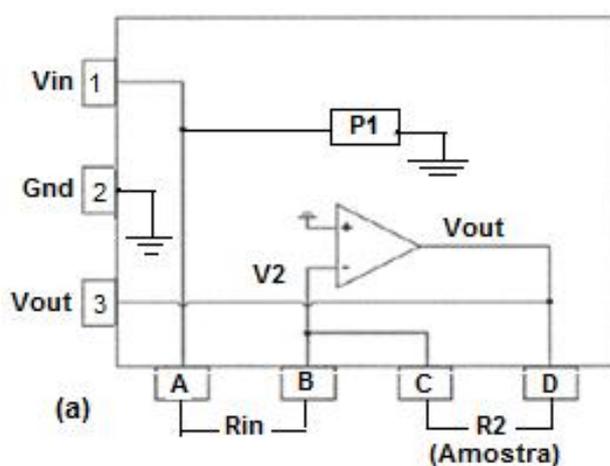


Figura 3.5 – Circuito eletrônico da caixa de medida (a) que contém o amplificador operacional em configuração inversora e (b) caixa com sistema montado existente no LAMAV/UENF.

Na figura 3.6 pode-se observar a montagem final para a obtenção da resistência dos filmes pelo método das quatro pontas.



Figura 3.6 – Fotografia do sistema utilizado no método das quatro (4) pontas disponível na oficina de filmes do LAMAV.

3.2.3.1 - Resistência de folha

No circuito da figura 3.5 uma tensão de entrada V_{in} é controlada através do potenciômetro P_1 , monitorada pelo multímetro digital acoplado aos terminais 1 e 2, excita a entrada inversora através da resistência R_{in} acoplada aos terminais A e B produz uma tensão de entrada inversora V_2 . A tensão de entrada é amplificada para produzir um ganho de tensão V_{out} . A tensão V_{out} realimenta a entrada inversora através da amostra. Este valor de tensão na amostra é monitorado através de outro multímetro digital conectado aos terminais C e D.

A equação de ganho de tensão de um amplificador operacional em configuração inversora ver figura 3.5 é dada por:

$$V_{in} = I_{in} R_{in} \quad \text{Eq. 3.2.3.1}$$

$$V_{out} = I_{in} R_{2(amostra)} \quad \text{Eq. 3.2.3.2}$$

Mediante tratamentos matemáticos obtemos:

$$V_{amostra} = V_{out} = \frac{R_2}{R_{in}} \cdot V_{in} \quad \text{Eq. 3.2.3.3}$$

Como R_2 é a resistência do filme ($R_{amostra}$) e utilizando a lei de Ohm:

$$R_{amostra} = \rho \frac{l}{A} \quad \text{Eq. 3.2.3.4}$$

Fazendo $l = c$, ver figura 3.7, pode-se determinar a resistência de folha (R_{sh}) como:

$$R_{sh} = \frac{\rho}{e} \quad \text{Eq. 3.2.3.5}$$



Figura 3.7 – Dimensões características do filme.

3.2.3.2 – Determinação da energia de ativação

Para determinar a energia de ativação do elétron, que seria uma transição entre o estado no qual está o portador e a banda de condução foi utilizada a equação de Arrhenius:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \quad \text{Eq. 3.2.3.6}$$

Para a medição da condutividade elétrica foram utilizados dois multímetros; o primeiro de marca ICEL modelo MD-5990, em escala de temperatura, com o objetivo de ter uma leitura da temperatura da chapa aquecedora. O segundo da marca AGILENT modelo 3458A na escala de resistência ôhmica, para a captação da resistência dos filmes. Outros elementos como um termopar tipo K e chapa aquecedora serão utilizados.

O procedimento feito foi colar fios de cobre ao filme, através de uma pasta de prata (Ag) condutora para sua posterior conexão ao ohmímetro, que foi colocado na chapa aquecedora. As medidas de resistência foram realizadas através de um multímetro digital de 8½ dígitos a partir de uma temperatura de 570 °C em intervalos de temperatura decrescente de 25 °C até um valor mínimo de 170°C aproximadamente. Com a software (OriginPro 8) foi feita a análise com a finalidade de construir-se a curva de logaritmo da condutividade versus o inverso da temperatura em K ($\ln \sigma \times 1/T$) para a determinação da energia de ativação (coeficiente angular da reta $(-E_a/k)$) conforme a equação (3.2.3.7).

$$\ln \sigma = C - \frac{E_a}{k} \cdot \frac{1}{T} \quad \text{Eq. 3.2.3.7}$$

Onde E_a é a energia de ativação do elétron do processo de condução e k a constante de Boltzmann.

3.2.4 - Caracterização composicional

Os filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al, foram caracterizados através de um espectrômetro de energia dispersiva (EDS), marca SHIDMAZU modelo EDS-500 disponível no LECIV/CCT/UENF.

3.2.5 – Geometria do sensor

A geometria do sensor consistiu em um filme de ZnO:Al depositado sobre substrato de vidro, onde foram feitos dois contatos elétricos coplanares para medida da condutividade elétrica. Este sensor foi colocado dentro do forno no qual foi controlada a concentração de etanol ver figura 3.8. Foi investigada a influência da presença do etanol no valor da condutividade elétrica do filme em uma dada temperatura de operação (350 °C). Para o teste do filme como sensor de gás utilizou-se um conjunto de aparelhos como o mostrado na figura 3.8, o qual está composto principalmente de um forno com a finalidade de controlar a temperatura, no qual será colocado o filme como sensor de gás com dois fios colados com cola de prata condutora e conectados a um multímetro para medir a variação da resistividade elétrica. O tempo empregado no teste do sensor foi de 90 minutos, no minuto 45 depois de estabilizar a resistência do filme foi jogado o etanol dentro da câmara e nos seguintes 30 minutos foi observado o comportamento da resistividade do filme. Com ajuda do programa OriginPro 8 foram traçadas as curvas do comportamento do porcentagem de resposta em função do tempo.

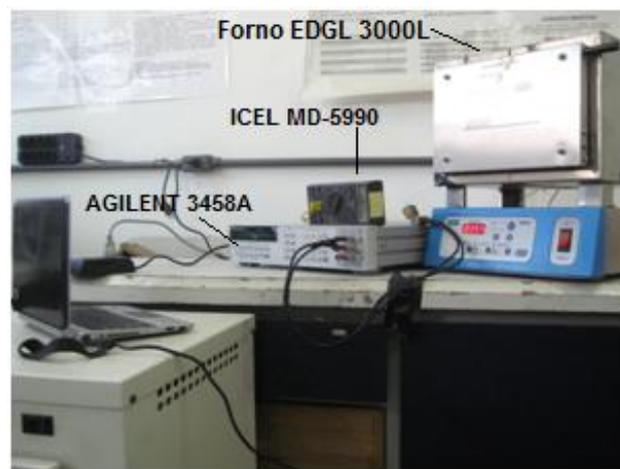


Figura 3.8 - Sistema para realizar o ensaio do filme como sensor de gás existente na oficina de filmes do LAMAV.

Para o cálculo da resposta dos filmes como sensor de gás foi utilizada a equação:

$$S = \left[\frac{(R_a - R_g)}{R_a} \right] * 100\% \quad \text{Eq. 3.2.5.1}$$

Onde R_a é a resistência do filme no ar, e R_g é o valor da resistência após ser exposta ao etanol.

CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos para filmes de Óxido de Zinco intrínsecos e dopados com Alumínio e as correspondentes caracterizações como: estrutural, morfológica, elétrica e composicional. Adicionalmente serão apresentados os resultados do teste dos filmes ZnO:Al como sensor de gás.

4.1 – Caracterização estrutural

4.1.1 – Caracterização estrutural dos filmes de ZnO e ZnO:Al

Na figura 4.1 mostra o difratograma de raios X para o filme de ZnO e ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) respectivamente, depositados com temperatura de substrato de 450 °C e fluxo de solução precursora de 2 mL/min.

Foi encontrado que os filmes são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita. Foi possível identificar picos característicos das fases do ZnO referenciados pelo padrão PDF #79-0206, PDF #79-2205, ver anexos I e II. Também foi possível identificar picos característicos das fases do ZnO:Al referenciados pelo o padrão PDF #800074, ver anexo III.

Pode-se observar na figura 4.1(a) que os filmes intrínsecos tem picos (100), (002), (101), (102) e (103) direções da estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO. Os difratogramas revelam que os filmes tem um forte crescimento preferencial ao longo do eixo-c (002) o qual é perpendicular à superfície do substrato. Em filmes obtidos pela mesma técnica spray-pirólise. Lokhande e Uplane (2000) conseguiram filmes com orientação preferencial no plano (100). Outros pesquisadores como El Hichou e colaboradores (2004) (Hichou *et al.*, 2004), Shinde e colaboradores (2007) (Shinde *et al.*, 2007) e Paraguay e colaboradores (2000) (Paraguay *et al.*, 2000) relataram também que a orientação preferencial nos filmes foi no plano (002).

Já nos difratogramas correspondentes aos filmes dopados com Al (1 e 2 %at.), ver figura 4.1(b) e (c), não se tem uma mudança significativa, mas a intensidade do pico (002), diminui, e os picos como o (101), (102), (103), (104), apresentam um pequeno incremento na sua intensidade resultante do efeito do dopante no processo de nucleação, como exposto por Nunes e colaboradores (2001) (Nunes P. *et al.*, 2001). O pico (100) não aparece, o que pode ser devido à forma como as partículas se depositam (texturização) ao longo do plano (002) como exposto por Sahay e Nath

(2008) os quais tiveram resultados similares. Nos filmes dopados a mudança na intensidade pode ser atribuída à diferença na concentração da solução precursora, este comportamento também já foi observado por Rozati e Akesteh (2007).

Em síntese pode-se dizer que os filmes dopados apresentaram comportamento similar, já que a intensidade do pico (002) diminui em relação ao aumento da concentração de dopante. Os filmes apresentaram comportamento similar ao exposto por Van Heerden J.L e Swanepoel (1997) em pesquisas feitas sobre filmes de ZnO dopados com alumínio (0,5; 1 e 2 % at.), depositados nas temperaturas de 350 e 420 °C. Estes autores relataram sobre a influência da dopagem na orientação preferencial dos filmes no plano (002) e como o aumento de dopagem influenciava na diminuição da intensidade do pico (002), quando a porcentagem de dopagem variava de 0,5 para 1 e 2 %at.

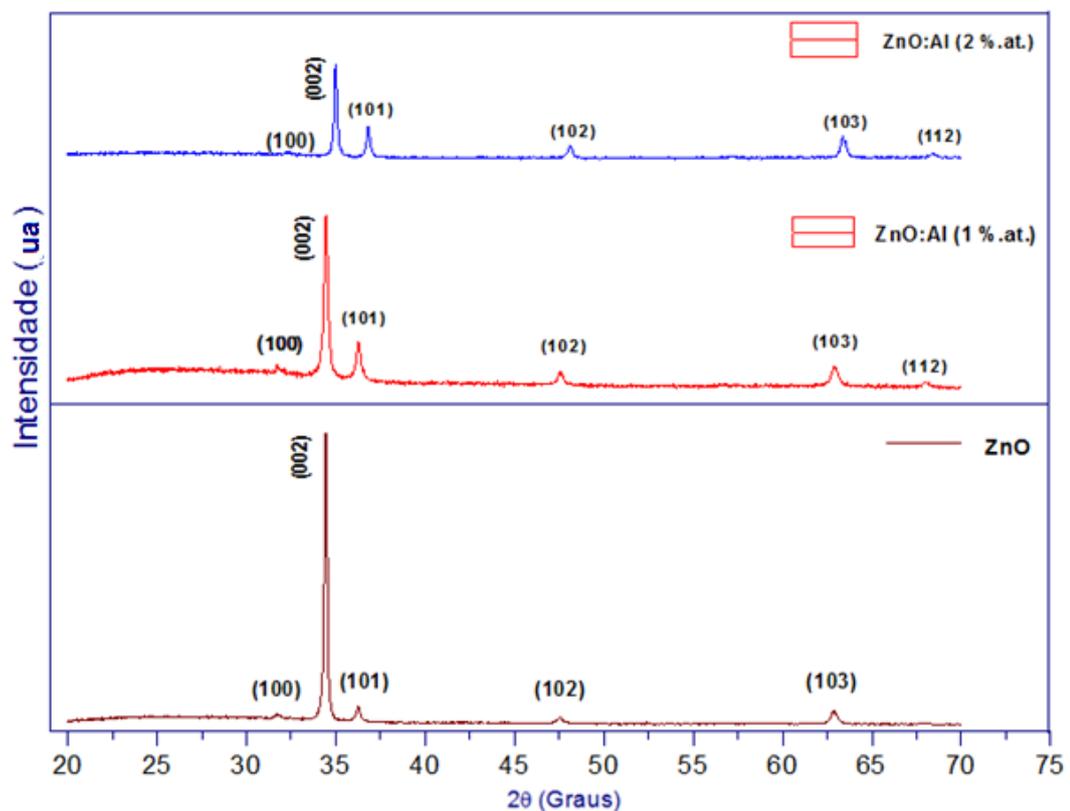


Figura 4.1 – Difratomogramas de raios X para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados por spray-pirólise na temperatura de 450 °C e fluxo de 2mL/min.

O detalhamento dos difratogramas de raios X para filmes de ZnO e ZnO:Al (1 e 2 %at.) podem ser encontrados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Valores do ângulo 2θ e seu plano correspondente.

ZnO			ZnO:Al (1%at.)			ZnO:Al (2%at.)		
Posição [$^{\circ}2\theta$]	<i>hkl</i>	Intensidade (ua)	Posição [$^{\circ}2\theta$]	<i>hkl</i>	Intensidade (ua)	Posição [$^{\circ}2\theta$]	<i>hkl</i>	Intensidade (ua)
31,74	100	726	31,72	100	692	32,32	100	248
34,44	002	12816	34,46	002	3556	35	002	1900
36,26	101	1044	36,28	101	1134	36,82	101	736
47,6	102	578	47,58	102	572	48,12	102	362
62,84	103	872	62,92	103	668	63,36	103	524
			68,00	112	380	68,42	112	482

4.1.2 – Análise do tamanho de cristalitos

Foram feitos os cálculos do tamanho dos cristalitos para o pico de maior intensidade dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados, depositados na temperatura de 450 °C com fluxo de deposição da solução precursora de 2.0 mL/min. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito com o pico de maior altura determinando a largura a meia altura (B_{hkl}). Como pode ser observado nos difratogramas identifica-se o pico com maior intensidade, localizado aproximadamente em 34,44°. Com a utilização do software OriginPro 8.0, foram achados o B_{hkl} e o ângulo de difração de Bragg (θ) através do ajuste de gaussianas as quais podem ser observadas na figura 4.2.

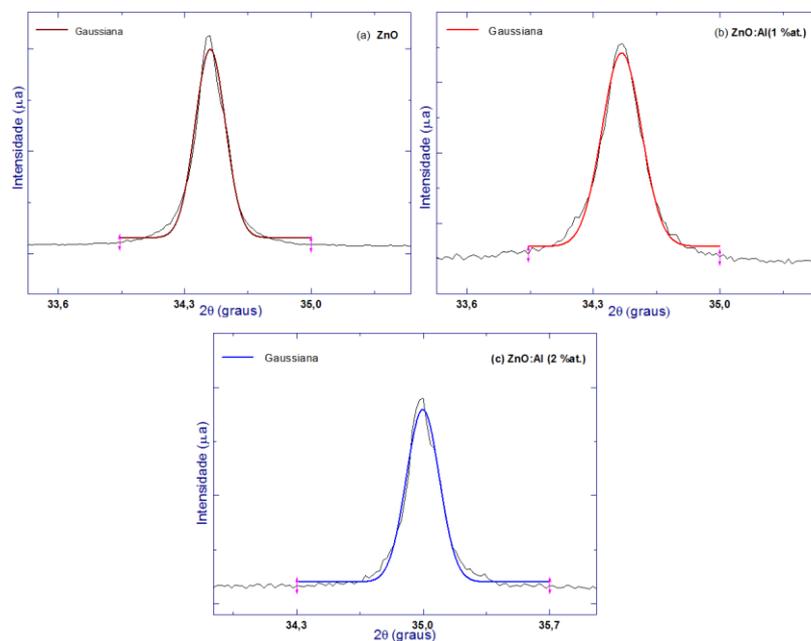


Figura 4.2 – Curvas gaussianas ajustadas no pico de maior intensidade dos difratogramas de raios X dos filmes de (a) ZnO, (b) ZnO:Al (1 %at.) e (c) ZnO:Al (2%at.) depositados a 450 °C e fluxo de 2 mL/min.

O cálculo dos tamanhos dos cristalitos são apresentados na tabela 4.2, segundo a tabela observa-se que o tamanho do cristalito não varia sistematicamente

com a concentração de dopagem. Pois acontece uma diminuição no tamanho dos cristalitos nos filmes ZnO:Al (1 %at.), isto é devido a que durante a formação dos filmes dopados com 1 %at., acontece a substituição dos íons de Zn^{+2} por íons Al^{+3} na rede do ZnO e como expõe a literatura o raio dos íons do Al^{+3} (0,054 nm) é menor que o raio dos íons de Zn^{+2} (0,074 nm). Portanto, o tamanho do cristalito diminui com a dopagem com alumínio.

Tabela 4.2 – Tamanho de cristalito para filmes de ZnO e ZnO:Al depositados na temperatura de substrato de 450 °C e fluxo da solução de 2mL/min.

Filme	Tamanho do cristalito (nm)
ZnO	42,30
ZnO:Al (1 %at.)	32,33
ZnO:Al (2 %at.)	36,90

O comportamento de posterior crescimento do grão em função da dopagem foi explicado por Sahay e colaboradores (2008) (Sahay *et al.*, 2008) como um fato atribuído a desordem produzida na rede dos filmes nas concentrações maiores de dopante devido a diferença de raio iônico do Zn^{2+} e Al^{3+} . Outra explicação para este comportamento segundo estes mesmos autores está relacionada com a variação das espessuras do filme.

4.2 – Caracterização morfológica

Na caracterização morfológica foi empregada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal) em filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.), sendo investigada sua dependência com a temperatura de deposição e fluxo da solução precursora.

4.2.1 - Efeito da temperatura de deposição na morfologia dos filmes de ZnO:Al

Na figura 4.3 pode-se observar a influência da temperatura de substrato na morfologia de filmes de ZnO (a) e (a1), ZnO:Al(1 %at.) (b) e (b1) e ZnO:Al(2 %at.) (c) e (c1) depositados a 350 e 400 °C, com fluxo de 1,5 mL/min, respectivamente.

As micrografias mostram filmes com trincas, não uniformes e sem aderência ao substrato tanto nos filmes intrínsecos como dopados. Portanto, constatou-se que as temperaturas de 350 e 400 °C não são adequadas para a deposição de filmes com a qualidade requerida para aplicação em sensores.

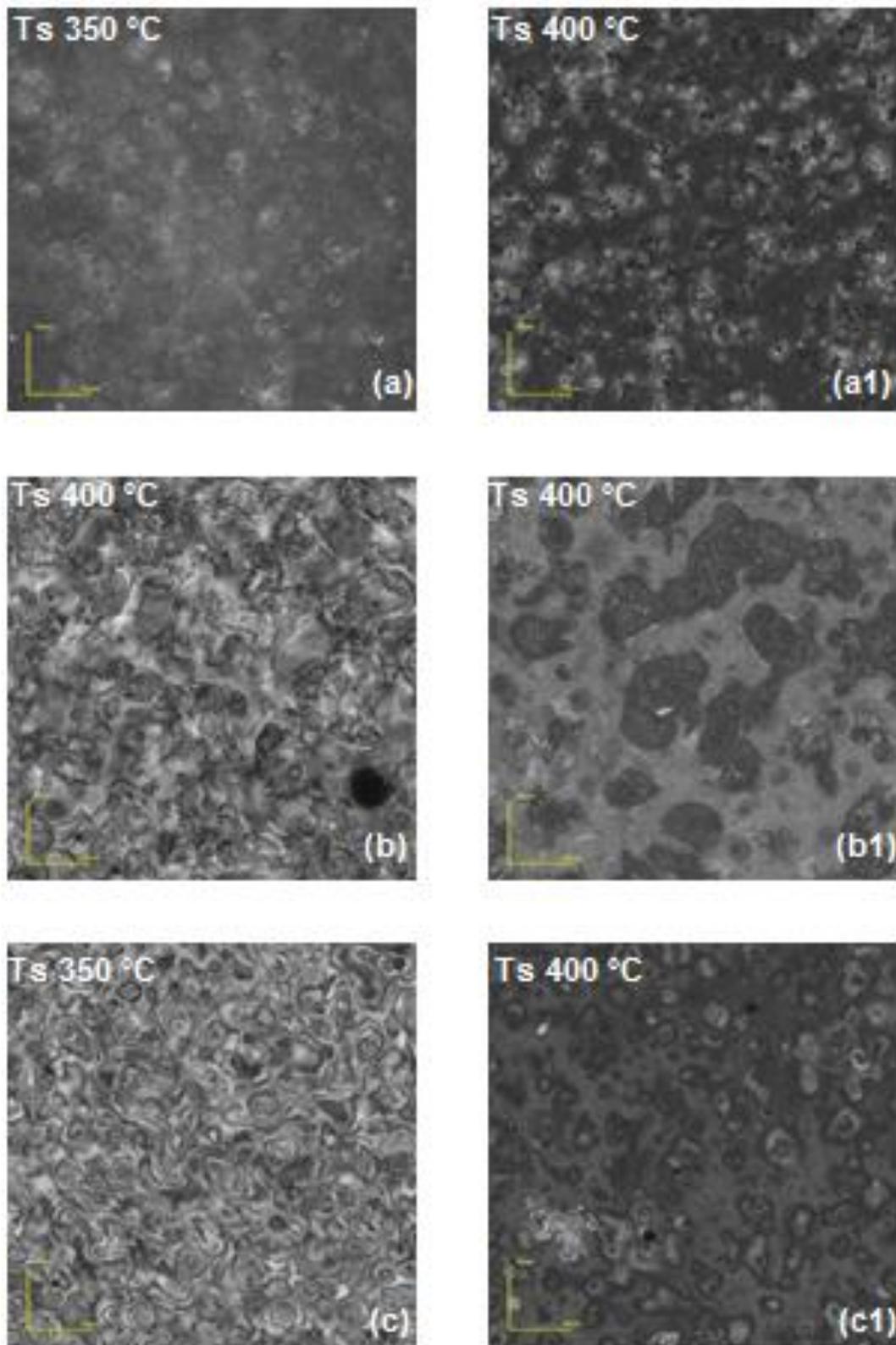


Figura 4.3 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO intrínsecos (a) e (a1), ZnO:Al(1 %at.) (b) e (b1) e ZnO:Al(2 %at.) (c) e (c1) depositados por spray-pirólise e fluxo da solução de 1,5 mL/min depositados a 350 e 400 °C respectivamente.

Nas figuras 4.4-6 pode-se observar a influência da temperatura de substrato na morfologia de filmes de ZnO depositados com fluxo de 1,5 mL/min, a 450, 475 e 500 °C (a-c), respectivamente. As micrografias mostram filmes sem trincas, aderentes e uniformes.

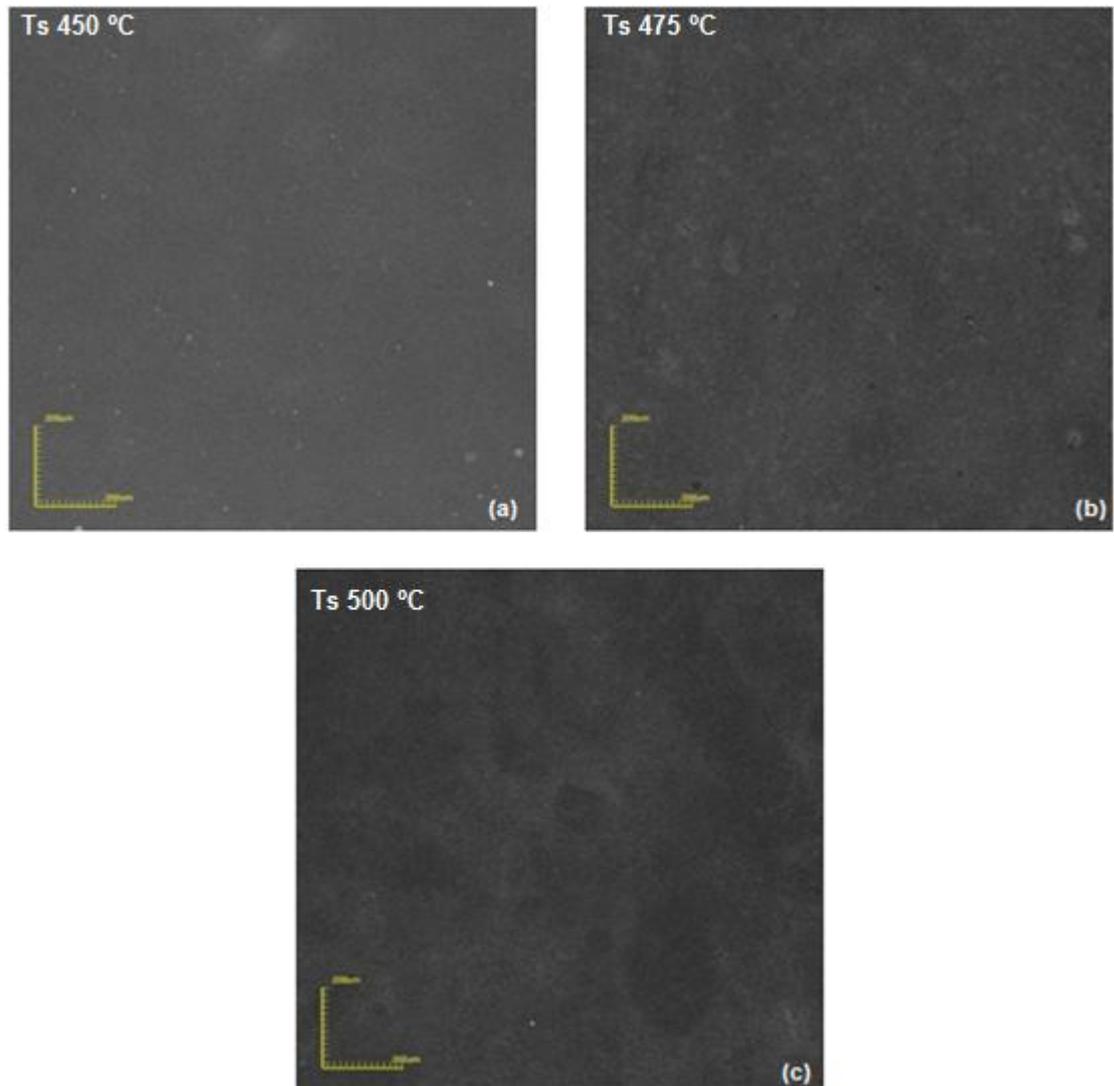


Figura 4.4 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

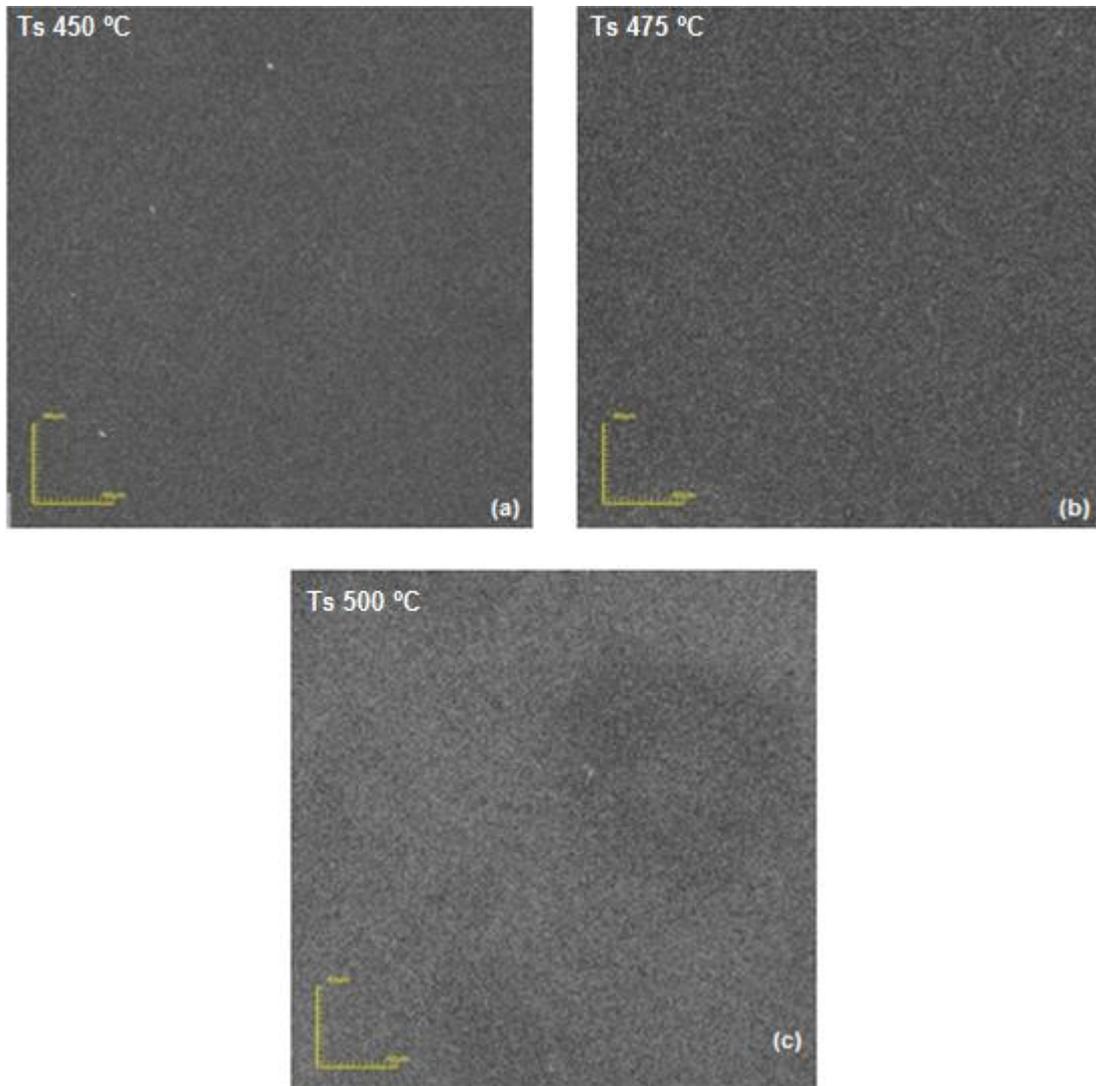


Figura 4.5 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

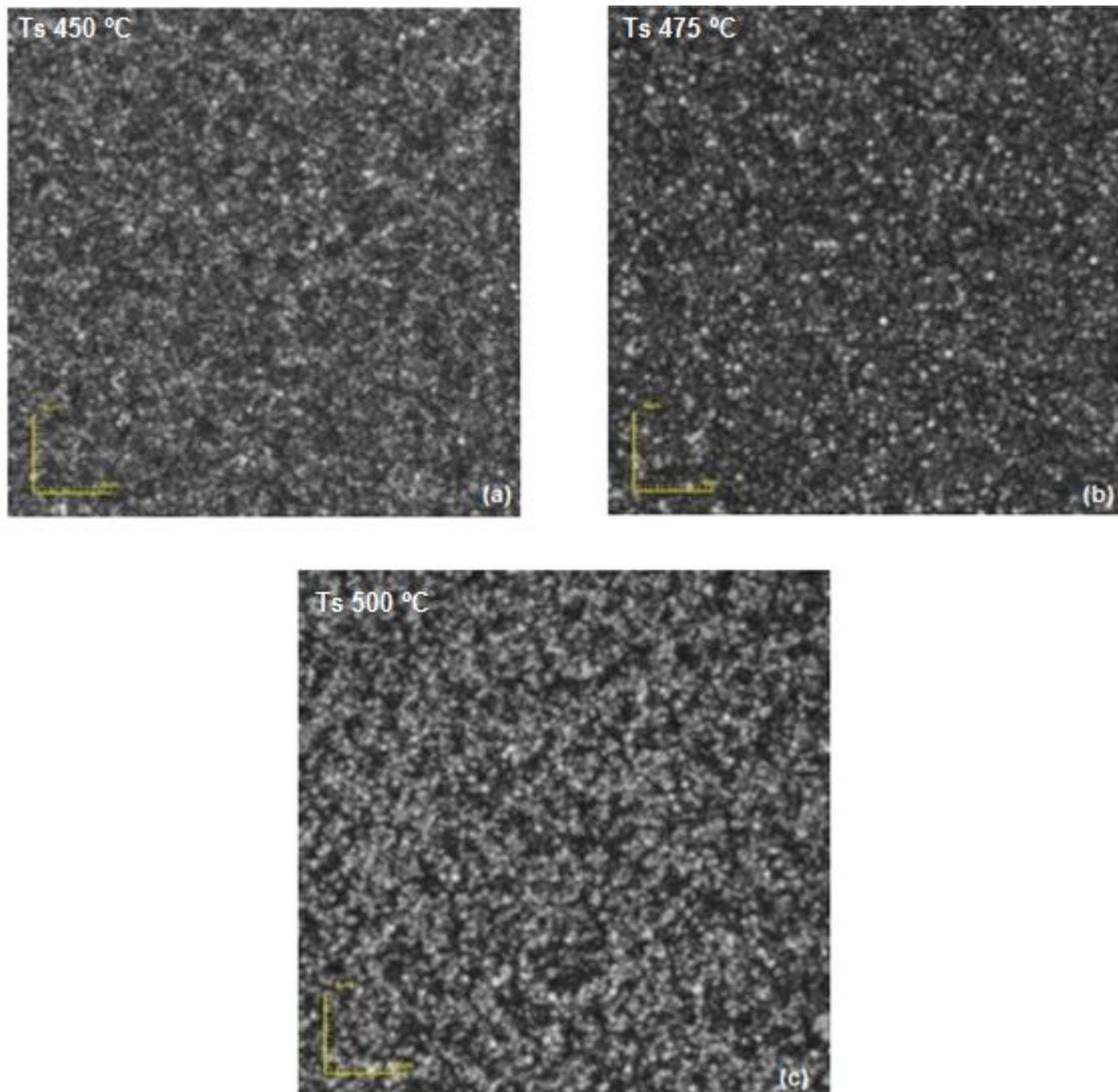


Figura 4.6 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 10682$ para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise e fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

Como observado nas figuras 4.3-6 a temperatura de deposição influenciou a morfologia dos filmes de ZnO, pois nas temperaturas de 350 e 400 °C observam-se filmes com grãos em forma quase circular, uma forte presença de sais e regiões escuras as quais poderiam ser trincas ou áreas onde a deposição do filme não foi uniforme. Já nos filmes depositados em temperaturas iguais ou superiores a 450 °C observam-se filmes com uniformidade, sem trincas e uma redução da presença de partículas salinas.

Nas figuras 4.7-9 pode-se observar a influência da temperatura de substrato na morfologia de filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados a 450, 475 e 500 °C (a-c), com fluxo de 1,5 mL/min, respectivamente.

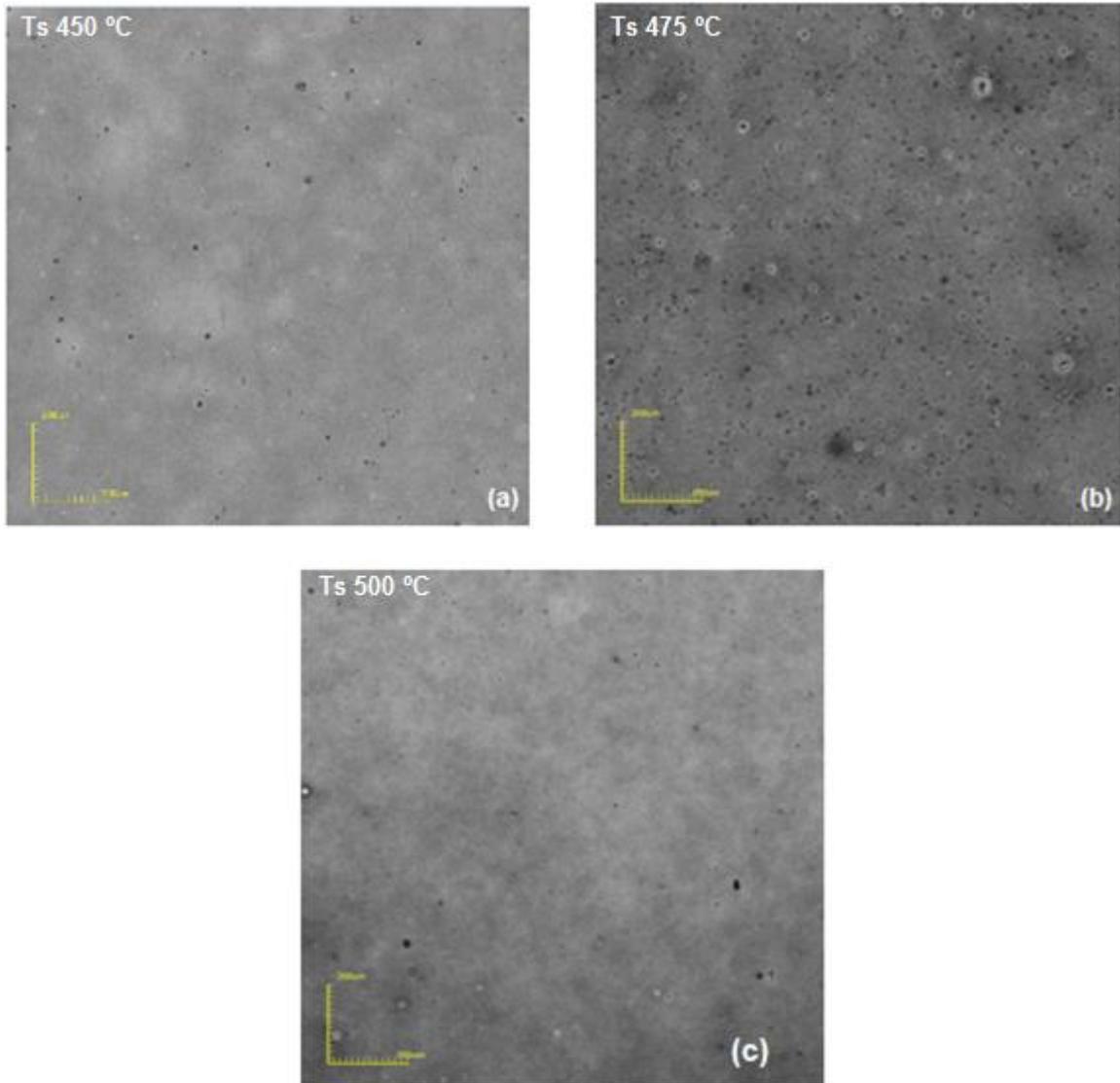


Figura 4.7 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500°C.

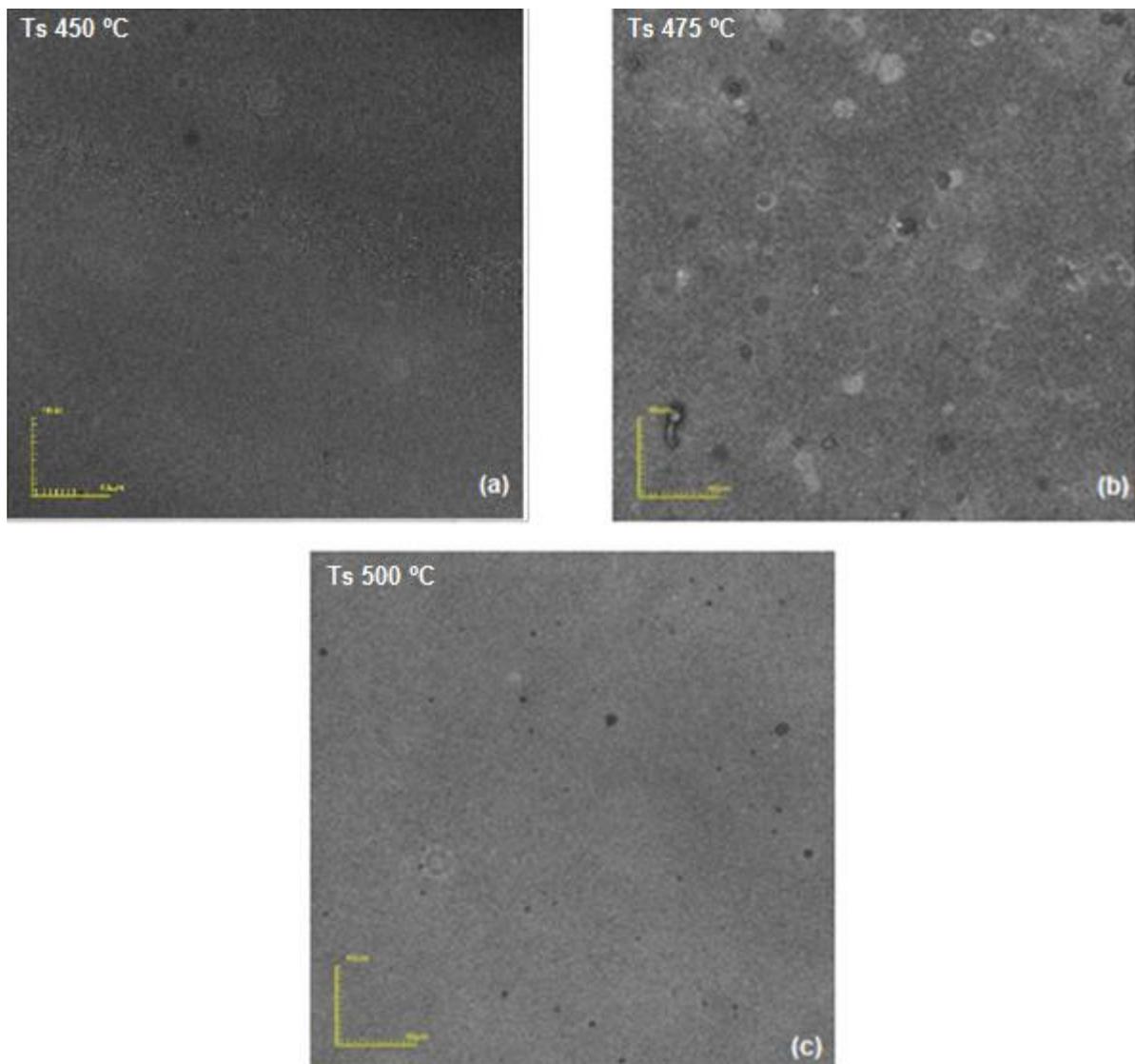


Figura 4.8 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

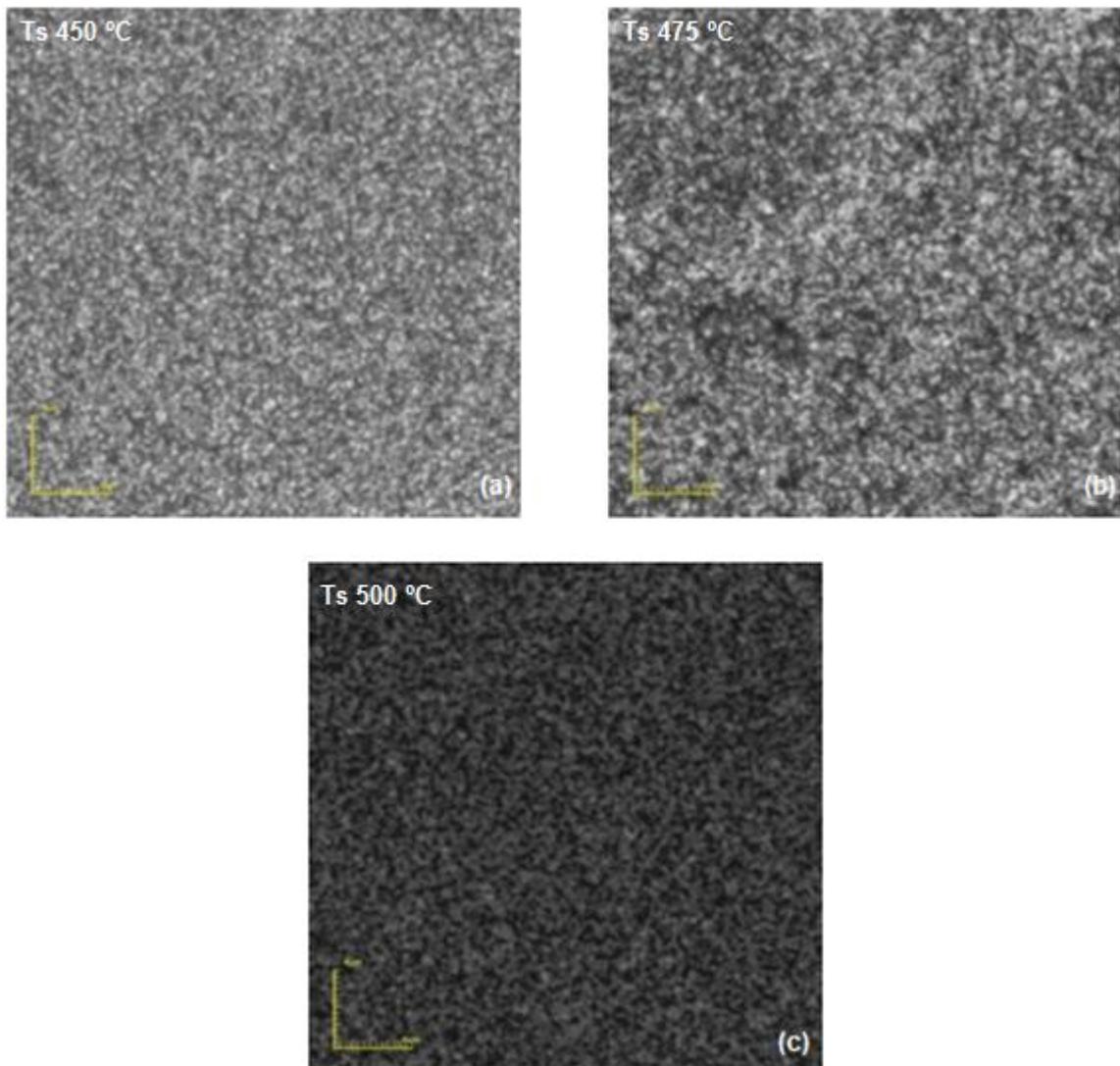


Figura 4.9 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 10682$ para filmes de ZnO:Al (1,5 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

As micrografias das figuras 4.7-9 mostram filmes sem trincas, aderentes e uniformes nas temperaturas de deposição iguais ou superiores a 450 °C. Os filmes dopados apresentaram uma excelente aderência. Estes filmes são uniformes, mas com marcada presença de regiões escuras, as quais poderiam estar relacionadas com sais sem uma total dissolução.

Nas figuras 4.10-12 pode-se observar a influência da temperatura de substrato na morfologia de filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min a 450, 475 e 500 °C (a-c) respectivamente. As micrografias mostram filmes sem trincas, aderentes e uniformes.

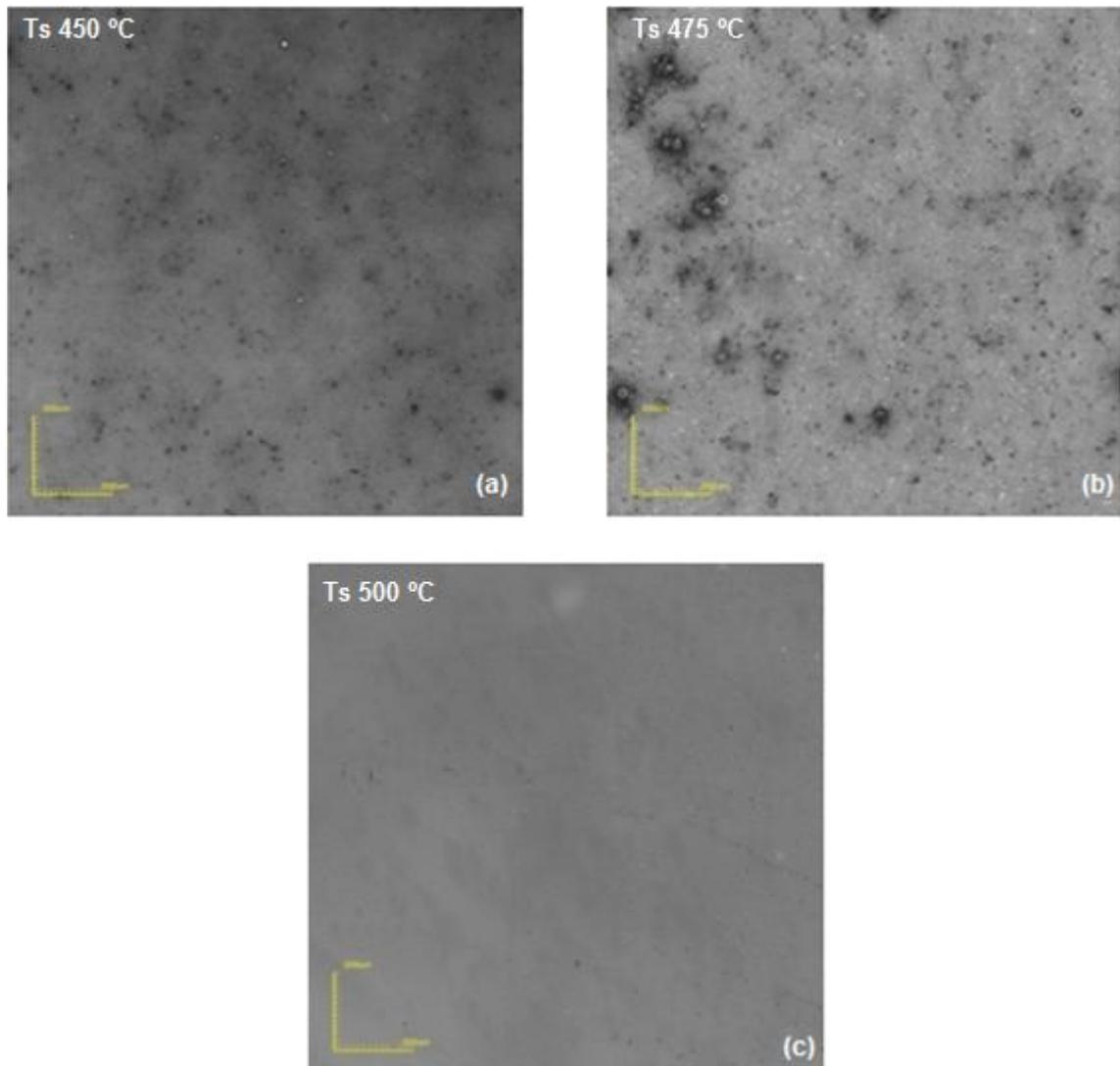


Figura 4.10 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

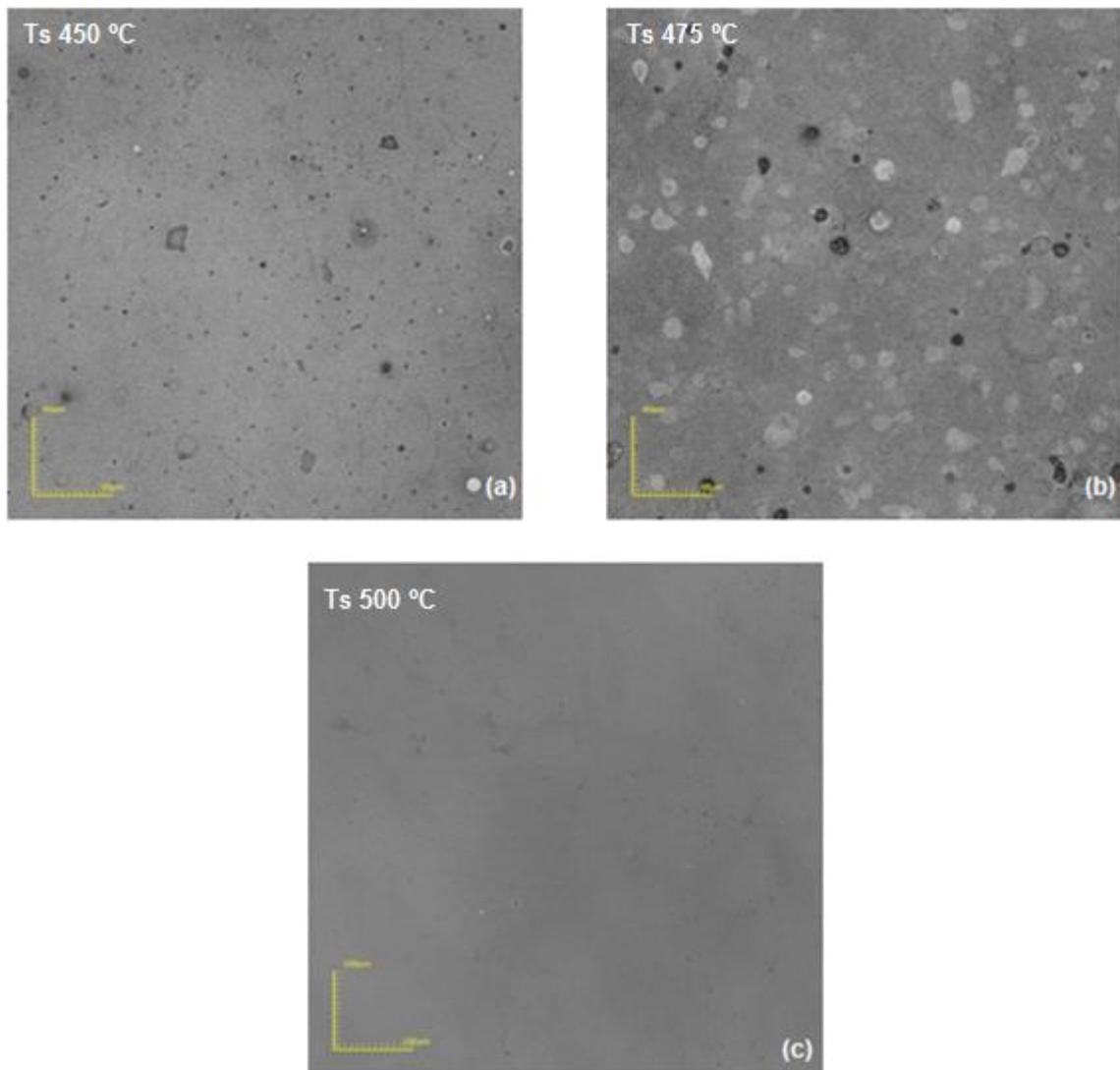


Figura 4.11 - Micrográfiás obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

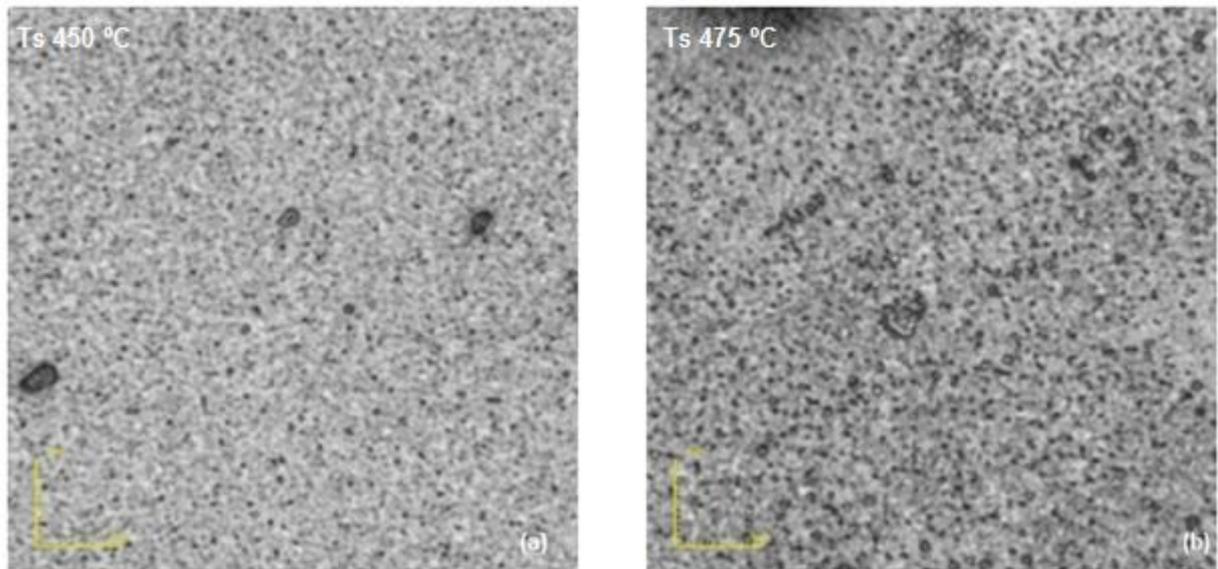


Figura 4.12 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 10682$ para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 1,5 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450 e b) 475 °C.

De acordo com as figuras 4.10-12, pode-se observar uma vez mais a influência da temperatura de substrato, pois se observam na temperatura de 350 e 400 °C filmes com predomínio de trincas e sem uniformidade. Inclusive no filme depositado em 350 °C, não se consegue observar a forma do grão. Para o filme depositado na temperatura de 475 °C percebe-se concentração de sais não totalmente dissolvidos e buracos. Para o filme depositado na temperatura de 500 °C não foi possível de obter o aumento de $\times 10682$ devido ao filme ser extremamente fino. De acordo as micrografias anteriormente expostas pode-se concluir a influência da temperatura de substrato na deposição dos filmes dopados, observando-se indicações para a temperatura de 450 °C como a temperatura ideal de deposição, pois foi nesta onde se encontraram filmes com melhor aderência, uniformidade e aspecto superficial.

4.2.2 - Efeito do fluxo de deposição na morfologia dos filmes de ZnO:Al

Nas figuras 4.13-15 podem-se observar micrografias de filmes de ZnO depositados com fluxo de deposição de 2,0 mL/min e temperatura de deposição de 450, 475 e 500 °C (a-c), respectivamente.

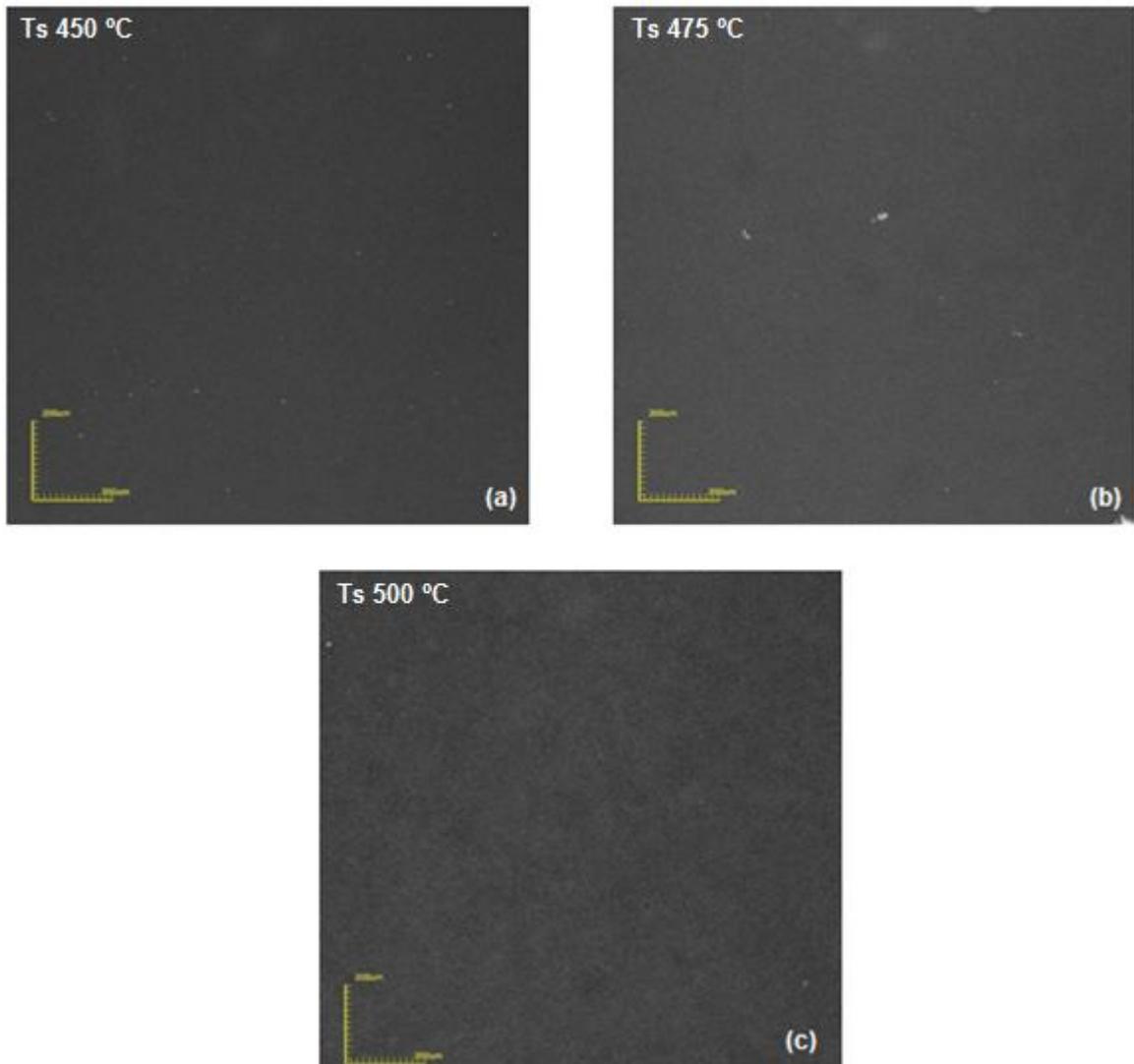


Figura 4.13 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

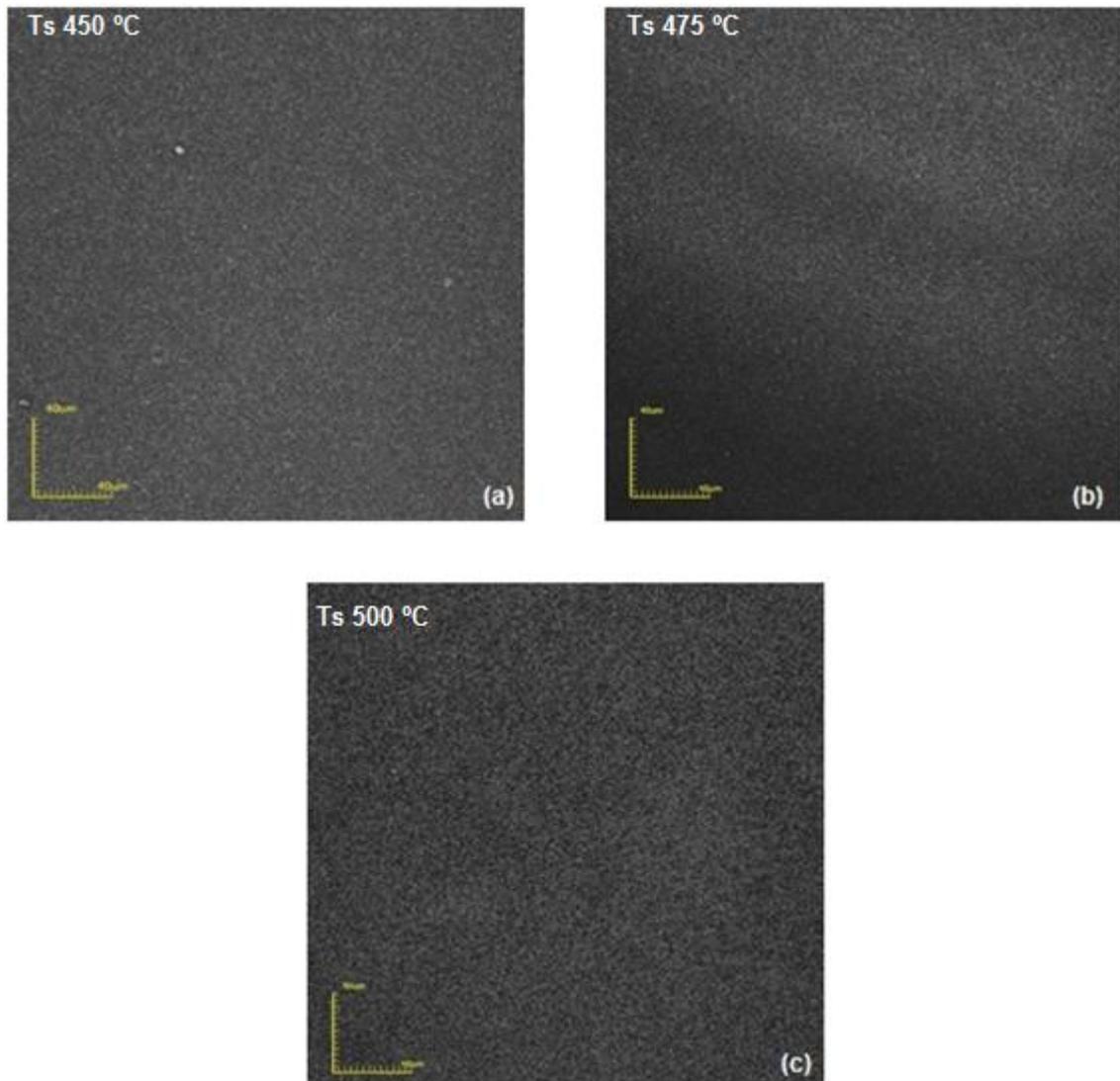


Figura 4.14 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ para filmes de ZnO intrínsecos depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

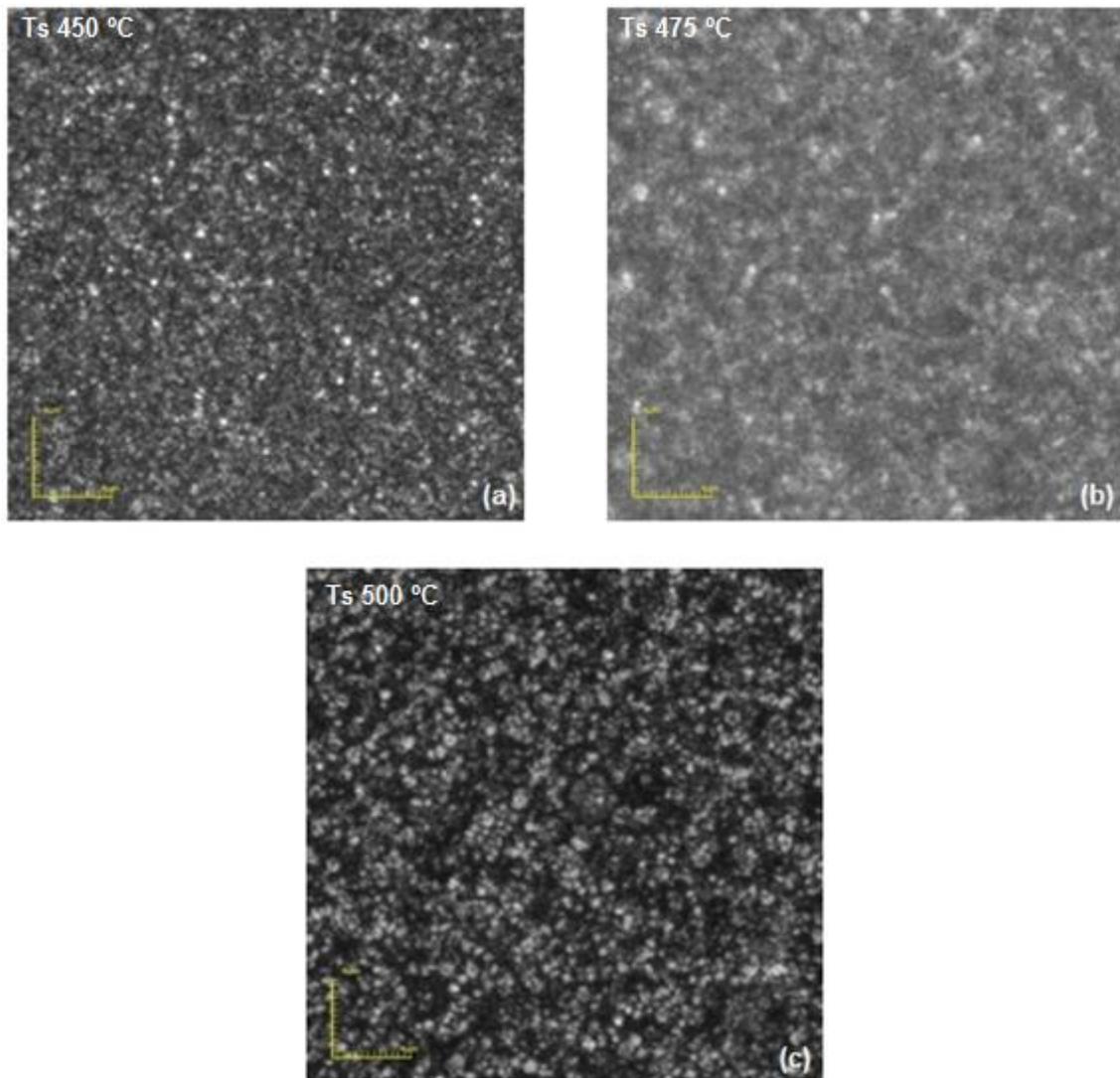


Figura 4.15 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 10682$ para filmes de ZnO depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

Nas micrografias das figuras 4.13-15 pode-se observar que nos filmes com o fluxo da solução de 2,0 mL/min não se tem uma diferença marcante na forma do grão, mas sim uma maior concentração de sais não totalmente dissolvidos. Os filmes continuam sendo uniformes e altamente aderentes nas temperaturas de deposição iguais ou superiores a 450 °C. Os filmes depositados nas temperaturas de 350 e 400 °C apresentam o mesmo padrão de comportamento dos filmes obtidos com fluxo de 1,5 ml/min, ou seja, filmes com trincas, sem uniformidade e aderência ao substrato.

Nas figuras 4.16-18 pode-se observar a influência do fluxo na morfologia de filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min, na temperatura de substrato de 450, 475 e 500 °C (a-c), respectivamente.

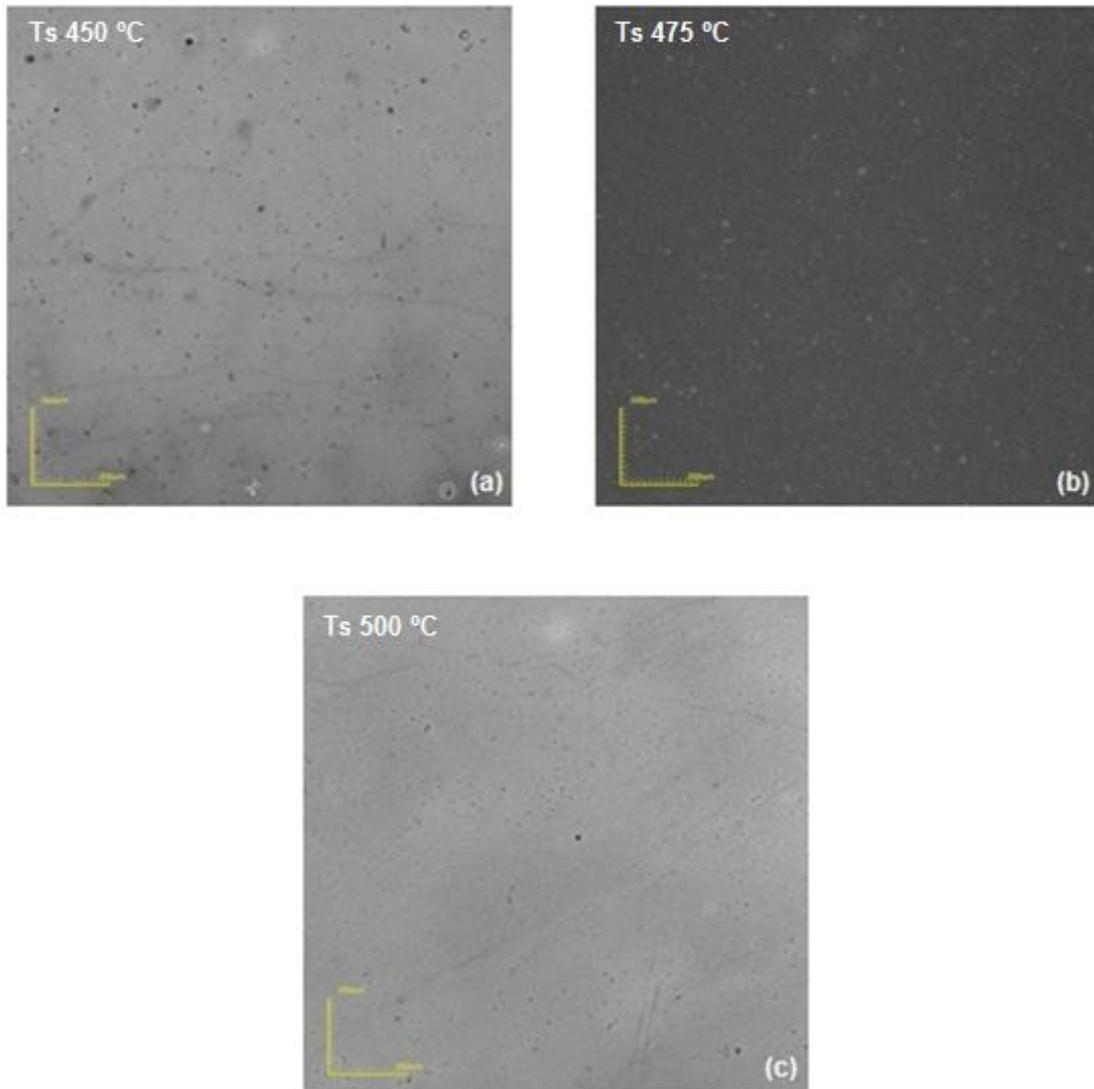


Figura 4.16 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

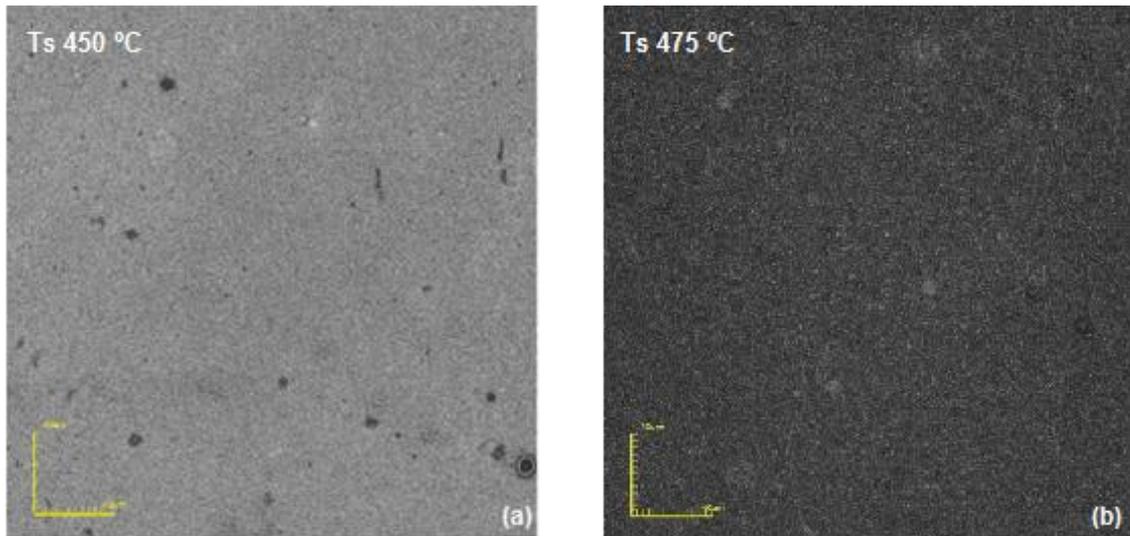


Figura 4.17 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450 e b) 475 °C.

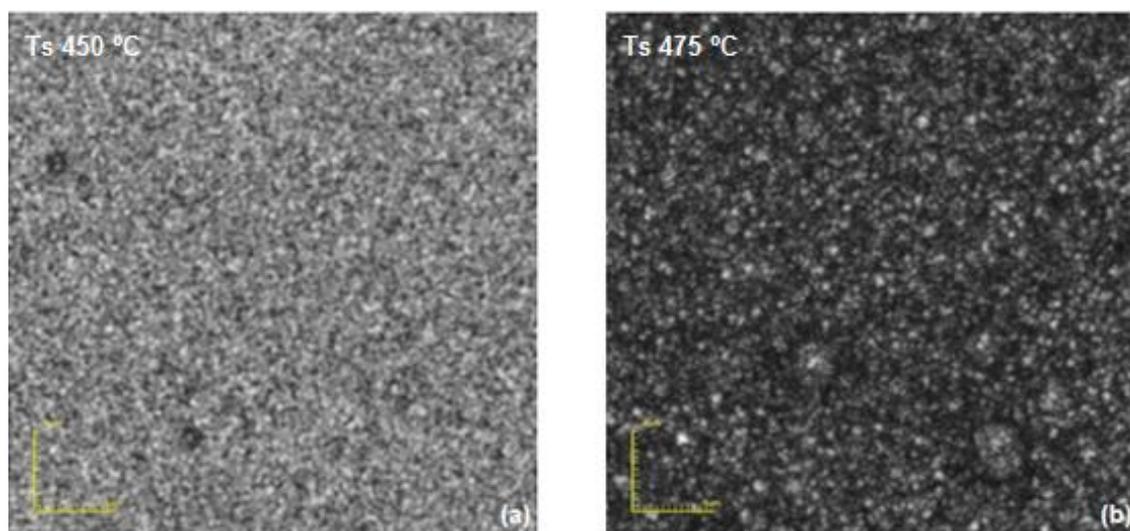


Figura 4.18 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x10682 para filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450 e b) 475 °C.

É possível observar nas figuras 4.16-18, que o comportamento segue sendo similar ao apresentado pelos filmes depositados com fluxo de 1,5 mL/min.

Nas figuras 4.19-21 pode-se observar a influência do fluxo na morfologia de filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min na temperatura de substrato de 450, 475 e 500 °C (a-c), respectivamente.

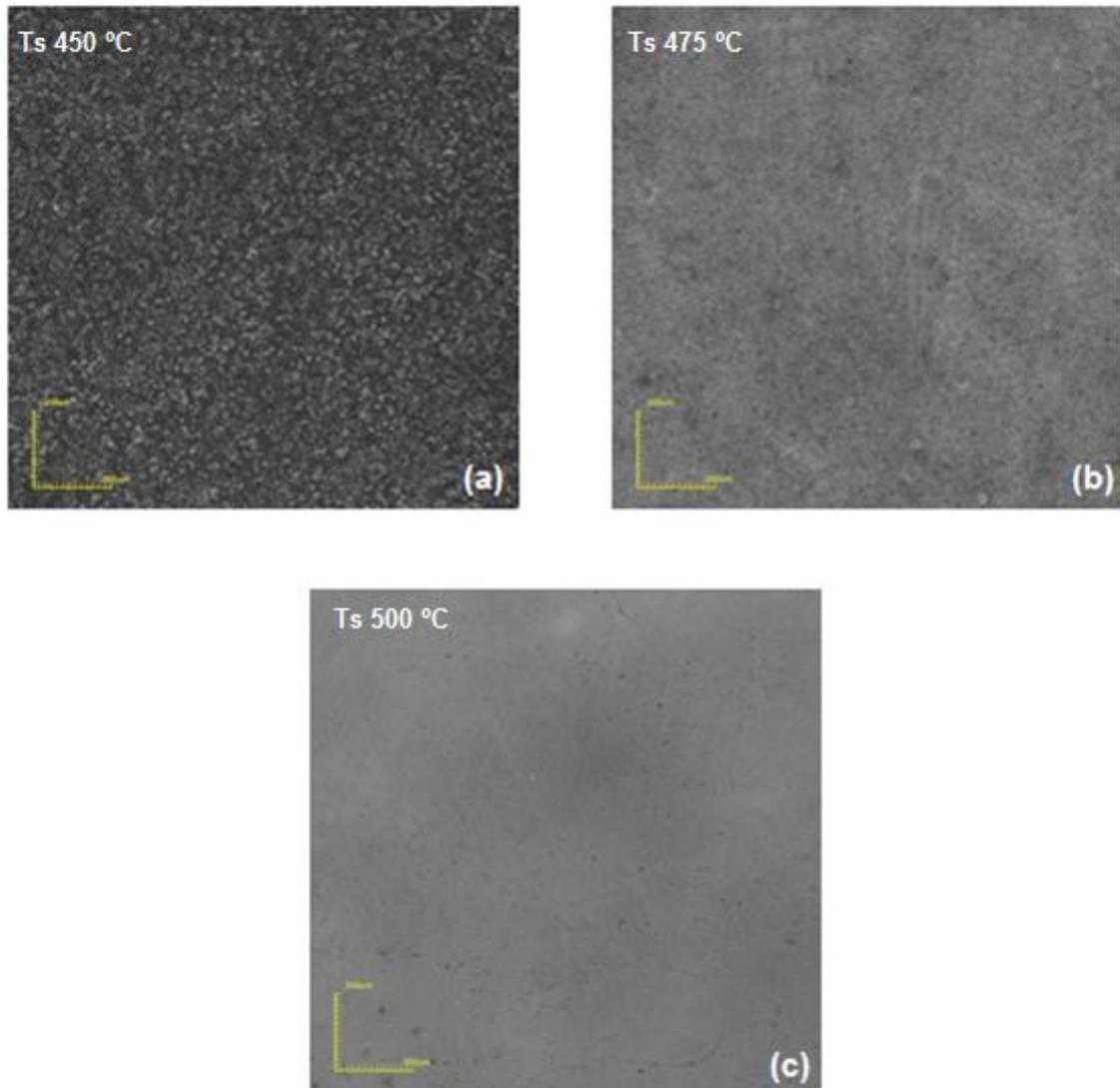


Figura 4.19 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x216 para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

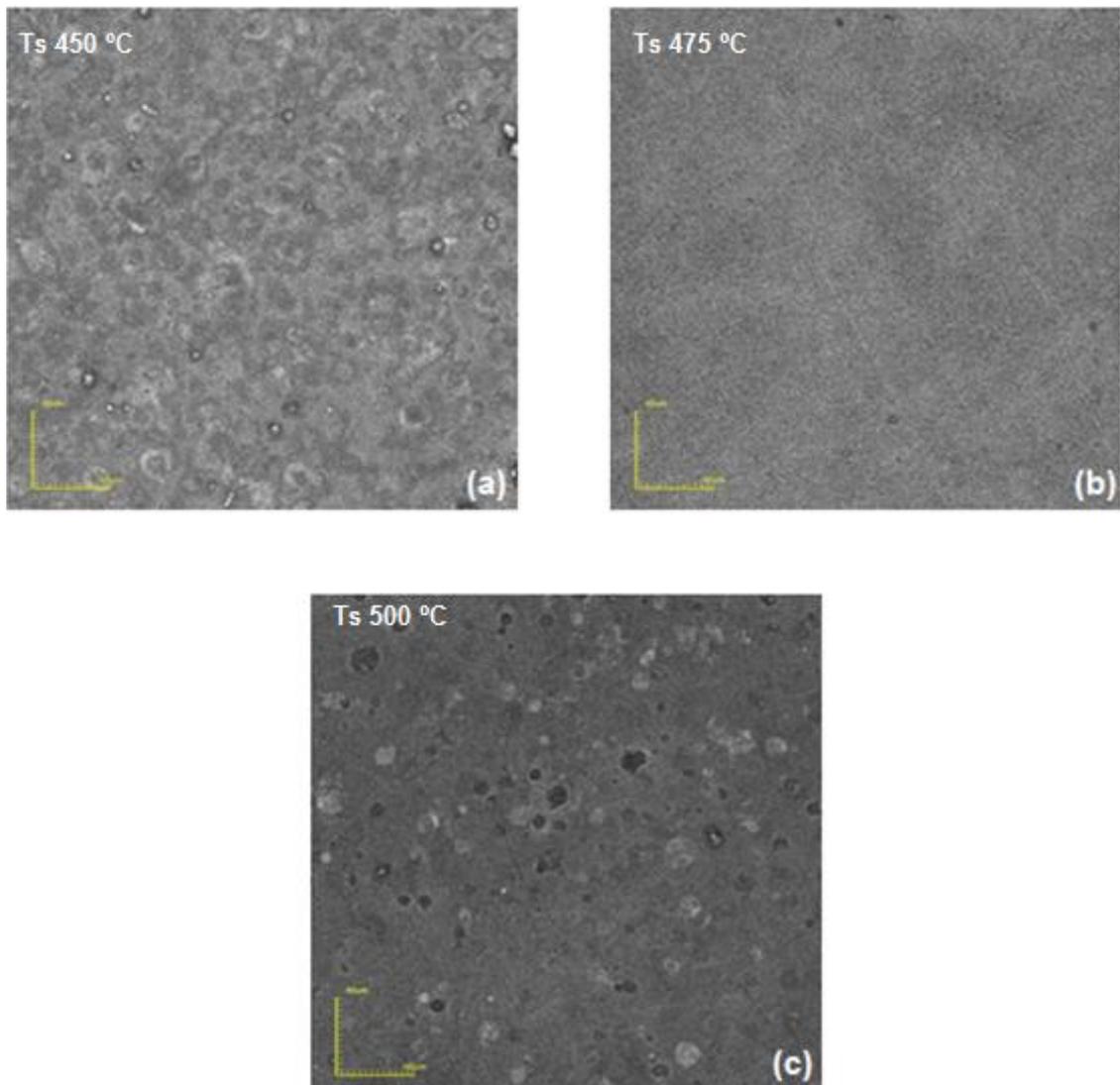


Figura 4.20 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

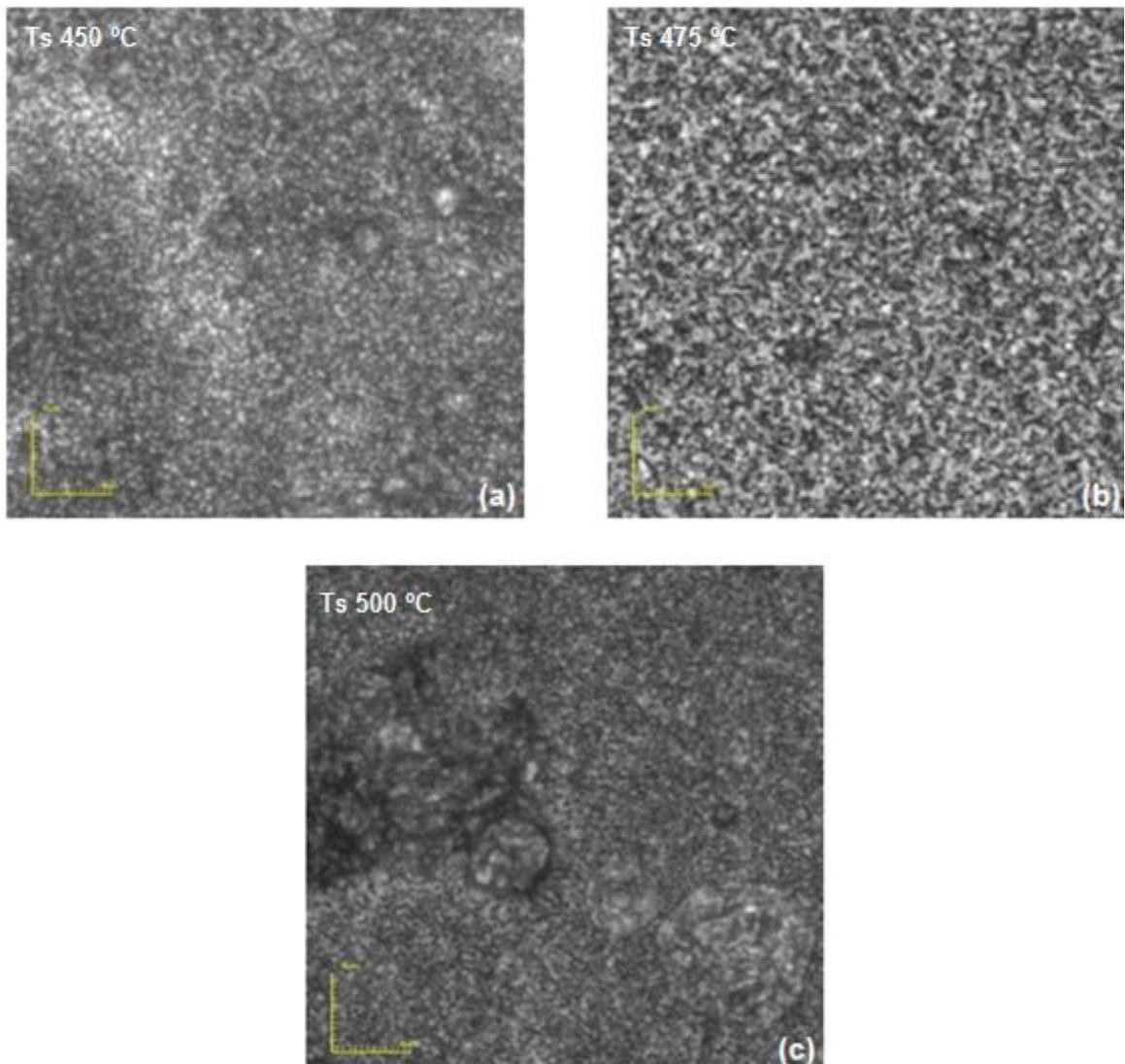


Figura 4.21 - Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 10682$ para filmes de ZnO:Al (2 %at.) depositados por spray-pirólise com fluxo da solução de 2,0 mL/min em função da temperatura de deposição: a) 450, b) 475 e c) 500 °C.

Nas figuras 4.19-21 mais uma vez pode-se observar que os filmes depositados nas temperaturas superiores a 450 °C seguem o mesmo comportamento que dos filmes apresentados anteriormente, onde se observam filmes homogêneos, sem trincas e aderentes ao substrato.

4.2.3 – Micrografias em 3D para filmes de ZnO depositados na temperatura de 450 °C em função da concentração de Al.

Na figura 4.22 são apresentadas micrografias em 3D de filmes de ZnO e ZnO:Al com fluxo de deposição de 2,0 mL/min para filmes depositados na temperatura de 450 °C. Estas micrografias são utilizadas para demonstrar o efeito da dopagem na morfologia superficial dos filmes, apresentando uma maior uniformidade no filme ZnO (a) que nos filmes de ZnO:Al 1 %at. (b) e 2 %at. (c), respectivamente.

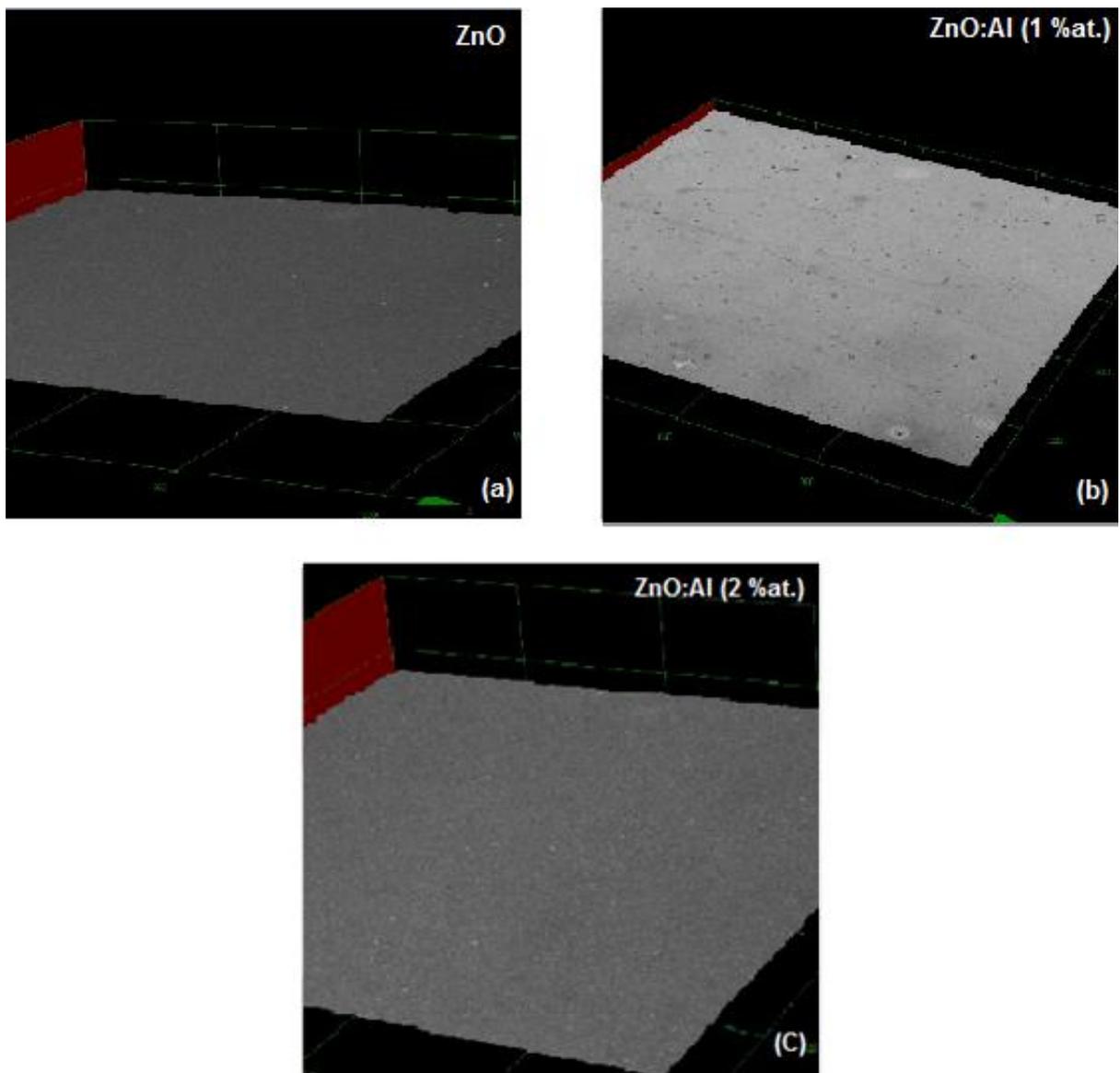


Figura 4.22 – Micrografias em 3D de filmes de ZnO com aumento de x216 obtidas por microscopia confocal aumento de x216 para filmes de ZnO depositados na temperatura de 450 °C e fluxo de 2,0 mL/min para: a) ZnO, b) ZnO:Al (1 %at.) e c) ZnO:Al (2 %at.).

4.3 - Efeito da temperatura de deposição, fluxo de solução e dopagem na espessura dos filmes.

Obtiveram-se micrografias da secção transversal para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados a 350, 400, 450, 475 e 500 °C e fluxo de deposição de 1,5 e 2,0 mL/min, utilizando o microscópio Confocal com a finalidade de obter a espessura dos filmes depositados. Para exemplificar a medida da espessura, as figuras 4.23 - 25 mostram micrografias da secção transversal dos filmes de ZnO e ZnO:Al (1 e 2 %at.) depositados a 450 °C.

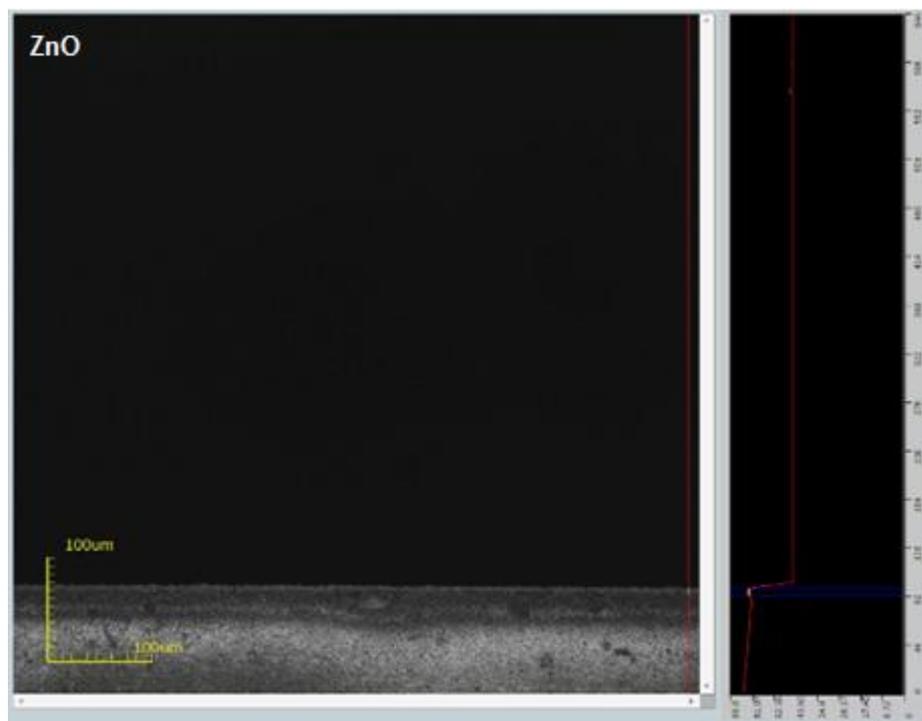


Figura 4.23 – Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal com aumento de x430 de filme de ZnO depositado na temperatura de 450 °C com fluxo de 2,0 mL/min.

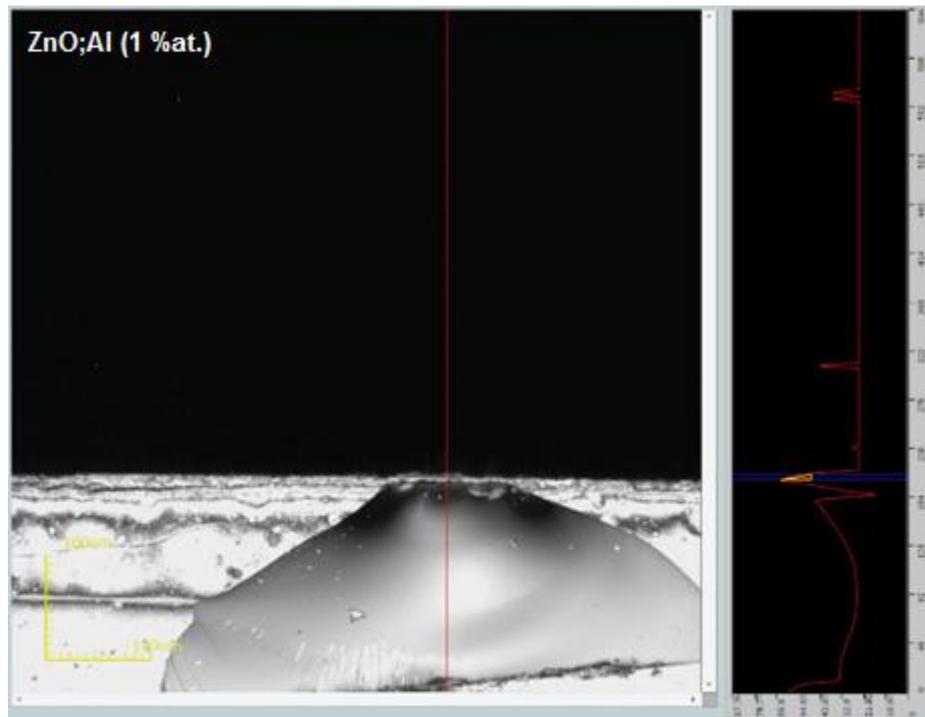


Figura 4.24 - Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de ZnO:Al (1%at.) depositado na temperatura de 450 °C com fluxo de 2,0 mL/min.

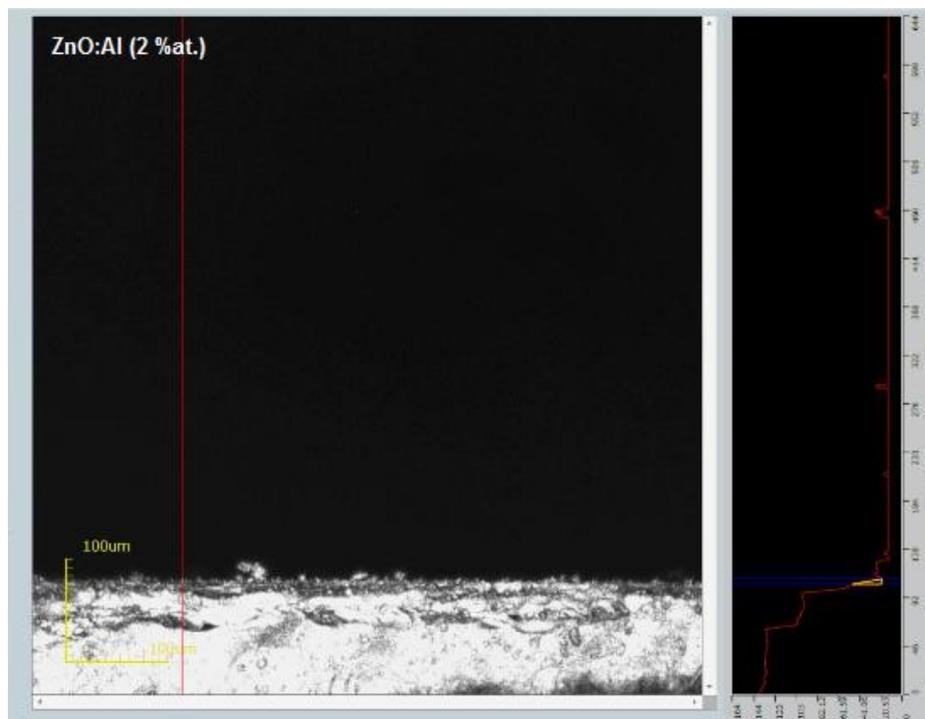


Figura 4.25 - Micrografia obtida por microscopia confocal da secção transversal de filme de ZnO:Al (2 %at.) depositado na temperatura de 450 °C com fluxo de 2,0 mL/min.

A tabela 4.3 mostra as espessuras dos filmes obtidas através de micrografias da secção transversal dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.).

Tabela 4.3 – Espessura de filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em função da temperatura, fluxo da solução e dopagem.

Temperatura de substrato (°C)	Espessura do filme (μm)					
	ZnO		Al (1 %at.)		Al (2 %at.)	
	Fluxo da solução (mL/min)					
	1,5	2,0	1,5	2,0	1,5	2,0
350	10,06	29,64	13,78	28,81	13,78	30,21
400	11,27	17,53	8,80	15,03	7,54	15,03
450	4,60	6,91	4,40	10,02	3,27	6,28
475	4,40	5,06	3,29	2,51	3,77	3,77
500	2,20	2,93	2,51	3,14	2,51	3,77

As figuras 4.26 e 27 mostram o comportamento da espessura dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em relação a temperatura e fluxo de deposição

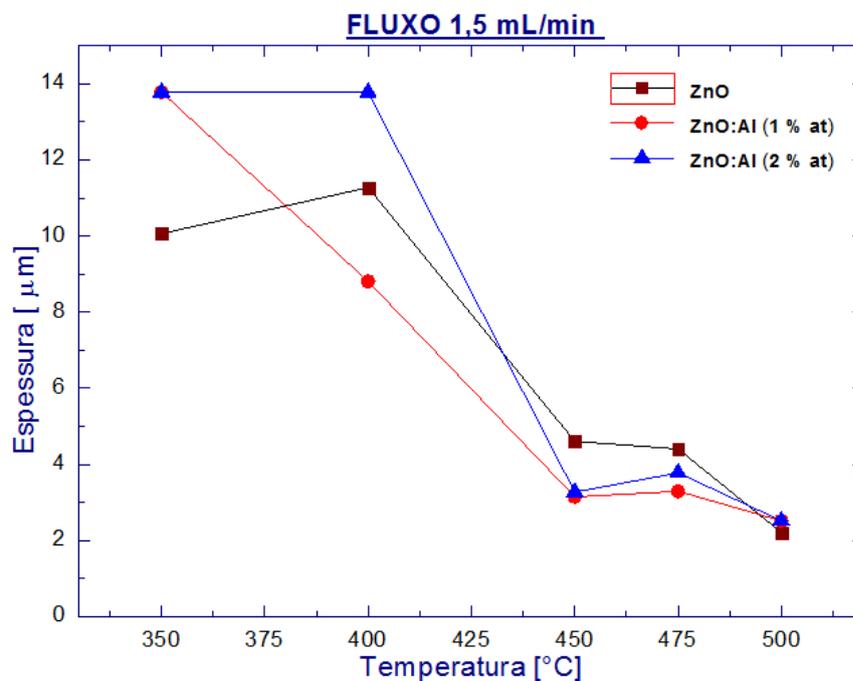


Figura 4.26 – Gráfico da variação da espessura dos filmes de ZnO e ZnO:Al (1 e 2 %at.) em função da temperatura de substrato para filmes depositados com fluxo de deposição de 1,5 mL/min.

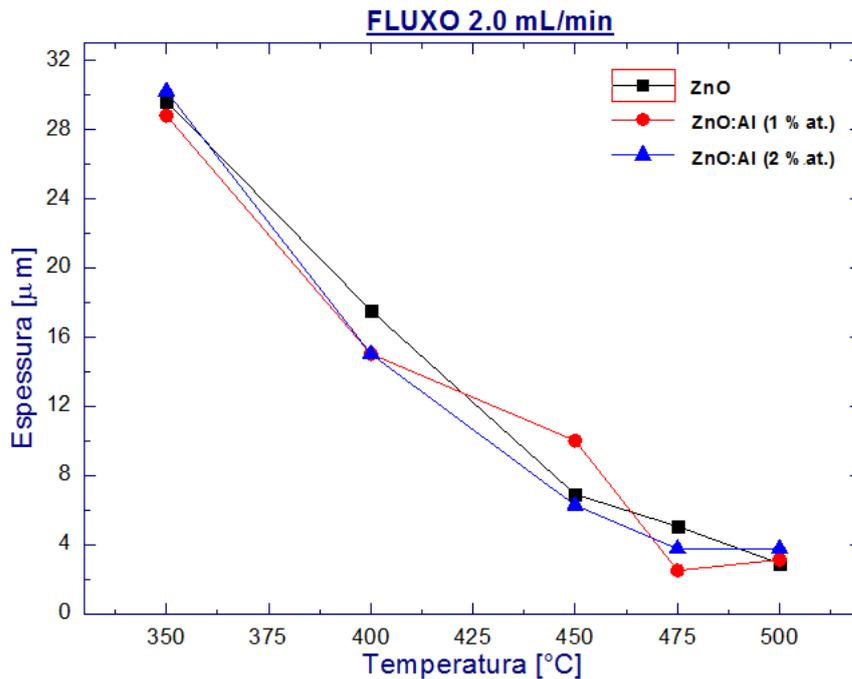


Figura 4.27 - Gráfico da variação da espessura dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em função da temperatura de substrato para filmes depositados com fluxo de deposição de 2,0 mL/min.

Através de micrografias da seção transversal obtidas por microscopia confocal foi investigada a influência da temperatura de substrato, fluxo da deposição e dopagem na espessura do filme de ZnO:Al, ver figuras 4.23-27 e tabela 4.3. A dependência encontrada denota um comportamento que pode ser esperado ao se considerar as características da técnica de spray-pirólise. Foi observada a redução da espessura com o aumento da temperatura de substrato. Com relação à dopagem existe uma diminuição e posterior aumento da espessura como resultado da diferença no tamanho do raio atômico entre o Al e o Zn. Com relação ao fluxo de solução observou-se um aumento na espessura do filme com a elevação do fluxo, já que se tem maior quantidade de material atingindo o substrato.

4.4 – Caracterização elétrica

Foram analisados filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados sobre substratos de vidro com o tempo de deposição e pressão de gás de arrastre fixos, variando a temperatura de substrato, fluxo da solução precursora e a concentração de dopagem com o intuito de estimar-se a condutividade elétrica e a energia de ativação do processo de condução.

4.4.1 – Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZnO:Al

Na figura 4.28 observa-se a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida (em graus Kelvin) para filmes de ZnO intrínsecos depositados nas temperaturas de 350, 400, 450, 475, e 500 °C. Com base na análise individual de cada temperatura de substrato, pode-se inferir da existência de três supostas regiões, as quais foram chamadas de temperatura alta (TA) para temperaturas de medida iguais ou superiores a 400 °C, temperatura baixa (TB) para temperaturas de medida iguais ou menores que 350 °C e a região de transição compreendida entre as temperaturas de 350 e 400 °C. É possível perceber que existe uma elevação contínua da condutividade (σ) com a temperatura, indicando um comportamento característico de um material semicondutor, comportamento representado pelo aumento da condutividade resultante da agitação térmica dos átomos e desorção das espécies de oxigênio. Também foram calculadas as energias de ativação correspondentes às regiões TA e TB, as quais podem ser observadas na tabela 4.4.

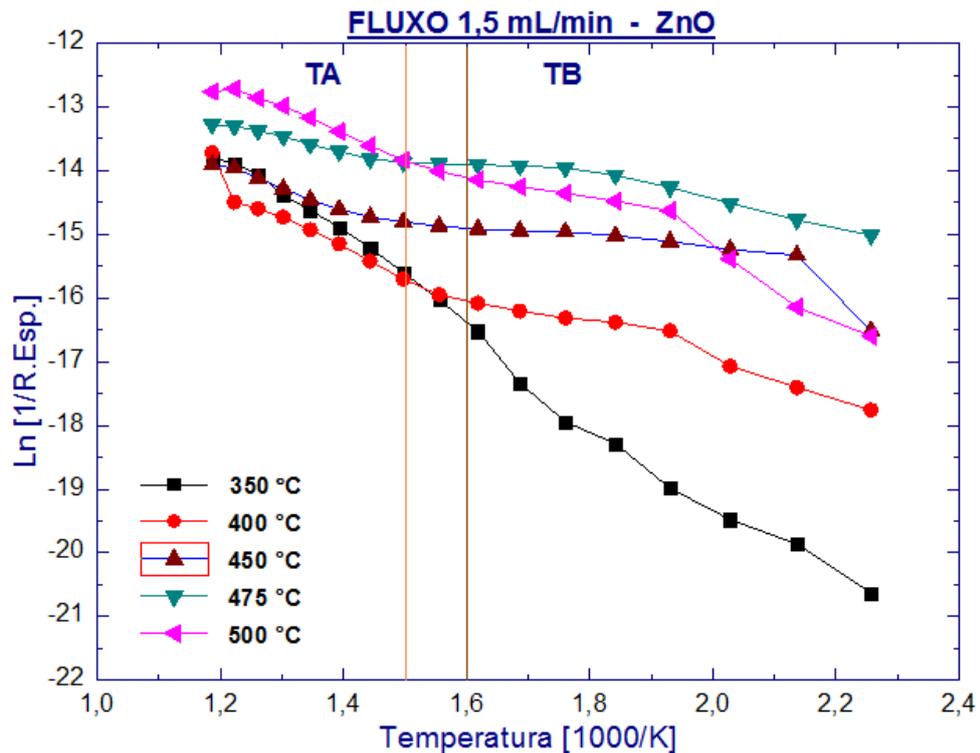


Figura 4.28 – Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO com fluxo de solução precursora de 1,5 mL/min depositados em temperaturas entre 350 e 500 °C.

Na tabela 4.4 estão registrados os valores de energia de ativação para as regiões anteriormente definidas como TA e TB, para filmes de ZnO intrínsecos nas temperaturas de substrato para 350, 400, 450, 475 e 500 °C. Para estes cálculos foi utilizada a equação de Arrhenius (Eq. 3.2.3.6).

Tabela 4.4 – Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO nas regiões definidas como temperatura alta (TA) e temperatura baixa (TB)

Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)	
	TA	TB
350	0,524	0,408
400	0,453	0,220
450	0,271	0,067
475	0,164	0,145
500	0,323	0,320

Como observado na figura 4.28 na região de TA o filme que apresentou uma melhor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 500 °C. Na mesma região o filme com menor condutividade foi o filme de 400 °C. Para a região de TB o filme com melhor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 475 °C e o

filme com menor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 350 °C. Dos resultados obtidos na tabela 4.4 relacionados com a energia de ativação podem-se relacionar com a figura 2.5, onde para a região de TA, relacionam-se com as vacâncias deixadas pelo Zn_i , para valores iguais ou menores a 0,8 eV. Já na TB estão relacionados com as vacâncias de O_2 .

Na figura 4.29 é apresentado o gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (1 %at.) (A1) com fluxo de deposição da solução precursora de 1,5 mL/min e depositados nas temperaturas de 350, 400, 450, 475 e 500 °C.

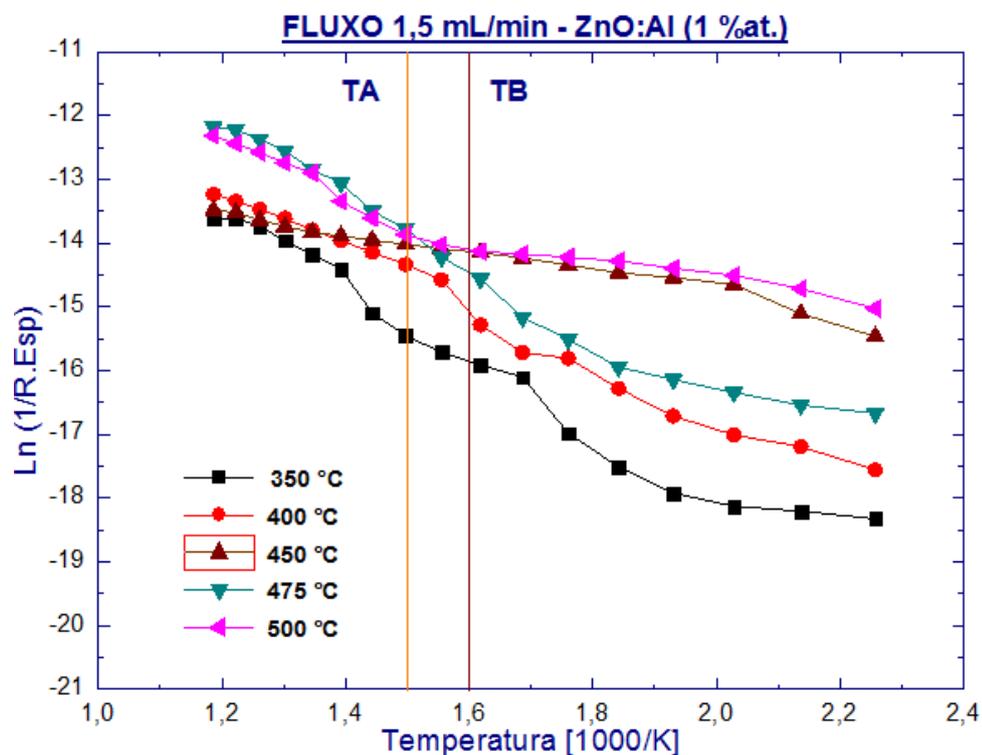


Figura 4.29 – Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (1 %at.) com fluxo de deposição 1,5 mL/min depositados em temperaturas entre 350 e 500 °C.

Comparando-se as figuras 4.28 e 4.29 pode-se observar nos filmes dopados com alumínio (1 %at.) um leve aumento na condutividade dos filmes devido à incorporação do dopante, como exposto por Dghoughi L. *et al.*, (2010). Isto acontece quando a resistividade diminui em consequência da substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons do Al^{3+} na estrutura do ZnO. Na figura 4.29 pode se observar que para a região

de TA o filme que apresentou melhor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 475 °C e o filme com menor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 350 °C. Já na região de TB o filme que apresentou melhor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 500 °C e o filme com menor condutividade foi o filme de 350 °C. Observa-se também uma melhoria na condutividade do filme depositado na temperatura de 450 °C na região de TB.

Na tabela 4.5 são apresentados os valores de energia de ativação para as regiões definidas como TA e TB, para filmes de ZnO:Al (1 %at.) nas temperaturas de substrato para 350, 400, 450, 475 e 500 °C e fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min, para estes cálculos foi utilizada a equação de Arrhenius (Eq. 3.2.3.6).

Tabela 4.5 - Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO:Al (1 %at.) nas regiões definidas como TA e TB.

Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)	
	TA	TB
350	0,529	0,340
400	0,314	0,341
450	0,145	0,159
475	0,492	0,298
500	0,431	0,111

Na figura 4.30 é apresentado o gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (2 %at.) com fluxo de deposição da solução precursora de 1,5 mL/min e depositados nas temperaturas de 350, 400, 450, 475 e 500 °C. Os filmes que apresentaram uma maior condutividade na região de TA foram os filmes depositados na temperatura de 500 °C. Já na região de TB o filme o apresentou melhor condutividade foi o filme depositado na temperatura de 450 °C. Em ambas as regiões o filme depositado na temperatura de 350 °C foi o que apresentou a menor condutividade.

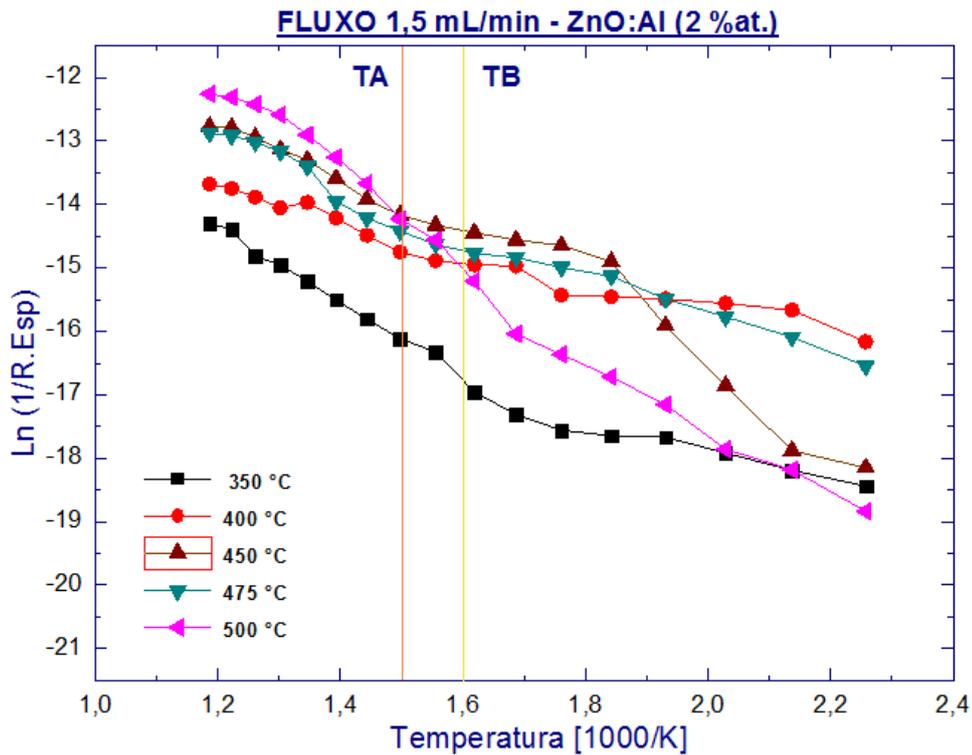


Figura 4.30 - Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al(2 %at.) com fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min depositados entre 350 e 500 °C.

Na tabela 4.6 são apresentados os valores de energia de ativação para as regiões definidas como TA e TB, para filmes de ZnO:Al (2 %at.), fluxo de deposição 1,5 mL/min, nas temperaturas de substrato para 350, 400, 450, 475 e 500 °C. Nestes cálculos foi utilizada a equação de Arrhenius (Eq. 3.2.3.6).

Tabela 4.6 - Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO:Al (2 %at.) nas regiões definidas como TA e TB.

Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)	
	TA	TB
350	0,512	0,178
400	0,291	0,099
450	0,401	0,137
475	0,462	0,234
500	0,573	0,395

Na figura 4.31 é apresentado o gráfico de energia de ativação nas regiões TA(a) e TB(b) em relação à temperatura de deposição com fluxo de deposição de 1,5 mL/min.

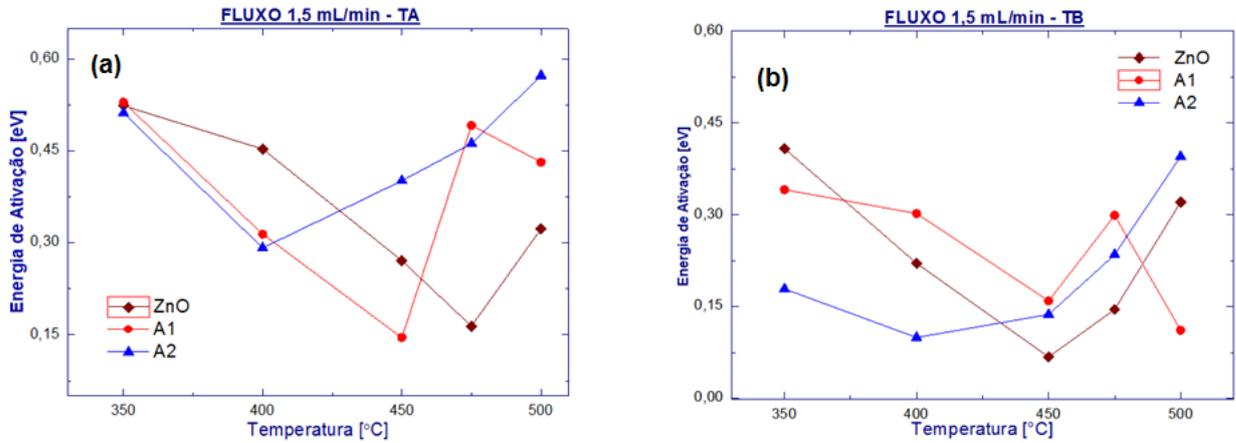


Figura 4.31 – Gráfico de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO e ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição de 1,5 mL/min e temperatura de deposição de 350, 400, 450, 475 e 500 °C.

Como observado na figura 4.31 e comparando a região de temperatura alta (TA) com a região de temperatura baixa (TB) foi esta última a que apresentou um melhor comportamento para os filmes de ZnO (0, 1 e 2 %at.), já que foram obtidos valores mínimos de energia de ativação com respeito a região de TA.

4.4.2 – Variação da condutividade elétrica em função do fluxo e dopagem dos filmes de ZnO:Al

Nas figuras 4.32 e 4.33 são apresentados os gráficos da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição de 1,5 e 2,0 mL/min, respectivamente e temperatura de substrato de 450 °C.

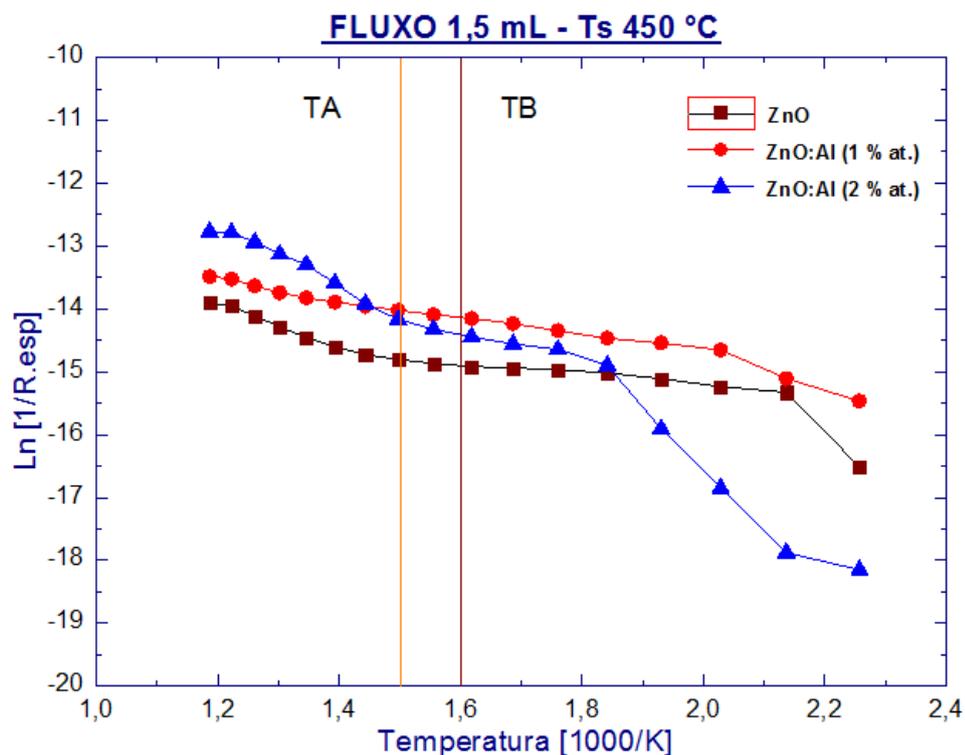


Figura 4.32 – Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min depositados na temperatura de 450 °C.

Como observado na figura 4-32 na região de TA o filme que apresentou maior condutividade foi o filme de ZnO:Al (2 %at.). Já na região de TB o filme ZnO:Al (1 %at.) apresentou melhor condutividade.

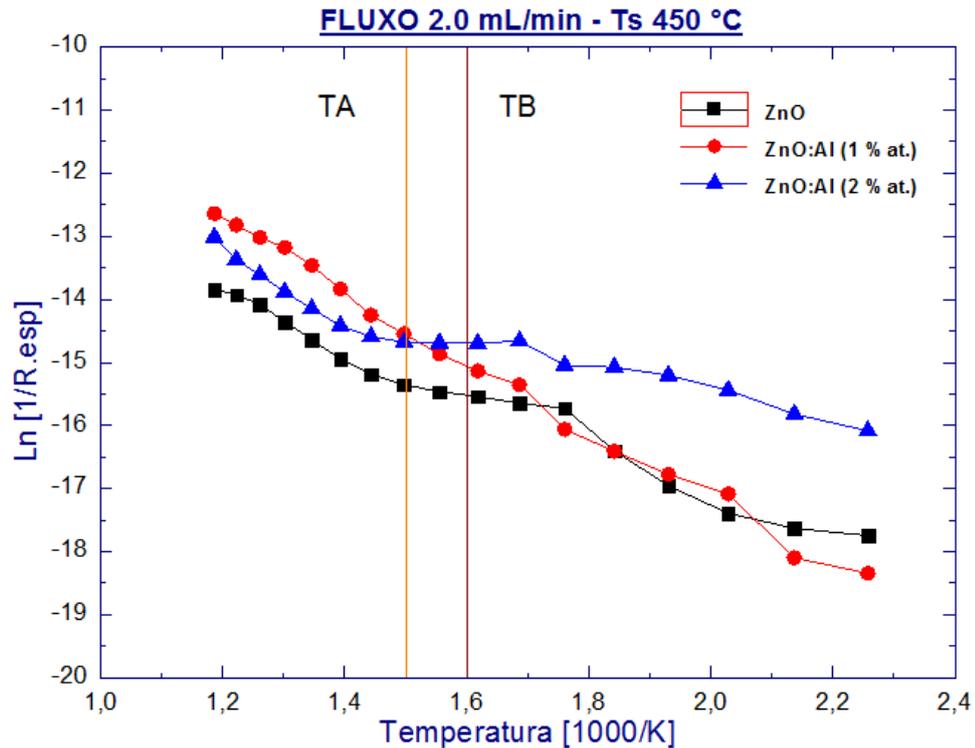


Figura 4.33 - Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição da solução precursora de 1,5 mL/min depositados na temperatura de 450 °C.

Na figura 4-33 mostra que com o aumento do fluxo o filme que apresentou melhor condutividade na região de TA foi o filme ZnO:Al (1 %at.) já para região de TB o filme ZnO:Al (2 %at.) apresentou melhor condutividade. Este comportamento já foi explicado anteriormente.

Na tabela 4.7 observam-se os valores de energia de ativação dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) para as regiões anteriormente definidas como TA e TB, depositados na temperatura de substrato de 450 °C e fluxo da solução precursora de 1,5 e 2,0 mL/min.

Tabela 4.7 – Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nas regiões definidas como TA e TB, para filmes depositados a 450 °C.

Energia de ativação (eV)											
Fluxo 1,5 mL/min						Fluxo 2,0 mL/min					
ZnO		A1		A2		ZnO		A1		A2	
TA	TB	TA	TB	TA	TB	TA	TB	TA	TB	TA	TB
0,271	0,067	0,145	0,159	0,401	0,137	0,422	0,417	0,541	0,444	0,402	0,178

Como observado na tabela 4.7 o fluxo da solução precursora tem um papel importante no comportamento dos filmes em relação à condutividade elétrica, pois é constatado que com o fluxo de deposição de 2,0 mL/min a energia de ativação dos filmes aumentam consideravelmente. Estes valores de energia de ativação estão de acordo com os valores relatados por Dias C.A.M.C., (2004), que relatou valores entre 0,076 e 0,840 eV para as regiões definidas como TA e TB, respectivamente. Já nos filmes dopados os valores relatados para TA foram de 0,205 e 0,340 eV para 1 e 2 %at. respectivamente.

4.4.3 – Resistência de folha

Os valores de resistência de folha (R_{sh}) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nos fluxos de deposição de (a) 1,5 e (b) 2,0 mL/min, em função da temperatura de deposição são apresentados na figura 4.34. Para ambos os fluxos observa-se uma forte redução na R_{sh} para filmes depositados em temperaturas superiores a 400 °C. O menor valor apresentado pelos filmes foi de 0,66 $M\Omega/\square$ para os filmes ZnO:Al (1 %at.), fluxo 2,0 mL/min e temperatura de substrato de 500 °C.

No caso dos filmes intrínsecos o menor valor obtido foi de 2,53 $M\Omega/\square$ para o fluxo de 2,0 mL/min na temperatura de substrato de 475 °C. Fica evidenciado uma vez mais a influência das condições de deposição como temperatura de substrato e fluxo de solução nas propriedades dos filmes de ZnO. Os valores de resistência de folha podem ser observados na tabela 4.8.

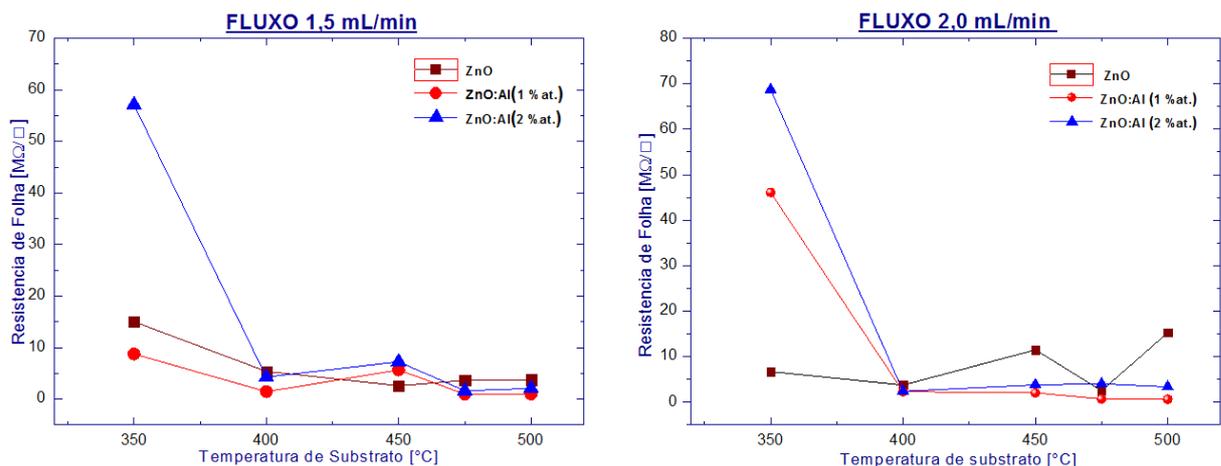


Figura 4.34 - Gráfico dos valores de resistência de folha (R_{sh}) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de deposição (a) 1,5 e (b) 2,0 mL/min nas temperaturas de deposição de 350, 400, 450, 475 e 500 °C.

Tabela 4.8 - Tabela de valores de resistência de folha (Rsh) para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nos fluxos de deposição de 1,5 e 2,0 mL/min.

Temperatura (°C)	Fluxo de Deposição (mL/min)					
	1,5			2,0		
	ZnO	A1	A2	ZnO	A1	A2
	Valor de resistência de folha (Rsh) (MΩ/□)					
350	15,00	8,73	72,81	6,71	46,11	68,74
400	5,36	1,42	4,26	3,76	2,30	2,38
450	2,58	5,64	7,23	11,48	2,03	3,56
475	3,61	0,94	1,61	2,52	1,18	4,04
500	3,73	0,96	2,06	15,27	0,65	3,43

Os valores relatados estão dentro da faixa de valores obtidos por Dias C.A.M.C., (2004), que obteve como melhores resultados os valores de 0,10 e 0,30 MΩ/□ para filmes dopados com 1 e 2 %at. de Al na temperatura de deposição 550 °C.

Na tabela 4.9 podem ser observados os resultados obtidos de resistividade elétrica na temperatura ambiente para os filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) para os fluxos de 1,5 e 2,0 mL/min.

Tabela 4.9 – Tabela de valores de resistividade (ρ) na temperatura ambiente obtidos para filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) nos fluxos de deposição de 1,5 e 2,0 mL/min.

Temperatura (°C)	Fluxo de Deposição (mL/min)					
	1,5			2,0		
	ZnO	A1	A2	ZnO	A1	A2
	Valor de resistividade (ρ) (Ω.cm)					
350	150,92	33,02	1003,53	383,45	171,57	237,88
400	66,44	12,580	58,78	66,02	34,67	35,82
450	11,69	17,74	23,66	79,42	10,24	22,44
475	11,35	3,69	6,102	11,12	2,98	15,26
500	8,26	2,42	5,19	44,79	2,06	10,37

De modo geral pode-se observar na tabela 4.9 que a resistividade elétrica na temperatura ambiente dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al decresce com a elevação da temperatura de substrato. Os filmes ZnO:Al (1 %at.) depositados nas temperaturas de substrato de 475 e 500 °C destacam-se dos demais por apresentarem menores valores de resistividade. Tais valores são inferiores ao de 9 Ω .cm relatado por Sahay *et al.*, (2008) para filmes dopados por sol-gel.

O comportamento observado nos resultados da tabela 4.9 concorda com o observado por Jabena B. N. *et al.*, (2013), quando afirma que o comportamento no aumento da resistividade em função do volume de solvente é consequência do fluxo da solução precursora, já que o número de espécies de Zn que atinge o substrato aquecido é mais alto quando o volume da solução precursora é mais baixo.

Os resultados apresentados permitem concluir que as propriedades elétricas dos filmes são fortemente influenciadas pelos parâmetros de deposição.

4.5 – Caracterização composicional

Embora tenha sido realizada a caracterização composicional por espectroscopia de fluorescência de raios X não foi detectada a presença de Al. No entanto, considerando a experiência de nosso grupo de trabalho (Dias C.A.M.C., 2004), a composição adotada na preparação de solução precursora se mantém nos filmes depositados.

4.6 – Ensaio do filme como sensor de gás

Os ensaios dos filmes foram realizados fazendo a medição do valor da resistência dos filmes expostos ao ar atmosférico e posteriormente em presença de vapor do etanol. Observou-se que os filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxos de 1,5 e 2,0 ml/min, apresentaram um comportamento típico do material semicondutor do tipo n, ou seja o valor da resistência dos filmes diminui ao serem expostos ao vapor do etanol, o qual atua como um gás redutor. Posteriormente, observa-se o incremento da resistência dos filmes ao serem novamente expostos ao ar atmosférico. Baseando-se na pesquisa realizada por Sahay e Nath (2008), a resposta do sensor é definida pela eq. 3.2.5.1.

O tempo empregado na observação do comportamento dos filmes, antes e depois da exposição ao vapor de etanol, foi de aproximadamente 90 minutos. Nos primeiros 45 minutos se fez a estabilização do valor da resistência do filme na temperatura de 350 °C. Os 45 minutos seguintes foram empregados para observar o comportamento dos filmes expostos ao vapor de etanol.

A figura 4.35 apresenta as curvas da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) respectivamente, em função do tempo na temperatura de operação de 350 °C, para a concentração de volume de vapor de etanol no ar de 0,0125 %vol., para filmes depositados na temperatura de 450 °C e fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min. Já na figura 4.36 pode-se observar o detalhe da resposta dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em presença do vapor de etanol no ar.

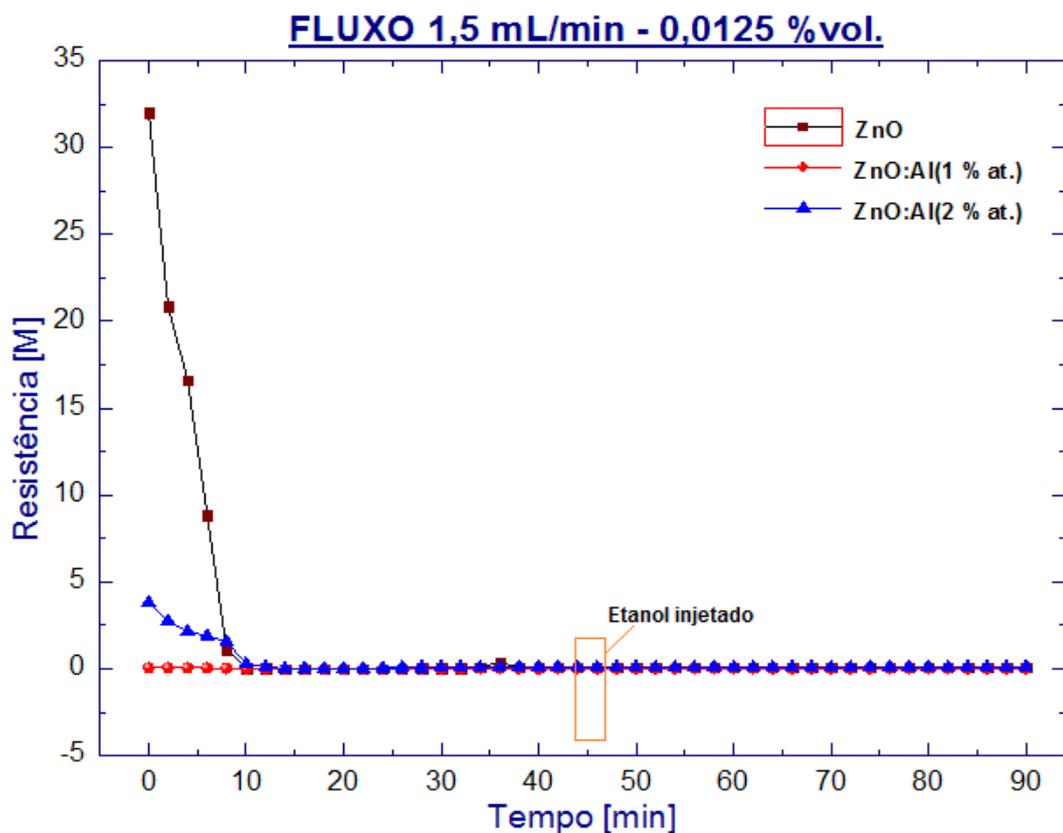


Figura 4.35 - Gráfico da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo para temperatura de operação de 350 °C e 0,0125 %vol. de etanol.

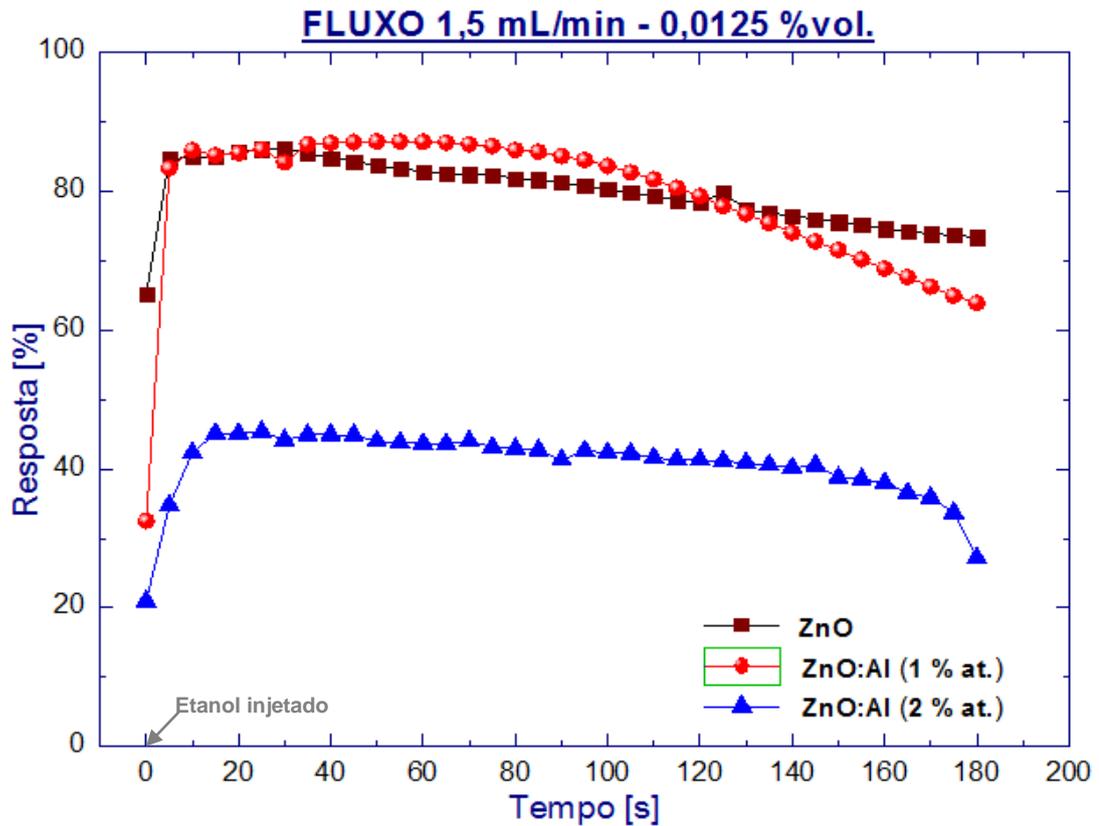


Figura 4.36 - Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,0125 %vol. de vapor de etanol.

A figura 4.37 apresenta as curvas da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) respectivamente, em função do tempo na temperatura de operação de 350 °C, para a concentração de volume de vapor de etanol no ar de 0,025 %vol., para filmes depositados na temperatura de 450 °C e fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min. Já na figura 4.38 pode-se observar o detalhe da resposta dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em presença do vapor de etanol no ar.

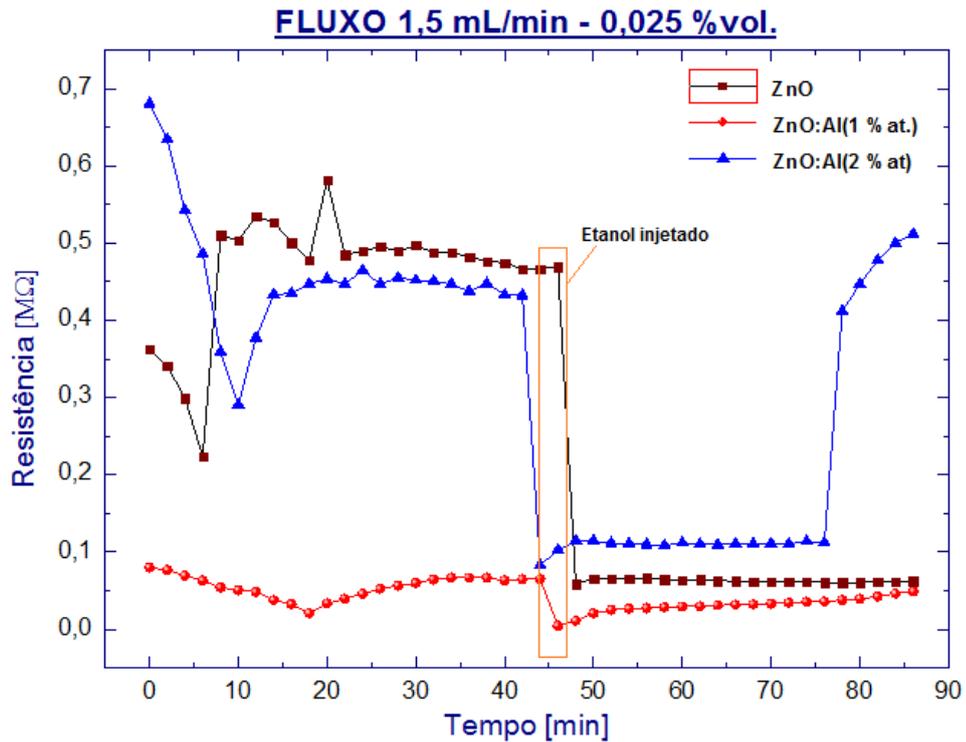


Figura 4.37 - Gráfico da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min., temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. de etanol.

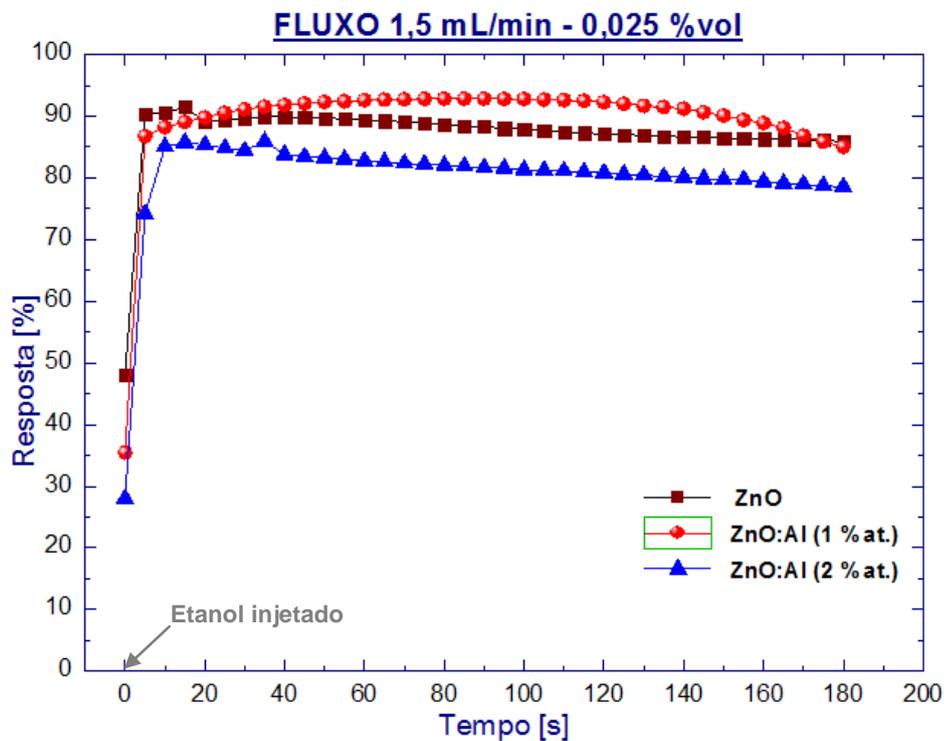


Figura 4.38 - Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. de etanol.

A tabela 4.10 apresenta os valores de porcentagem de resposta de detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.), fluxo de solução de 1,5 mL/min. Na temperatura de deposição de 450 °C para temperatura de operação de 350 °C e porcentagens de vapor de etanol de 0,0125 e 0,025 %vol.

Tabela 4.10 - Porcentagem de resposta de detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.), fluxo de solução de 1,5 mL/min. Na temperatura de deposição de 450 °C para temperatura de operação de 350 °C e porcentagens de etanol de 0,0125 e 0,025 %vol.

	Concentração de etanol (%vol.)	
	0,0125	0,025
ZnO	86,25	91,46
ZA1	87,15	92,85
ZA2	44,90	85,89

Como mostram as figuras 4.36 e 38 e a tabela 10, o filme que apresentou a máxima resposta nas duas concentrações de etanol no ar (0,0125 e 0,025 %vol.) foi o filme de ZnO:Al (1%at.). A menor resposta foi apresentada pelo filme de ZnO:Al (2%at.) em ambas concentrações de vapor de etanol no ar. Segundo a literatura (Sahay P.P., 2008) o comportamento citado acima se relaciona com o tamanho do cristalito (32 nm) já que com um tamanho menor de cristalito se tem uma área superficial específica maior, tendo como resultado uma maior adsorção de oxigênio e uma resposta maior.

No caso do filme ZnO:Al (2 %at.), sua baixa resposta poderia estar relacionada, segundo (Joseph *et al.*, 2006), com o comportamento da resistividade elétrica do filme onde, para concentrações de dopagem superiores a 1,5 %at. a desordem produzida na rede (devido a diferença de raio iônico Zn^{2+} e Al^{3+}) incrementa a eficiência do mecanismo de dispersão como dispersão de fônon e impurezas ionizadas, os quais produzem incremento na resistividade.

A figura 4.39 apresenta as curvas da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em função do tempo na temperatura de operação de 350 °C, para a concentração de volume de vapor de etanol no ar de 0,0125 %vol., para filmes depositados na temperatura de 450 °C e fluxo da solução precursora de 2,0 mL/min. Já na figura 4.40 pode-se observar o detalhe da resposta dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em presença do vapor de etanol no ar.

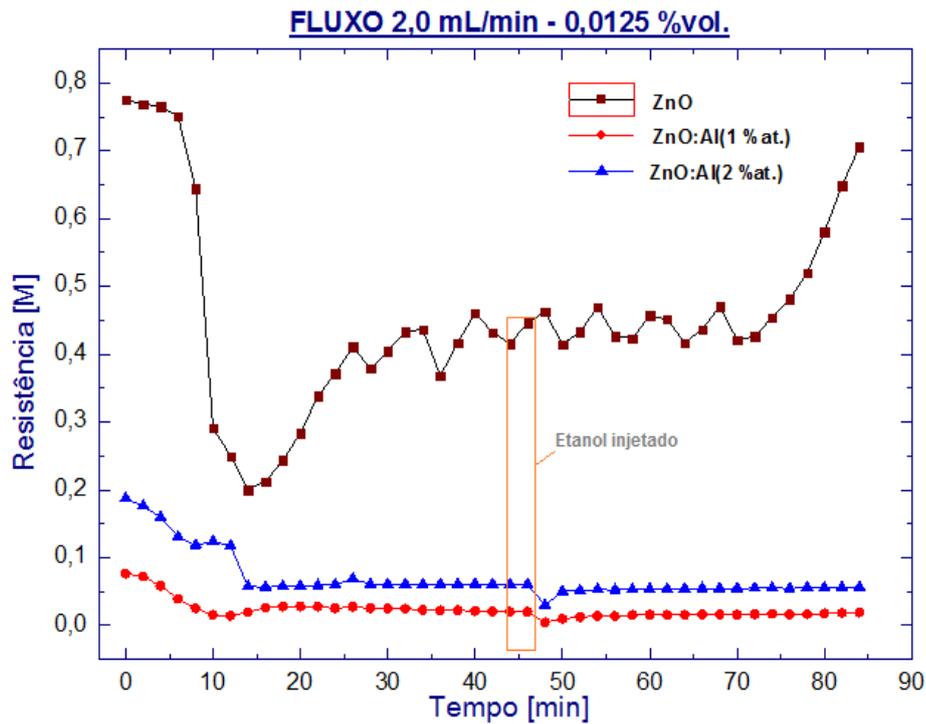


Figura 4.39 - Gráfico da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,0125 %vol. de vapor de etanol.

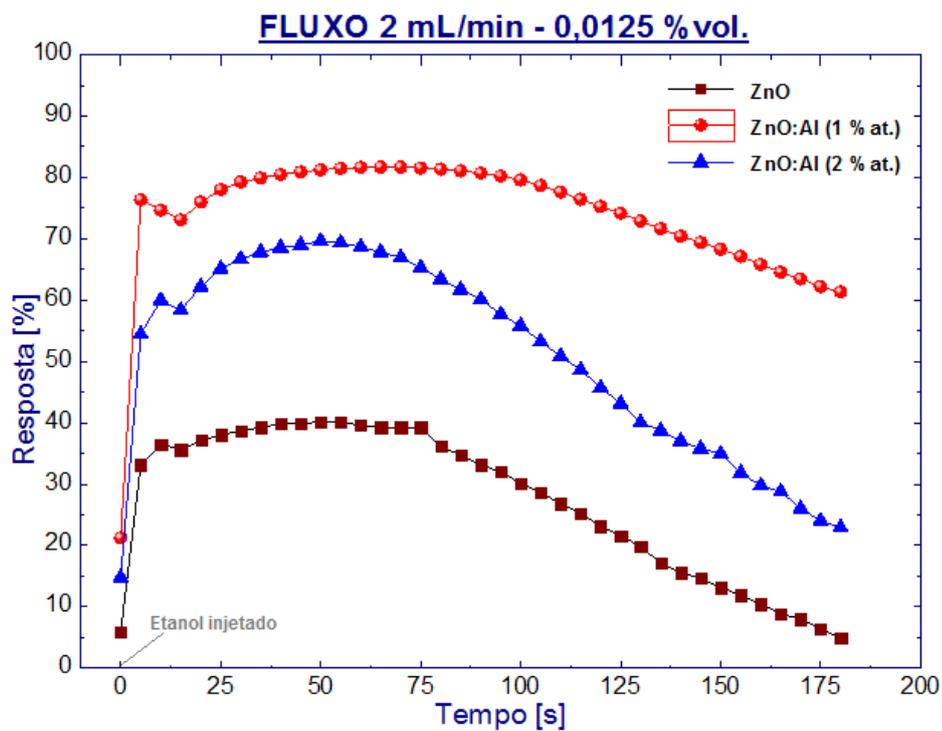


Figura 4.40 – Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C., e 0,0125 %vol. de etanol.

A figura 4.41 apresenta as curvas da variação da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em função do tempo na temperatura de operação de 350 °C, para a concentração de volume de vapor de etanol no ar de 0,025 %vol. para filmes depositados na temperatura de 450 °C e fluxo da solução precursora de 2,0 mL/min. Já na figura 4.42 pode-se observar o detalhe da resposta dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) em presença do vapor de etanol no ar.

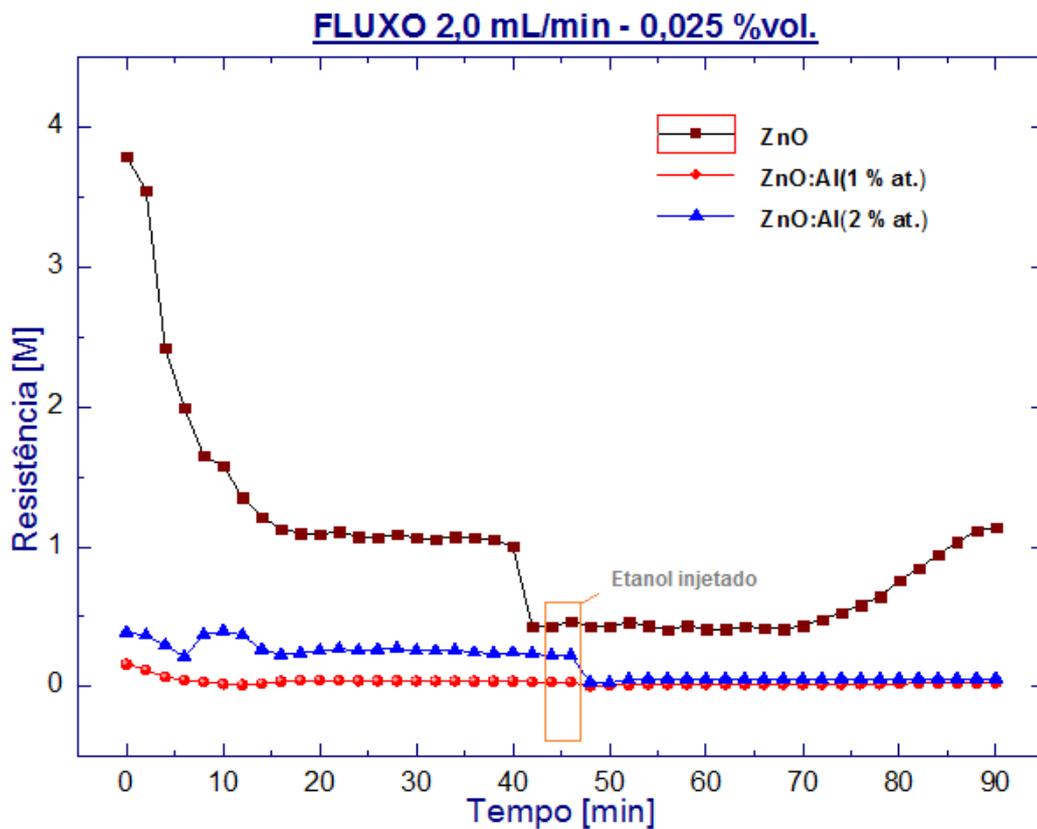


Figura 4.41 - Gráfico da resistência dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min, temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. vapor de etanol.

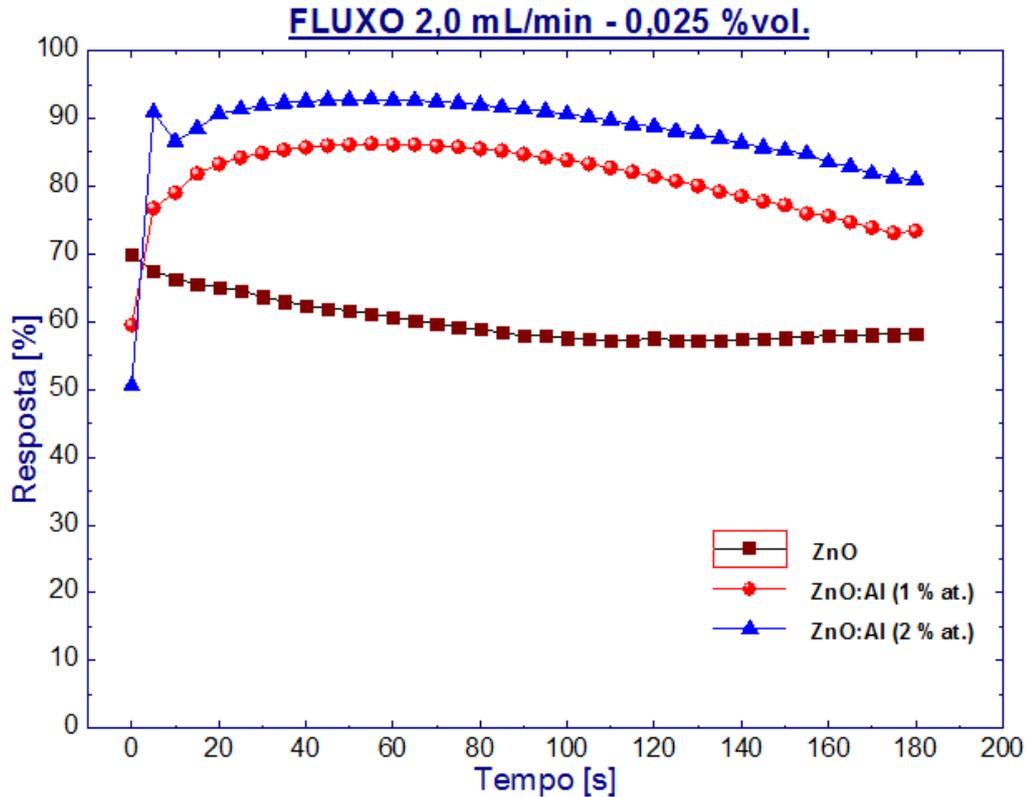


Figura 4.42 - Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) depositados com fluxo de 2,0 mL/min, temperatura de deposição de 450 °C em função do tempo de exposição para temperatura de operação de 350 °C e 0,025 %vol. de etanol.

Na tabela 4.11 apresenta os valores de porcentagem de resposta de detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de de solução de 2,0 mL/min na temperatura de deposição de 450 °C para temperatura de operação de 350 °C e porcentagens de etanol de 0,0125 e 0,025 %vol.

Tabela 4.11 - Porcentagem de resposta de detecção dos filmes de ZnO:Al (0, 1 e 2 %at.) com fluxo de solução de 2,0 mL/min, na temperatura de deposição de 450 °C para temperatura de operação de 350 °C e porcentagens de etanol de 0,0125 e 0,025 %vol.

	Concentração de etanol (%vol.)	
	0,0125	0,025
ZnO	40,16	69,90
ZA1	81,67	86,25
ZA2	69,33	92,79

Observando as figuras 4.41 e 42 e a tabela 4.11, os filmes que apresentaram a máxima resposta foram os filmes de ZnO:Al (1 e 2 %at.) na concentração de 0,0125 e 0,025 %vol. de vapor de etanol, respectivamente. Comparando os resultados obtidos com os filmes depositados com fluxo 1,5 e 2,0 mL/min e os valores das tabelas 4.10 e 11 observa-se uma melhoria na resposta dos filmes de ZnO:Al (2 %at.) na presença de 0,0125 e 0,025 %vol. de vapor de etanol. Enquanto que nos filmes de ZnO:Al (0 e 1 %at.) a resposta dos filmes decresce. Os resultados obtidos estão acima dos valores obtidos por Prajapati C.S. e Sahay (2011) ($\approx 52\%$), demonstrando assim uma vez mais a influência da dopagem na resposta como sensores de gás dos filmes de ZnO:Al. Sahay e Nath (2008) relataram cristalitas com tamanho de 261,6 nm para filmes de ZnO:Al (1 %at.) enquanto que o tamanho dos cristalitas neste trabalho foi da ordem de 32 nm.

CAPÍTULO 5 - CONCLUSÕES

Com base nos resultados apresentados neste trabalho pode-se concluir que os parâmetros de deposição como dopagem, fluxo da solução precursora e em especial a temperatura de deposição são fatores com forte influência nas propriedades dos filmes de ZnO:Al para aplicação como sensor de gás.

Com base nos resultados apresentados conclui-se:

- Com base na análise dos difratogramas de raios X determinou-se que os filmes são policristalinos com picos de difração característicos de uma estrutura hexagonal da wurtzita com crescimento preferencial ao longo do plano (002) para filmes intrínsecos e dopados, com tamanho de cristalitos o qual variando entre 32 e 42 nm.
- Morfologicamente todos os filmes intrínsecos e dopados apresentaram um número maior de trincas e menor aderência quando depositados nas temperaturas de 350 e 400 °C. Considerando os parâmetros de deposição estabelecidos, conclui-se que temperaturas de substrato inferiores a 450 °C não são adequadas para a deposição de filmes de ZnO:Al, sobre substratos de vidro, com fluxo da solução precursora variando entre 1,5 e 2,0 mL/min.
- A temperatura de substrato (T_s) e o fluxo da solução precursora (φ_s) influenciaram a taxa de deposição dos filmes, quando T_s aumenta e φ_s diminui observou-se uma diminuição da espessura dos filmes.
- A variação da condutividade elétrica com a temperatura indica a elevação da condutividade com o aumento da temperatura indicando um comportamento característico de um material semiconductor. Nas curvas desta variação puderam ser identificadas duas regiões, a saber: região de temperatura alta (TA) para $T > 400$ °C e região de temperatura baixa (TB) para $T < 350$ °C. Os valores médios para a energia de ativação para filmes depositados com fluxo de 1,5 mL/min para as regiões TA e TB foram de 0,272 e 0,121 eV, respectivamente. Já nos filmes depositados com fluxo de 2,0 mL/min os valores médios para a energia de ativação para as regiões TA e TB foram de 0,455 e 0,346 eV, respectivamente.
- As medidas de resistividade elétrica na temperatura ambiente pelo método das quatro pontas mostraram que a resistividade elétrica dos filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Al decresce com a elevação da temperatura de

substrato. Os filmes de ZnO:Al (1 %at.) depositados nas temperaturas de substrato de 475 e 500 °C destacam-se dos demais por apresentarem valores de resistividade elétrica inferiores a 3,7 Ω .cm.

- Para o ensaio dos filmes como sensores de gás foram escolhidos os filmes depositados na temperatura de 450°C, já que foram estes filmes os que apresentaram as melhores características morfológicas e elétricas. O efeito da dopagem com alumínio nos filmes de ZnO para a detecção da presença do vapor etanol no ar foi observado, já que a dopagem reduz o tamanho do cristalito dos filmes para até 32 nm, permitindo assim uma maior adsorção de oxigênio e valores de até ≈ 93 %, na resposta do filme como sensor de gás.

CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES

- Depositar e caracterizar filmes de ZnO com outros dopantes como gálio, boro ou índio que possam melhorar as propriedades dos filmes.
- Realizar o teste dos filmes de ZnO com outros gases como metanol, propano 2 ol ou CO₂.
- Investigar a influência da temperatura de operação do sensor em sua resposta na faixa de 250 a 350 °C.
- Realizar tratamento térmico em atmosfera redutora dos filmes de ZnO dopados buscando a melhoria das propriedades dos filmes na sua utilização como sensores de gás.
- Utilizar outras geometrias para o sensor de gás.
- Desenvolver um sistema mais adequado para o teste do sensor.

CAPÍTULO 7 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

Ataev B M, Bagamadova A. M., Djabrailov A. M., Mamedo V. V., Rabadanov R. A. (1995) *Thin Solid Films* 260, 19.

Avutrin V., Izyumskaya N., Morkoç H., (2011). Semiconductor solar cells: Recent progress in terrestrial applications. *Superlattices and Microstructures*. 49: 337-364.

Bacaksiz E., Aksu S., Yilmaz S., Palak M., Altunbas M. (2010) Structural, optical and electrical properties of Al-doped ZnO microrods prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*.518: 4076–4080

Berezkin V. G.; Drugov Y. S., (1991) Gas chromatography in air pollution analysis; *Journal of Chromatography*. 49 Elsevier: Amsterdam.

Bunshah, R.O. (1982), Deposition technologies for film and coatings: development and applications, second Edition. Ed. Noyes Publications.

Caillaud F., Smith A. and Baurmand J-F., (1991). Effect of oxygen chemisorption on the electrical conductivity of zinc oxide films prepared by a spray pyrolysis method. *Journal of the European Ceramic Society*. 7: 379-383

Capone S., Forleo A., Francioso L., Rella R., Siciliano P., Spadavecchia J, Presicce D.S., Taurino A.M., (2003). *Journal Optoelectronics Advanced. Materials*. 5 1335–1348.

Dghoughi L., Ouachtari F., Addou M., Elidrissi B., Erguig H., Rmili A., Bouaoud A., (2010), The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathodoluminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Physica B* 405. 2277–2282

Dhawale D.S., Dubal D.P., More A.M., Gujar T.P., Lokhande C.D. (2010). Room temperature liquefied petroleum gas (LPG) sensor. *Sensors and Actuators B* 147. 488–494

Dias C.A.M.C., (2004) Aplicação de filmes finos de óxido de Zinco intrínsecos e dopados com Alumínio e Boro como óxido condutor transparente. *Dissertação de mestrado-PPGECM/UENF*

El Hichou A., Addou M., Bourgrine M., Dounia R., Ebothe J., Troyon M., Amrani M. (2004) Cathodoluminescence properties of undoped and Al-doped ZnO thin films deposited on glass substrate by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and Physics*. 83: 43–47

Ergin B., Ketenci E, Atay F. (2009). Characterization of ZnO films obtained by ultrasonic spray pyrolysis technique. *International Journal of Hydrogen Energy* 34. 5249–5254.

Ferreira N. DS., (2008) Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio. *Dissertação de mestrado-UFRJ*

Fragala M.E and Malandrino G., (2009). Characterization of ZnO and ZnO:Al films deposited by MOCVD on oriented and amorphous substrates. *Microelectronics Journal* 40. 381-384.

Frederickson C.J, Koh J.-Y., Bush A.I. (2005). The neurobiology of zinc in health and disease, *Natural. Revist. Neuroscience*. 6. 449–462.

Gao W., Li Z., (2004). ZnO thin films produced by magnetron sputtering. *Ceramics International* 30:1155–1159.

Giroto, E.M., Santos, I.A., (2003), “Medidas de resistividade elétrica DC em sólidos: como efetuá-las corretamente”, *Química Nova* vol.25, nº4, 632 – 647.

Green, M. A. (2003) Crystalline and thin-film silicon solar cells: state of the art and future potential. *Solar Energy* 74 181-192.

Guillem C., Herrero J., (2010) Optical, electrical and structural characteristics of Al:ZnO thin films with various thicknesses deposited by DC sputtering at room temperature and annealed in air or vacuum. *Vacuum* 84. 924–929

Habashi F. (2001). Zinc-the metal from the East. *CIM Bull.* 94 71–76.

Heiland G., Mollwo, E., Stockmann, F. (1958). *Electronic Processes in Zinc Oxide*. 2: 191-323.

Hu J, Gordon R.G., (1980). Textured aluminum-doped zinc oxide thin films from atmospheric pressure chemical-vapor deposition. *Journal of Applied Physics*. 71 880.

Jabena Begum N., Mohan R., Ravichandran K. (2013) Effect of solvent volume on the physical properties of aluminium doped nanocrystalline zinc oxide thin films deposited using a simplified spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures* 53. 89–98

Joseph B., Manoj P.K., Vaidyan V.K. (2006) Studies on the structural, electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films prepared by chemical spray deposition, *Ceramics. International*. 487–493.

Joseph B., Gopchandran K., Thomas P., Koshy P., Vaidyan V. (1999) A study on the chemical spray deposition of zinc oxide thin films and their structural and electrical properties. *Materials Chemistry and Physics* 58. 71-77.

Kaid M.A., Ashour A. (2007) Preparation of ZnO-doped Al films by spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science* 253. 3029–3033

Kang D-W., Kuk H-S., Ji K-S., Lee H-M., Han M-K. (2011). Effects of ITO precursor thickness on transparent conductive Al doped ZnO film for solar cell applications. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95. 138–141

Kim D-H., Jeon H., Kim G., Hwangboe S., Verma P-V., Choi W., Jeon M., (2008). Comparison of the optical properties of undoped and Ga-doped ZnO thin films deposited using RF magnetron sputtering at room temperature. *Optics Communications* 281. 2120–2125

Kim Y-S., Tai W-P., (2007) Electrical and optical properties of Al-doped ZnO thin films by sol–gel process. *Applied Surface Science*. 253. 4911–4916.

Kiriakidis G., Moschovis K., Kortidis I., Binas V., (2012). Ultra-low gas sensing utilizing metal oxide thin films. *Vacuum* 86. 495-506.

Kirk (1981) Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Third edition, V. 15; *John Wiley and Sons*: New York. 398.

Korotcenkov G. (2007) Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?. *Materials Science and Engineering B* 139. 1–23

Kohl D. (1989). *Sensors and Actuators* 18 71–114.

Kröger, F. A., *The Chemistry of Imperfect Crystals*. 2nd Edition, North Holland, Amsterdam (1974), 73

Li X-Y., Li H-J., Wang Z-J., Xia H., Xiong Z-H., Wang J-X., Yang B-C. (2010) Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering. *Optical Communications* 282: 247–252.

Liu X.Q.; Tao S.W.; Shen Y.S.:(1997) Preparation and characterization of nanocrystalline α -Fe₂O₃ by a sol–gel process, *Sensors and Actuators B* 40:161–165

Lokhande B.J., Uplane M.D. (2000) Structural, optical and electrical studies on spray deposited highly oriented ZnO films. *Applied Surface Science* 167 , 243–246

Look D. C., (2001) Recente advances in ZnO materials and devices. *Materials Science and engineering B-Solid state Materials for Advanced Technology*. V.80. 383-387

Malvino A. P., (2000) Princípios de Eletrônica VI edição. *Amplificadores Operacionais*. 683-700

Mariappan R. Ponnuswamy V. Suresh P. (2012) Effect of doping concentration on the structural and optical properties of pure and tin doped zinc oxide thin films by nebulizer spray pyrolysis (NSP) technique. *Superlattices and Microstructures* 52. 500–513

Miles R., Hynes K., Forbes I. (2005). Photovoltaic solar cells: An overview of state of the art cell development and environmental issues. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 51 (2005) 1-42

Moezzi A. Andrew M., McDonagh, Cortie M., (2012) Zinc oxide: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*. 185-186, 1-22

Myong S. Y., Baik S. J., Lee C. H., Cho W. Y. and Lim K. S., (1997). *Japanese Journal of Applied Physics*., Part 2 36, L1078.

Nassar, E. J., Ciuffi, K. J. (2003), “Filmes de Titânio-Silício preparados por spin e dip-coating, *Química Nova* vol. 26. No. 5, 674 – 677

Niedhardt. J. (2009). Novas perspectivas para a energia solar no Brasil, Monografia apresentada ao Departamento de Engenharia da Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do curso de Pós-Graduação Lato Sensu em Formas Alternativas de Energia para obtenção do título de especialista. Lavras-MG, Universidade Federal de Lavras. 11p.

Nordmann R., Ribiere C., Rouach H., Beauge F., Giudicelli Y., Nordmann J. (1973). Metabolic pathways involved in the oxidation of isopropanol into acetone by the intact rat. *Life Science*. 13, 919–932.

Nunes P., Fernandes B., Fortunato E., Vilarinho P., Martins R. (1999). Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 337. 176-179.

Nunes P., Fortunato E., Lopes A., Martins R., (2001). Influence of the deposition conditions on the gas sensitivity of zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis. *International Journal of Inorganic Materials* 3. 1129-1131.

Ohring M., (1991). *The Materials Science of Thin Films*. Vol. 3 e 4, 79-177. Academic Press, Inc.

Ohyama M., Kozuka H., Yoko T., (1997) Sol-gel preparation of ZnO films with extremely preferred orientation along (002) plane from zinc acetate solution *Thin Solid Films*. 306 78-85.

Ozgür U., Alivov, Y.I., Liu C., Teke A., Reshchikov M., Dogan S., Avrutin V., Ccho S., Morkoc, H. (2005) A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*., Vol. 98. 1 – 103

Pandey R., Yuldashev S., Nguyeng D H., Jeon H C., Kang T W. (2012). Fabrication of aluminium doped zinc oxide (AZO) transparent conductive oxide by ultrasonic spray pyrolysis. *Current Applied Physics*. V12. S56-S58.

Paraguay D., Miki-Yoshida M., Morales J., Solis J., Estrada W. (1999) Growth, structure and optical characterization of high quality ZnO thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 350, 192-202.

Paraguay D., Morales J., Estrada W., Andrade E., Miki-Yoshida M., (2000). Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants in the microstructure of zinc oxide thin films obtained by spray pyrolysis. *Thin Solid Films* 366, 16-27.

Paraguay D., Morales J., Estrada W., Andrade E., Miki-Yoshida M., (2000) Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopants on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour. *Thin Solid Films* 373, 137-140.

Pereira de P.P., Andrade J.B., (1997) Fontes, reatividade e quantificação de metanol e etanol na atmosfera. Instituto de Química-UFBA- 744-746

Prajapati C.S e Sahay P.P., (2011) Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films. *Sensors and Actuators B* 160, 1043-1049.

Purica M., Budianu E., Rusu E., Danila M., Gavrilă R. (2002) Optical and structural investigation of ZnO thin films prepared by chemical vapor deposition (CVD). *Thin Solids Films*.403-404. 485-488.

Ribeiro C.S., (2001) Filmes finos de óxido de Zinco dopados com Alumínio, Samário e Lantânio. Monografia para obtenção de grau de bacharelado em Engenharia Metalúrgica- Campos dos Goytacazes-RJ, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, 92.

Roth, A. P., Webb, J. B., Williams, D. F., (1982), Band-Gap Narrowing in Heavily Defect-Doped ZnO. *Physical Review B*, v.25, n.12, pp.7836-7839.

Rozati S.M., Akesteh Sh., (2007) Characterization of ZnO:Al thin films obtained by spray pyrolysis technique. *Materials Characterization* 58. 319–322

Sahal M., Hartiti B., Ridah A., Mollar. M.,Marı. B. (2008) Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol–gel method. *Microelectronics Journal* 39. 1425– 1428

Sahay P.P, Tewari S., Nath R.K., (2007) Optical and electrical studies on spray deposited ZnO thin films. *Crystal Research Technology*. 42, No. 7, 723 – 729

Sahay P.P, Nath R.K., (2008) Al-doped zinc oxide thin films for liquid petroleum gas (LPG) Sensors. *Sensors and Actuators B* 133, 222-227

Senthilkumar V., Vickraman P., Jayachandran M., Sanjeeviraja C. (2010) Structural and optical properties of indium tin oxide (ITO) thin films with different compositions prepared by electron beam evaporation. *Vacuum* 8, 864–869.

Shinde V.R., Gujar T.P. (2007). LPG sensing properties of ZnO films prepared by spray pyrolysis method: Effect of molarity of precursor solution. *Sensors and Actuators B* 120, 551–559.

Silva R. F. (2001) *Filmes de óxido de zinco dopados com alumínio ou európio: preparação e caracterização*. Tese de Doutorado – Área Química. Universidade de São Paulo – USP, 127p.

Smith William F. (1996) *Princípios de Ciência e Engenharia de Materiais*. Lisboa – Portugal: Editora McGraw-Hill, 892.

Souza T. M. Simulação de propriedades magnéticas de filmes de ZnO:Mn e ZnO:Co. 2008, 76 f. Dissertação (Mestrado) – Rede Temática em Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2008.

Takai O., Futsuhara M., Shimizu G., Lungu C., Nozue J. (1998). Nanostructure of ZnO thin films prepared by reactive rf magnetron sputtering. *Thin Solids Films*. V 318, 117-119.

Tiron V, Sirghi L., Popa G. (2012). Control of aluminum doping of ZnO:Al thin films obtained by high-power impulse magnetron sputtering. *Thin Solid Films* 520. 4305–4309.

Tomar M.S., Garcia F.J., (1981). Spray Pyrolysis in solar cells and sensor gas. *Program Cristal Growth Characteristic*. Vol 4, 221-248.

Tvarozek V., Novotny I., Sutta P., Flickyngerova S., Schtereva K., Vavrinsky E., (2007). Influence of sputtering parameters on crystalline structure of ZnO thin films. *Thin Solid Films* 515. 8756–8760.

Valle G.G., Hammer P., Pulcinelli S.H., Santilli C.V. (2004). Transparent and conductive ZnO:Al thin films prepared by sol-gel dip-coating. *Journal of the European Ceramic Society* 24. 1009–1013.

Van Heerden, Swanepoel R., (1997). XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*. 299. 72-77

Vimalkumar T., Poornima N., Sudha Kartha C., Vijayakumar K. (2010). On tuning the orientation of grains of spray pyrolysed ZnO thin films. *Applied Surface Science*. 256, 6025–6028.

Yassitepe E. Yatmaz H.C., Ozturkc C., Ozturka K, Durana C. (2008) Photocatalytic efficiency of ZnO plates in degradation of AZO dye solutions. *Journal of Alloys and Compounds*. V489, 614-619.

Yu C. e Crump D. (1998). A review of the emission of VOCs from polymeric materials in buildings. *Building and Environment*. Vol 33, No 6, 357-374

Zhang Z., Bao C., Yao W., Ma S., Zhang L., Hou S. (2011) Influence of deposition temperature on the crystallinity of Al-doped ZnO thin films at glass substrates prepared by RF magnetron sputtering method. *Superlattices and Microstructures*. 49. 644–653

<http://www.nanum.com.br/interna.php?area=produto&idIdioma=1&escolha=21>
acessado 14/08/2012.

www.sapagroup.com acessado 08/10/2012.

<http://www.onu.org.br/rio20/img/2012/01/rio92.pdf>. acessado 13/08/2012.

<http://www.icz.org.br/zinco-produtos.php> acessado 16/08/2012

<http://www.mineral-s.com/zincita.html> acessado 16/08/2012

<http://www.who.int/en/> acessado 16/08/2012.

www.nanum.com.br acessado 16/08/2012.

<http://www.ebah.com.br> acessado 24/10/2012

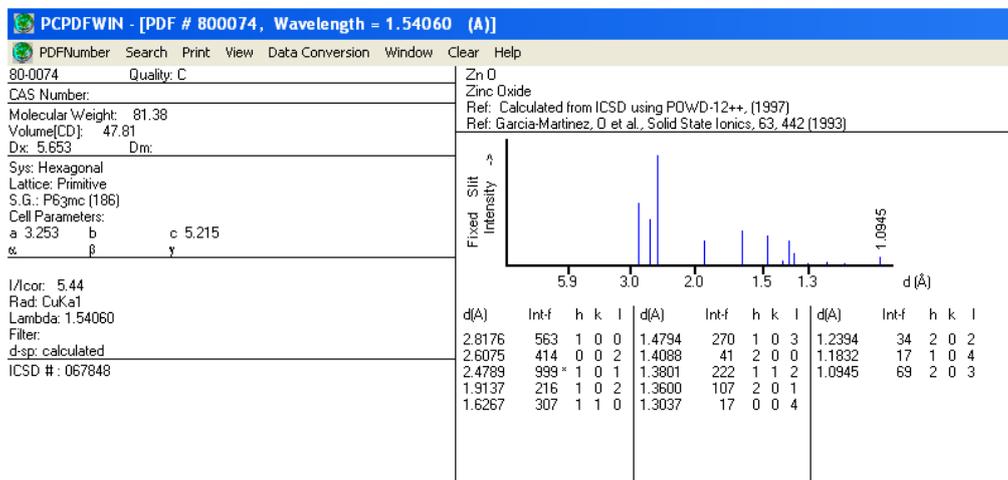
<http://toxtown.nlm.nih.gov/espanol/chemicals.php?id=41> acessado 24/10/2012

<http://www.pucrs.br/cbsolar/energia.php> acessado 24/03/2014

ANEXOS

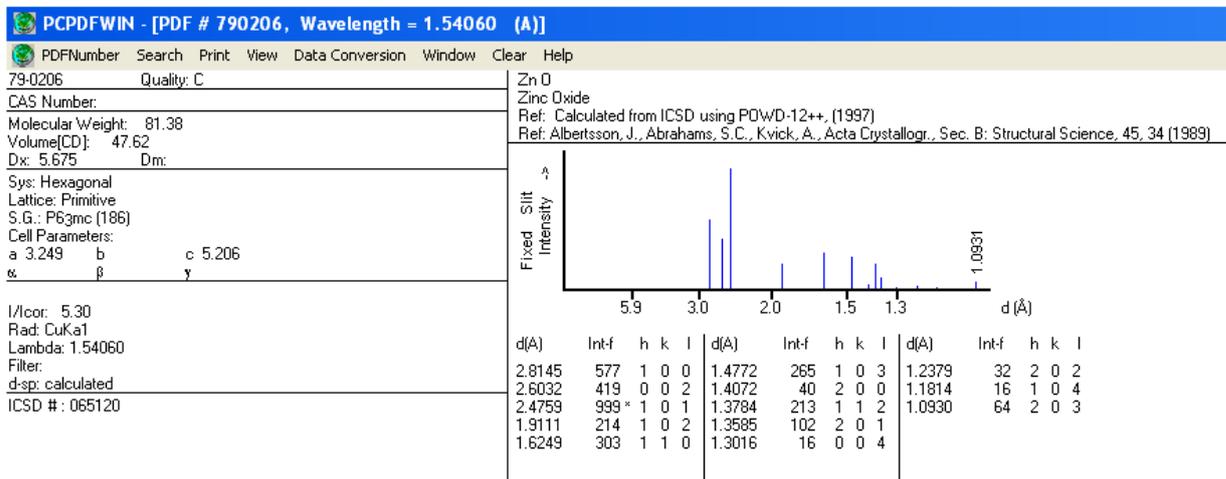
Anexo I

Padrão de difratograma da estrutura do ZnO



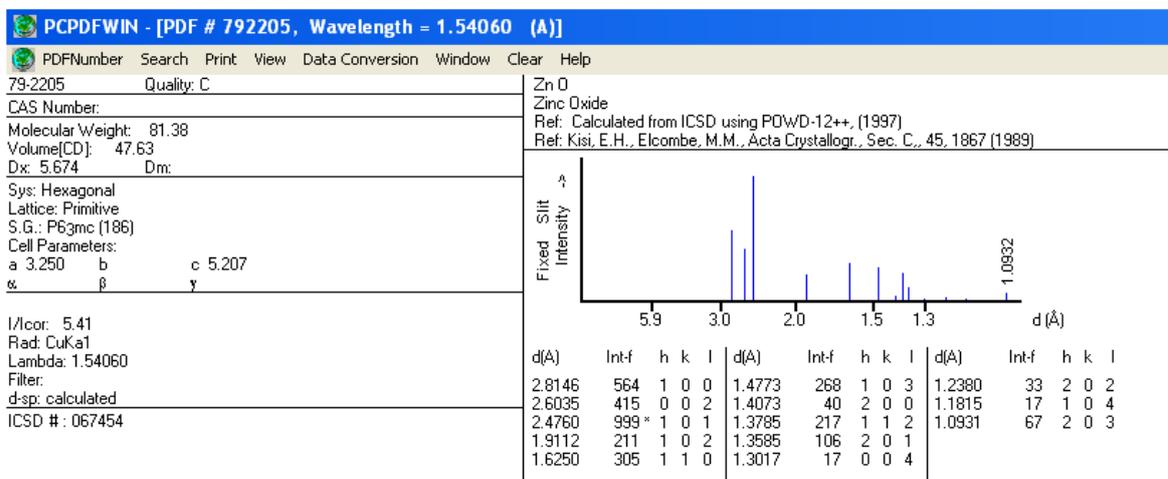
Anexo II

Padrão de difratograma da estrutura do ZnO



Anexo III

Padrão de difratograma da estrutura do ZnO:Al



Anexo IV

Etanol

Sua fórmula molecular é $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ é um líquido incolor e claro, volátil, inflamável com odor agradável e característico, com peso molecular 46,07 e muito peculiar ao conter oxigênio dado sua combinação de propriedades como combustível, anti-congelante, germicida, depressivo, componente de bebidas etc. Suas características físico-químicas são dependentes do grupo hidroxila (-OH) o qual atribui polaridade à molécula além de promover interações intermoleculares via ligações de hidrogênio. O etanol devido à comportamentos químicos no estado líquido se comporta como um dímero no estado gasoso como um monômero. Pereira A. P. e Andrade J. B. (1998). Na tabela anexo III podem-se observar algumas características do etanol.

Tabela Anexo III – Características do etanol Kirk (1981).

Propriedades	Valor
Ponto de ebulição (°C)	78,3
Temperatura crítica (°C)	243,1
Pressão crítica (kPa)	6383,5
Calor de vaporização no ponto de ebulição (J/g)	839,3
Limite de inflamabilidade no ar:	
Inferior, vol. %	4,3
Superior, vol. %	19,0
Temperatura de auto-ignição (°C)	793