

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO:Al, ZnO:N  
e ZnO:Al:N OBTIDOS PELA TÉCNICA DE SPRAY-PIRÓLISE PARA  
UTILIZAÇÃO COMO SENSOR RESISTIVO DE VAPOR DE ETANOL.**

**SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ**

**UNIVERSIDADE ESTADUAL DO NORTE FLUMINENSE DARCY  
RIBEIRO – UENF**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES – RJ**

**AGOSTO – 2018**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO:Al, ZnO:N  
e ZnO:Al:N OBTIDOS PELA TÉCNICA DE SPRAY-PIRÓLISE PARA  
UTILIZAÇÃO COMO SENSOR RESISTIVO DE VAPOR DE ETANOL.**

**SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ**

"Tese apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (D.Sc) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

**Orientador: Prof. Herval Ramos Paes Jr.**

**CAMPOS DOS GOYTACAZES - RJ**

**AGOSTO – 2018.**

### FICHA CATALOGRÁFICA

UENF - Bibliotecas

Elaborada com os dados fornecidos pelo autor.

S211 Sanchez, Sandro Alberto Ibarra.

Preparação e caracterização de filmes de ZnO:Al, ZnO:N e ZnO:Al:N obtidos pela técnica de *Spray-Pirólise* para utilização como sensor resistivo de vapor de etanol / Sandro Alberto Ibarra Sanchez. - Campos dos Goytacazes, RJ, 2018.

150 f. : il.

Bibliografia: 112 - 121.

Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais) - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Centro de Ciência e Tecnologia, 2018.

Orientador: Herval Ramos Paes Junior.

1. ZnO. 2. Spray-pirólise. 3. Sensor de gás. 4. Filmes cerâmicos. I. Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro. II. Título.

CDD - 620.11

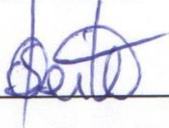
**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO:Al, ZnO:N e ZnO:Al:N OBTIDOS PELA TÉCNICA DE SPRAY-PIRÓLISE PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR RESISTIVO DE VAPOR DE ETANOL.**

**SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ**

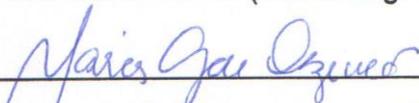
"Tese apresentada ao corpo docente do Centro de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, como parte das exigências necessárias para a obtenção do título de Doutor (D.Sc) em Engenharia e Ciência dos Materiais".

Aprovada em 24 de Agosto de 2018

Comissão examinadora:



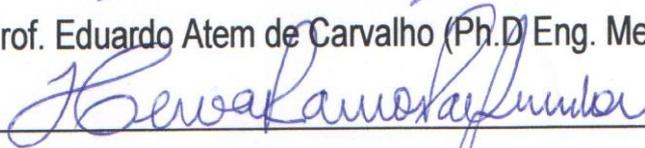
Prof. Ozéas dos Santos Leite (D.Sc. Eng. e Ciência dos Materiais) – IFF



Profª. Márcia Giardinieri de Azevedo (DSc. Eng. Química) - UENF



Prof. Eduardo Atem de Carvalho (Ph.D) Eng. Mecânica) - UENF



Prof. Herval Ramos Paes Jr. (D.Sc Eng. Metalúrgica e de Materiais)  
UENF/CCT/LAMAV (Orientador)

A mi madre **Evila Sanchez** muchas gracias por darme las herramientas necesarias para conseguir mis objetivos: las palabras yo puedo y no desisto.

A mi esposa **Patricia** y a mis hijos **Jeanpaul e Daniela** por soportar mi ausencia con paciencia pero ante todo por mostrar que frente a las dificultades ustedes aprendieron como triunfar

Liliana Martinez Sanchez faltaron sinónimos  
de la palabra "GRACIAS" para expresar el  
agradecimiento a tu ayuda incondicional.  
Nunca encontrare palabra que exprese  
mi profundo e grande agradecimiento hacia ti.

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, aquele grande “pesquisador” e criador da natureza, sem esta não teríamos nada a pesquisar. Não importa quantas respostas possa encontrar como pesquisador, no final do dia sempre perguntarei para Você das outras dúvidas.

A meu padrasto Daniel e meus irmãos Ferney, Karla, Liliana, Lorena, Yudi e a memória de Fabian, vocês me impressionam cada dia, vocês fazem honor a palavra amor de família. Muito obrigado mesmo.

A meu cunhado Sergio Gonzáles por sua ajuda incondicional.

A **Herval Paes Jr**, a dívida é grande com o senhor, foram anos de muita paciência e muita caneta “vermelha” muita mesmo. Mas a cada dia consegui levar para minha vida um pouco do conhecimento do senhor, para que seu nome prevaleça no futuro.

A meus colegas do laboratório de SMMA, filmes finos: Carla, Elisangela, Daniele com vocês iniciei minha caminhada, no caminho se juntaram João, Jullian Slavson, Claudia e Ozéas, muito obrigado por me deixar entrar em seu círculo de conhecimento. O agradecimento desde o profundo de meu peito para Oseas Rocha “Devemos tornarmos recicladores compulsivos do conhecimento, esse nunca está demais” e Evanildo Leite “Conhecimento cultural ambulante, impressionante!” Obrigado mesmo pelo conhecimento passado para mim, pelos inúmeros atos de ajuda os quais me fizeram sentir a presença de Deus a meu lado.

Aos técnicos Michel, Bruno e o Renan da oficina mecânica do Lamav, a Beatriz do laboratório do LBCT do CBB. À equipe do LECIV em especial aos técnicos André e o Everton. Ao Gabriel pela ajuda com as análises por MEV e ao Técnico Silvio sempre disposto a ajudar e dar possíveis soluções na oficina de metalografia. À professora Leila Rosa Cruz, pela colaboração nas medidas de Efeito Hall realizadas no Laboratório de filmes do IME, obrigado. A Talita Gamado pelos difratogramas de raios X e pelas inúmeras vezes que ela esteve disposta a me ajudar. Obrigado professora Fernanda por suas correções ao meu portunhol.

A todos e cada um dos funcionários da universidade UENF em especial aqueles que dão o melhor de eles para fazer que esta instituição continue sendo uma entre as melhores universidades do Brasil.

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

À Faperj pela bolsa de estudo concedida e a CNPq pelo apoio financeiro.

## ÍNDICE GERAL

ÍNDICE GERAL	I
ÍNDICE DE FIGURAS	V
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA	XVII
1 INTRODUÇÃO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1 Sensor	4
2.1.1 Sensor de gás	4
2.1.2 Partes do sensor	6
2.1.3 Parâmetros do sensor	6
2.1.3.1 Sensibilidade	6
2.1.3.2 Tempo de resposta e de recuperação ( $t_{res}$ , $t_{rec}$ )	9
2.1.3.3 Limite de detecção	11
2.1.3.4 Estabilidade e reprodutibilidade	11
2.1.3.5 Seletividade	12
2.1.4 Comportamento do sensor em função do tipo de gás	13
2.1.4.1 Comportamento do sensor na presença de gás redutor	13
2.1.4.2 Comportamento do sensor na presença de gás oxidante	14
2.1.5 Geometria dos sensores	15
2.1.5.1 Sensor de gás baseado em semicondutores	15
2.1.5.2 Sensor tipo químico resistivo	16
2.1.5.3 Sensor tipo diodo Schottky	17
2.2 Óxido de Zinco (ZnO)	22
2.2.1 Óxido de Zinco tipo p	24
2.3 Técnicas de deposição de filmes	26
2.3.1 Pulverização catódica (Sputtering)	28
2.3.2 Deposição por sol-Gel	29
2.3.3 Deposição por spray-pirólise	31

2.3.3.1	Reações na deposição por spray-pirólise	33
2.4	Propriedades dos filmes de ZnO	36
2.4.1	Propriedades estruturais	36
2.4.2	Propriedades morfológicas	37
2.4.3	Propriedades elétricas	39
2.5	Sensor resistivo produzidos com filmes de ZnO	42
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS		45
3.1	Metodologia	45
3.1.1	Preparação dos substratos	45
3.1.2	Preparação da solução precursora	46
3.1.3	Deposição dos filmes	47
3.2	Caracterização dos filmes de n-ZnO e p-ZnO	48
3.2.1	Caracterização morfológica	48
3.2.2	Caracterização estrutural	49
3.2.2.1	Análise do tamanho do cristalito	49
3.2.3	Caracterização elétrica	50
3.2.3.1	Determinação da energia de ativação	50
3.2.3.2	Medidas de efeito Hall	52
3.3	Filmes de n-ZnO e p-ZnO como sensor resistivo	56
CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES		58
4.1	Caracterização estrutural	58
4.1.1	Caracterização estrutural de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2	58
4.1.1.1	Análise do tamanho de cristalito de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2	61
4.1.2	Caracterização estrutural de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2	62
4.1.2.1	Análise do tamanho de cristalito de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2	65
4.1.3	Caracterização estrutural de filmes de ZNA	67

4.1.3.1	Análise do tamanho de cristalito de filmes de ZNA	70
4.2	Caracterização morfológica	72
4.2.1	Efeito da temperatura de deposição e porcentagem de dopagem na morfologia dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2	72
4.2.1.1	Efeito da temperatura de deposição na espessura dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2	75
4.2.2	Efeito da temperatura de deposição e porcentagem de dopagem na morfologia dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2	76
4.2.2.1	Efeito da temperatura de deposição na espessura dos filmes de ZN	78
4.2.3	Efeito da temperatura de deposição e porcentagem de dopagem na morfologia dos filmes co-dopados de ZNA	79
4.2.3.1	Efeito da temperatura de deposição na espessura dos filmes de ZNA	82
4.3	Caracterização elétrica	84
4.3.1	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2	84
4.3.2	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2	87
4.3.3	Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZNA	90
4.4	Testes dos filmes de ZA, ZN e ZNA como sensor resistivos de vapor de etanol	94
4.4.1	Testes filmes de ZA como sensor resistivos de vapor de etanol	95
4.4.1.1	Reprodutibilidade filmes de ZA1	100
4.4.2	Testes filmes de ZN como sensor resistivos de vapor de etanol	100
4.4.2.1	Reprodutibilidade filmes de ZN1	105
4.4.3	Testes filmes de ZNA como sensor resistivos de vapor de etanol	107
4.4.3.1	Reprodutibilidade filmes de ZNA	108
	CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES	110
	CAPÍTULO 6 – SUGESTÕES	112

CAPÍTULO 7 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	113
ANEXO 1 Ficha padrão JCPDS# 01-079-0207 para ZnO	123
ANEXO 2 Ficha padrão JCPS#01-080-0074 para ZA	124
ANEXO 3 Ficha padrão JCPS#01-089-1397 ZN	125
ANEXO 4 Ficha padrão JCPS#01-075-1526 para ZNA	126

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1	Princípios gerais para monitoramento de sensores de gás de estado solido (SGES) (Adaptado de Semancik e Cavicchi, 1992).	5
Figura 2	Esquema de sensor de gás tipo resistivo.	6
Figura 3	Sensibilidade de filmes de ZnO como sensor de gás em relação à Top, na presença de 100 ppm de etanol (Adaptado de An, et al., 2014).	7
Figura 4	Desenho esquemático da função receptora, transdutora e utilidade como também as propriedades físico-químicas ou materiais envolvidas na sensibilidade nos sensores de gás baseados em semicondutores (Yamazoe, 2005).	9
Figura 5	Curvas do $t_{res}$ e $t_{rec}$ de filmes ZnO:Er utilizados como sensor de gás, na presença de 200ppm de etanol e $T_{op} = 220$ °C (Adaptado de Sun, et al., 2015).	11
Figura 6	Curvas características: (a) $t_{res}$ e $t_{rec}$ e (b) sinal em função da concentração de etanol do sensor de nanofios de ZnO (Adaptado de Son, et al., 2008).	11
Figura 7	(a) Curvas da reprodutibilidade do sensor de nanopartículas de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> quando exposto repetidas vezes a 10ppm de H <sub>2</sub> S a 300 °C e (b) barra de erro da resposta do sensor de filmes com nanopartículas de $\alpha$ -Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (Adaptado de Li, et al., 2015).	12
Figura 8	Seletividade do sensor de gás baseado em: (a) 2 e (b) 4%at. de nanocompósitos de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -ZnO (Adaptado de Tang, et al., 2006).	13
Figura 9	Formação da camada de depleção na estrutura do ZnO como sensor de gás redutor (Adaptado de Wei, et al., 2011).	14
Figura 10	Formação da camada de depleção na estrutura do ZnO como sensor de gás oxidante (Adaptado de Wei, et al., 2011).	15
Figura 11	Curvas de corrente-voltagem (I-V) e arranjos dos contatos do sensor de gás tipo resistivo (Adaptado de Schierbaum, 1995).	17
Figura 12	Vista da seção transversal de diodo tipo heterojunção formado com nanoestruturas n-ZnO/p-Si (Adaptado de Hazra e Basu, 2006).	18

Figura 13	Curvas IxV de sensor tipo diodo Schottky com curvas não lineares dependentes da pressão parcial (Adaptado de Schierbaum, 1995).	19
Figura 14	Seção transversal do arranjo típico da barreira do diodo Schottky com aplicação como sensor de gás (Adaptado de Kamloth, 2008).	19
Figura 15	Diagrama de bandas e circuitos equivalente da barreira ideal do diodo Schottky (Adaptado de Kamloth, 2008).	20
Figura 16	Estrutura hexagonal da wurtzita (Adaptado de Coleman e Jagadish, 2006).	22
Figura 17	Estrutura do sal de rocha (a) e blenda de zinco (b) (Adaptado de Coleman e Jagadish, 2006).	23
Figura 18	Variações da técnica de deposição DFV (Adaptado de Sberveglieri, 1992).	27
Figura 19	Variações da técnica de deposição DQV (Adaptado de Sberveglieri, 1992).	28
Figura 20	Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica (sputtering) (Adaptado de Directvacumm).	28
Figura 21	Gráfico das características de sensibilidade de filmes de ZnO na presença de dióxido de nitrogênio (NO <sub>2</sub> ), hidrogênio (H <sub>2</sub> ) e metano (CH <sub>4</sub> ) a 1; 1000 e 50 ppm, respectivamente, na T <sub>op</sub> de 300, 400 e 500 °C e umidade relativa de 40% a 20 °C (Adaptado de Galstyan, et al., 2015).	29
Figura 22	Diagrama geral que mostra dois exemplos de síntese pelo método de sol-gel; (a) a partir de filmes de um sol coloidal; (b) a partir de pó de um sol coloidal transformando-se num gel (Adaptado de Guglielmi e Carturan, 1988).	30
Figura 23	Gráfico das características de sensibilidade de filmes de ZnO:Sn (0-4%at) obtidos pela técnica de sol-gel para diferentes temperaturas de operação como função da concentração de dopagem: (a) 300 e (b) 50 ppm de concentração de etanol (Trinh, et al., 2011).	31
Figura 24	Esquema do sistema de deposição pelo método de Spray-Pirólise (Adaptado de Beckel, et.al., 2007).	32

Figura 25	Processo de deposição em relação ao tamanho da gotícula (Adaptado de Siefert, 1984(b)).	34
Figura 26	Taxa de crescimento $r$ em função do inverso da temperatura (Siefert, 1984(b)).	35
Figura 27	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO tipo p obtidos pela técnica de spray-pirólise (Adaptado de Bacaksiz et al., 2010 (b))	36
Figura 28	Difratograma de raios X de filme de ZnO co-dopado com 2% de N e 1%at., de Al, depositado na $T_d = 400\text{ }^\circ\text{C}$ (Guzzo, 2014).	36
Figura 29	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínsecos e co-dopados com B e N obtidos pela técnica de feixe epitaxial molecular assistido por plasma (Chen, et al., 2016).	37
Figura 30	Micrografias de filmes de p-ZnO crescidos sobre filmes de n-ZnO (Adaptado de Bacaksiz, et al., 2010).	37
Figura 31	Micrografias de filmes de ZnO:(P, N) obtidos em temperatura de tratamento de $800\text{ }^\circ\text{C}$ obtidas por MEV. Na ampliação de (A) 50x e (B) 200x respectivamente (Sui, et al., 2013).	38
Figura 32	Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a $400\text{ }^\circ\text{C}$ , com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 e (b) 1 (% at.) de Al, com aumento de 1075X (Guzzo, 2014).	38
Figura 33	Variação da resistividade elétrica de filmes de ZnO:Al em função da temperatura, obtidos por spray-pirólise na $T_d = 410\text{ }^\circ\text{C}$ (Sahay e Nath, 2008).	39
Figura 34	Curvas da resistividade de filmes de ZnO dopados com alumínio em função da concentração de dopante (Zi-quiang, et al., 2006).	40
Figura 35	Curvas da resistividade em função da temperatura de filmes de ZnO intrínseco (a) e dopados com Sn: (b) 1, (c) 5, (d) 10 e (e)15 %at., (Mariappan, et al., 2012).	40
Figura 36	Curvas da resistividade, densidade de portadores e mobilidade Hall de filmes de ZnO dopados com nitrogênio e co-dopados com N e Al obtidos pela técnica de spin-coating (Adaptado de Pathak, et al., 2016).	41

Figura 37	Variação da mobilidade, densidade de portadores e da concentração de portadores em função da concentração de Al (Guzo, 2014).	42
Figura 38	Curvas da resposta em função da temperatura de operação de filmes de ZnO:Al para 40 e 400 ppb, 1, 4 e 20 ppm de HCHO no ar (Chi et al., 2018).	42
Figura 39	Curvas da porcentagem de resposta em função da temperatura de operação de filmes de ZnO intrínseco e dopado com índio na presença de gás O <sub>2</sub> (Adaptado de Hassan, et al., 2014).	43
Figura 40	Curvas da resposta em função da temperatura de operação de filmes de ZnO co-dopados com alumínio e estanho (Adaptado de Hikku, et al., 2017).	43
Figura 41	Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de ZnO	45
Figura 42	Diagrama do sistema convencional de deposição de filmes por spray-pirólise desenvolvido na oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.	48
Figura 43	Sistema de medição elétrica: sistema aquecedor (a), ponteiros (b) e caixa de aço (c)	51
Figura 44	Sistema de medição utilizado para obter as curvas da condutividade elétrica $\Delta\sigma \times 1/T$ .	52
Figura 45	Esquema de medição de efeito Hall (Yu e Cardona, 2010).	53
Figura 46	Equipamento utilizado para medida de Efeito Hall do laboratório de células filmes finos do IME/RJ	54
Figura 47	Medidas da resistividade com as devidas permutações realizadas pelo aparelho de medida Hall	55
Figura 48	Formas típicas de geometria para medidas elétricas usadas no método de van der Pauw (Manual do operador HL5500PC).	55
Figura 49	Sistema sensor de vapor de etanol: (a): (1) sistema controlador de temperatura (Rocha, 2017), (2) câmara do sensor, (3) seringa, (4) multímetro Agilent 3458A, (5) computador para aquisição automática de dados e (b) ponteiros do sistema de medição.	56

Figura 50	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c), obtidos na $T_d = 375$ °C.	58
Figura 51	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c), obtidos na $T_d = 400$ °C.	59
Figura 52	Difratogramas de raios X do pico (002) e filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c), obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	60
Figura 53	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na $T_d = 375$ °C.	63
Figura 54	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c), obtidos na $T_d = 400$ °C.	63
Figura 55	Difratogramas de raios X do pico (002) e filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	64
Figura 56	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3 (a), ZNA.5 (b) e ZNA.7 (c) obtidos na $T_d = 375$ °C.	68
Figura 57	Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3 (a), ZNA.5 (b) e ZNA.7 (c) obtidos na $T_d = 400$ °C.	68
Figura 58	Difratogramas de raios X do pico (002) e filmes de ZnO intrínseco (a), ZNA.3 (b) e ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d), obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	69
Figura 59	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZA1 (b1 e b2) e ZA2 (c1 e c2) obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	73
Figura 60	Micrografias obtidas por MEV com aumento de x2700 para filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZA1 (b1 e b2) e ZA2 (c1 e c2) obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	74
Figura 61	Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal de filmes de ZA1 com aumento de x2150 obtidos na $T_d = 375$ °C.	75
Figura 62	Gráfico das espessuras médias calculadas em função da concentração do dopante Al em filmes de ZA1 e ZA2 obtidos na $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	76

Figura 63	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZN1 (b1 e b2) e ZN2 (c1 e c2) obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	77
Figura 64	Micrografias obtidas por MEV com aumento de x2700 para filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZN1 (b1 e b2) e ZN2 (c1 e c2) obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	78
Figura 65	Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal de filmes de ZN2 com aumento de x2150 obtidos na $T_d = 375$ °C.	79
Figura 66	Gráfico das espessuras médias calculadas em função da concentração do dopante em filmes de ZN1 e ZN2 obtidos na $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	79
Figura 67	Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZNA.3 (b1 e b2) e ZNA.5 (c1 e c2) obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	80
Figura 68	Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com aumento de x2700 para filmes de ZNA.3 (a1 e a2), ZNA.5 (b1 e b2) e ZNA.7 (c1 e c2) obtidos nas $T_d = 375$ e $400$ °C, respectivamente.	82
Figura 69	Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal com aumento de x2150 de filme de ZNA.5 obtido na $T_d = 400$ °C	83
Figura 70	Gráfico das espessuras médias calculadas em função da concentração de co-dopante (Al) e temperatura de deposição de filmes de ZNA depositados na $T_d$ : $375$ (a) e $400$ °C (b), respectivamente.	84
Figura 71	Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1(b) e ZA2(c) obtidos na $T_d = 375$ °C.	85
Figura 72	Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1(b) e ZA2(c) depositados na $T_d = 400$ °C	85
Figura 73	Gráfico dos valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 para as regiões de TA e TB nas $T_d = 375$ (a) e $400$ °C (b), respectivamente.	87

Figura 74	Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 depositados na $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ .	88
Figura 75	Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 depositados na $T_d = 400^\circ\text{C}$ .	88
Figura 76	Gráfico dos valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 para as regiões de TA e TB nas $T_d = 375$ (a) e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), respectivamente.	89
Figura 77	Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) depositados na $T_d = 375^\circ\text{C}$ .	90
Figura 78	Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) depositados na $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .	91
Figura 79	Gráfico dos valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínsecos, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 nas $T_d=375$ (a) e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b).	92
Figura 80	Variação da mobilidade e densidade de portadores em função da concentração de co-dopagem com Al em filmes ZNA.3, ZNa.5 e ZNA.7 depositados nas $T_d = 375$ (a) e $400 \text{ }^\circ\text{C}$ (b), respectivamente.	93
Figura 81	Gráfico da variação da resistência (a) e porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínsecos, ZA1 e ZA2 obtidos na $T_d= 375^\circ\text{C}$ em função do tempo (s) para $T_{op}=350^\circ\text{C}$ e 0,04%vol. de etanol.	95
Figura 82	Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos na $T_d = 375^\circ\text{C}$ em função do tempo (s) para $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e 0,08%vol. de etanol.	95
Figura 83	Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c) obtidos na $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ em função do tempo (s) para $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e 0,04%vol. de etanol.	96
Figura 84	Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c) obtidos na $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ em função do tempo (s) para $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ e 0,08%vol. de etanol.	96

- Figura 85 Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 em relação à porcentagem de dopagem de Al, na presença de: (a) 0,04 e (b) 0,08%vol de etanol,  $T_d = 375$  °C e  $T_{op} = 350$  °C. 98
- Figura 86 Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 em relação à porcentagem de dopagem de Al, na presença de: (a) 0,04 e (b) 0,08%vol de etanol,  $T_d = 400$  °C e  $T_{op} = 350$  °C. 99
- Figura 87 Curvas da reprodutibilidade da resposta em função do tempo em filmes de ZA1 na  $T_{op} = 350$  °C e 0,04 %vol de vapor de etanol, obtidos na  $T_d = 375$  °C. 100
- Figura 88 Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 375$  °C em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350$  °C e 0,04%vol. de etanol. 101
- Figura 89 Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 375$  °C em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350$  °C e 0,08%vol. de etanol. 101
- Figura 90 Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 400$  °C em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350$  °C e 0,04%vol. de etanol. 102
- Figura 91 Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 400$  °C em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350$  °C e 0,08%vol. de etanol. 102
- Figura 92 Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 em relação à porcentagem de dopagem de N, na presença de: 0,04 (a) e 0,08%vol (b) de etanol,  $T_d = 375$  °C e  $T_{op} = 350$  °C. 103
- Figura 93 Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 em relação à porcentagem de dopagem de N, na presença de: 0,04 (a) e (b) 0,08%vol de etanol,  $T_d = 400$  °C e  $T_{op} = 350$  °C. 104

- Figura 94 Curvas da reprodutibilidade da resposta de filmes de ZN1 em função do tempo,  $T_{op} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 0,04%vol de vapor de etanol, obtidos na  $T_d = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 105
- Figura 95 Curvas da resposta de filmes de ZN1 em função do tempo (s) para  $T_{op}$ : (80 e 100) (a), (150 e 200) (b), (250 e 300) (c),  $350^{\circ}\text{C}$  (d) e porcentagem de resposta (e), obtidos na  $T_d = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$ . 106
- Figura 96 Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZNA.5 obtidos na  $T_d = 400\text{ }^{\circ}\text{C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 0,04%vol. de etanol. 108
- Figura 97 Gráfico da reprodutibilidade de filmes de ZNA.5 depositados na  $T_d = 400^{\circ}\text{C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  e 0,04%vol. de etanol. 108

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1	Exemplos de mudanças físicas usadas pelos sensores de gás semicondutor (Lundstrom, 1996).	5
Tabela 2	Resultados do $t_{res}$ e $t_{rec}$ de filmes de ZnO utilizados como sensor de gás etanol com diferentes concentrações e $T_{op} = 220\text{ °C}$ (Na, et al., 2014).	10
Tabela 3	Resultados do $t_{res}$ e $t_{rec}$ de filmes de ZnO utilizados como sensor de gás acetona com diferentes concentrações e $T_{op} = 220\text{ °C}$ (An, et al., 2014).	10
Tabela 4	Comparação entre três tecnologias de sensores de gás (Neri, 2015).	16
Tabela 5	Comportamento na resposta do sensor para materiais de tipo n e p para gases redutores e oxidantes (Yamazoe, et al., 2003).	17
Tabela 6	Valores do ângulo $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos na $T_d = 375\text{ °C}$ .	60
Tabela 7	Valores do ângulo $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos na $T_d = 400\text{ °C}$ .	60
Tabela 8	Tamanho de cristalito para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos nas $T_d = 375$ e $400\text{ °C}$ , respectivamente.	61
Tabela 9	Valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento (u) e comprimento da ligação (b1) da célula unitária de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2, nas $T_d = 375$ e $400\text{ °C}$ , respectivamente.	61
Tabela 10	Valores do ângulo $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco e ZN1 e ZN2 obtidos na $T_d = 375\text{ °C}$ .	65
Tabela 11	Valores do ângulo $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na $T_d = 400\text{ °C}$ .	65
Tabela 12	Tamanho de cristalito para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos nas $T_d = 375$ e $400\text{ °C}$ respectivamente.	66

Tabela 13	Valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento e comprimento da ligação (u) da célula unitária de filmes de ZnO, ZN1 e ZN2	66
Tabela 14	Identificação dos filmes de ZnO co-dopados com nitrogênio e alumínio nas temperaturas de deposição de 375 e 400 °C.	67
Tabela 15	Valores do ângulo $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 obtidos na $T_d = 375$ °C.	70
Tabela 16	Valores do ângulo $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 obtidos na $T_d = 400$ °C.	70
Tabela 17	Tamanho de cristalito para filmes de ZNA depositados nas temperaturas de deposição de 375 e 400°C.	71
Tabela 18	Valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento e comprimento da ligação (u) da célula unitária de filmes de ZNA depositados na $T_d = 375$ e 400 °C, respectivamente.	72
Tabela 19	Espessura média calculada e coeficiente de variação (CV) para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 em função da temperatura do substrato.	76
Tabela 20	Espessura média calculada e coeficiente de variação (CV) para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 em função da temperatura do substrato	79
Tabela 21	Espessura média calculada de filmes de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 em função da temperatura do substrato.	83
Tabela 22	Valores de energia de ativação (eV) e coeficiente de regressão linear (CRL) para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 nas regiões definidas como temperatura alta (TA) e temperatura baixa (TB) nas $T_d = 375$ e 400 °C.	86
Tabela 23	Valores de energia de ativação (eV) e coeficiente de regressão linear (CRL) para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 nas regiões definidas como temperatura alta (TA) e temperatura baixa (TB) nas $T_d = 375$ e 400 °C.	89

Tabela 24	Valores de energia de ativação (eV) e coeficiente de regressão linear (CRL) para filmes intrínsecos e de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 nas regiões definidas como TA e TB, nas $T_d=375$ e $400^\circ\text{C}$ , respectivamente.	92
Tabela 25	Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 na $T_{op} = 350^\circ\text{C}$ na presença de 0,04 e 0,08% de vapor de etanol.	98
Tabela 26	Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos na $T_{op} = 350^\circ\text{C}$ , na presença de 0,04 e 0,08% de vapor de etanol e $T_d = 400^\circ\text{C}$	99
Tabela 27	Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na $T_{op} = 350^\circ\text{C}$ , na presença de 0,04 e 0,08% de vapor de etanol e $T_d = 375^\circ\text{C}$	103
Tabela 28	Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na $T_d = 400^\circ\text{C}$ , na presença de 0,04 e 0,08% de vapor de etanol e $T_{op} = 350^\circ\text{C}$ .	104

## ABREVIATURAS E UNIDADES DE MEDIDA

$b_1$ : Comprimento da ligação

$e\phi_{sp}$ : Função de trabalho das lacunas

$e\phi_{sn}$ : Função de trabalho dos elétrons.

FESEM: microscopia eletrônica de varredura por feixe de elétrons.

$\vec{F}_m$ : força magnética

$\vec{F}_m$ : força Hall

$k_B$ : constante de Boltzmann

$N_d$ : densidade de vacâncias

$m_e^*$ : massa efetiva do elétron

$m_h^*$ : massa efetiva da lacuna

$E_{Fi}$ : Energia do nível de Fermi em materiais intrínsecos

$E_{Fm}$ : Nível de energia de Fermi do metal

$E_{Fs}$ : Nível de energia de Fermi do semiconductor

$e$ : Carga elementar

$\mu_p$ : Mobilidade eletrônica das lacunas

$D_p$ : Coeficiente de difusão das lacunas

$D_n$ : Coeficiente de difusão das lacunas

$p_{p0}$ : Densidade de lacunas no lado p

$p_{n0}$ : Densidade de equilíbrio no lado p de uma junção

$n_{p0}$ : Densidade de equilíbrio no lado p de uma junção

$n_{n0}$ : Densidade de elétrons do lado n

$N_c$ : Densidade de estados das lacunas

$L_n$ : Comprimento de difusão para elétrons

$L_p$ : Comprimento de difusão para furos

$u$ : Parâmetro interno de relaxamento

ZNA: Filmes de ZnO co-dopado com Alumínio e Nitrogênio

Resumo da tese apresentada ao CCT-UENF como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciência dos Materiais.

## **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ZnO:Al, ZnO:N e ZnO:Al:N OBTIDOS PELA TÉCNICA DE SPRAY-PIRÓLISE PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR RESISTIVO DE VAPOR DE ETANOL.**

**SANDRO ALBERTO IBARRA SANCHEZ**

24 DE AGOSTO DE 2018

Orientador: **DSc. Prof. Herval Ramos Paes Junior**

Nesta tese foram estudados filmes de ZnO intrínseco, dopados com alumínio (ZA), nitrogênio (ZN) e co-dopados com nitrogênio e alumínio (ZNA) para aplicação como sensor resistivo de vapor de etanol. Foram investigados e analisados os efeitos das condições de deposição sobre as propriedades estruturais, morfológicas e elétricas dos filmes de ZA, ZN e ZNA, como material semicondutor tipo n e p. As medidas por difração de raios X (DRX) confirmaram que os filmes de ZA, ZN e ZNA são policristalinos e possuem a estrutura hexagonal da wurtzita, com crescimento preferencial ao longo do eixo c (002). O tamanho médio do cristalito variou entre 34,73 e 55,54 nm. Os resultados da caracterização morfológica mostraram que as temperaturas de deposição ( $T_d$ ) de 375 e 400 °C são adequadas para obter filmes com excelente uniformidade e aderência ao substrato. As curvas da variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida (T) para todos os filmes ZA, ZN e ZNA foram divididas em duas regiões: temperatura alta (TA) para  $T > 315$  °C e região de temperatura baixa (TB) para  $T < 250$  °C, cujos valores médios para energia de ativação foram de 0,45 e 0,31 eV para filmes obtidos na  $T_d = 375$  °C. Já na  $T_d = 400$  °C os valores médios foram de 0,42 e 0,21 eV, respectivamente. A caracterização elétrica realizada por efeito Hall mostrou que os filmes de ZNA com dopagem entre 0,5 e 0,7%at. tem condutividade tipo p, apresentando densidade de portadores ( $+4,95 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ) e mobilidade ( $5,05 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) sendo superior as dos demais filmes. Foi comprovada a mudança no tipo de condutividade em relação a temperatura de operação ( $T_{op}$ ) dos sensores resistivos obtidos com filmes de ZN, pois a  $T_{op} < 250$  °C os filmes apresentaram aumento da resistência na presença do vapor de etanol, enquanto que para  $T_{op} > 250$  °C a resistência dos filmes de ZN diminuiu. A maior porcentagem de resposta (96,30%) foi obtida nos sensores resistivos produzidos com filmes de ZN1. Em relação à reprodutibilidade dos sensores os que apresentaram melhor resultado foram os produzidos com filmes de ZA1 para 0,04%vol de vapor de etanol.

Abstract of Thesis presented to CCT-UENF as a partial requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.) in Engineering and Materials Science degree

**PRODUCTION AND CHARACTERIZATION OF ZnO:Al, ZnO:N AND ZnO:Al:N THIN FILMS DEPOSITED FOR SPRAY PYROLYSIS BY THE RESISTIVE SENSOR VAPOR ETHANOL**

**Sandro Alberto Ibarra Sanchez**

AUGUST 24<sup>ST</sup>, 2018

**Advisor: Prof. Dr. Herval Ramos Paes Junior.**

In this thesis were studied ZnO intrinsic films, doped with aluminum (ZA), nitrogen (ZN) and co-doped with nitrogen and aluminum (ZNA) for application as an ethanol vapor resistive sensor. The effects of deposition conditions on the structural, morphological and electrical properties of ZA, ZN and ZNA films as n and p semiconductor materials were investigated and analyzed. The X-ray diffraction (XRD) measurements confirmed that the ZA, ZN and ZNA films are polycrystalline and have the wurtzite hexagonal structure, with preferential growth along the c (002) axis. The mean crystallite size ranged from 34.73 to 55.54 nm. The results of the morphological characterization showed that the deposition temperatures ( $T_d$ ), 375 and 400 °C, are adequate to obtain films with excellent uniformity and adhesion to the substrate. The electrical conductivity variation curves, as a function of the measuring temperature (T) for all ZA, ZN and ZNA films, were divided into two regions: high temperature (TA) for  $T > 315$  °C and low temperature region (TB), for  $T < 250$  °C, whose mean values for activation energy were 0.45 and 0.31 eV for films obtained in  $T_d = 375$  °C. At  $T_d = 400$  °C the mean values were 0.42 and 0.21 eV, respectively. The electrical characterization performed by Hall effect showed that ZNA films with doping of 0.5 and 0.7%at. has a p-type conductivity, presenting carrier density ( $+4.95 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$ ) and mobility carrier ( $5.05 \text{cm}^2/\text{s}$ ) higher than the other films. It was verified the change in the type of conductivity in relation to operation temperature ( $T_{op}$ ) of the resistive sensors obtained with ZN films, because at  $T_{op} < 250$  °C the films showed increased resistance in the presence of the ethanol vapor, whereas for  $T_{op} > 250$  °C, the resistance of ZN films decreased. The highest percentage of response (96.30%) was obtained for the resistive sensors produced with ZN1 films. In relation to the reproducibility of the sensors, the ones that presented the best result were the ones produced with ZA1 films of and 0.04%vol. of ethanol vapor.

## CAPITULO 1 – INTRODUÇÃO

No ano 2016 a World Health Organization (WHO), Organização Mundial da Saúde (OMS), apresentou seu relatório “Poluição do ar ambiente: Uma avaliação global da exposição e carga de doenças” (Ambient air pollution: A global assessment of exposure and burden of disease) e estimou que 92% da população mundial vive em áreas nas quais o nível de qualidade do ar excedem os limites máximos de poluição,  $10\mu\text{g}$  de  $\text{PM}_{2,5}$  (Partícula Microscópica de  $2,5\mu\text{m}$ ) estabelecidos pela OMS.

Este número representa uma elevação de estimativas anteriores, confirmando que a contaminação atmosférica constitui na atualidade por si só, risco ambiental para a saúde mais importante do mundo (WHO). Os Vapores de Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) são a principal fonte de poluição ambiental sendo considerada uma séria ameaça para a vida na terra (Francioso et al., 2008). Devido a este fator existem pesquisas voltadas para o controle e monitoramento de gases poluentes através de sensores de gás (Shao et al., 2014).

Devido à tão eminente ameaça a saúde e vida das pessoas se faz necessário monitorar em tempo real os aspectos do ambiente, é assim como se tem focado grandes esforços para a pesquisa e desenvolvimento de todo tipo de sensores. Por exemplo, pode-se citar entre outros, os sensores químicos de óxidos metálicos, os quais são bem conhecidos por mudar a sua condutividade elétrica em função da atmosfera circundante (Comeni et al., 2012).

Desde o primeiro protótipo até os tempos atuais são muitas as pesquisas realizadas sobre os sensores de gás, as quais ajudaram no entendimento de que as características dos sensores (sensibilidade, limite inferior de detecção, tempo de resposta etc.) podem ser alteradas, quando na forma filmes, mediante a variação da estrutura cristalina, dopantes, temperatura de operação, entre outros (Paraguay et al., 2000). Se o tema relacionado aos sensores é a qualidade destes, as propriedades principais destes são a sensibilidade e o limite inferior de detecção. Tal conclusão vem do fato de que certas espécies químicas em dosagem de partes por milhão (ppm) ou menores serem tóxicas para o ser humano (Kim et al., 2013).

Não são somente a sensibilidade e o limite inferior de detecção os fatores que determinam a qualidade de um bom sensor, já que existem outros parâmetros importantes como a seletividade, velocidade de resposta e a estabilidade. A seletividade é uma característica a qual se reflete na mudança muitas vezes enorme

no monitoramento de quantidades pequenas de moléculas específicas suspensas no meio de outras espécies químicas (ar atmosférico) (Kim et al., 2013).

O ZnO com uma banda larga “gap” de 3,37eV é na atualidade um dos semicondutores mais pesquisados, já que possui uma ampla gama de propriedades as quais fazem este material interessante quando relacionado com materiais e dispositivos avançados como célula solar (Guzzo, 2014), sensor de gás (Sanchez, 2014), eletrodo transparente (Wang et al., 2017), material termoelétrico (Liu et al., 2017), entre outros. Devido ao grande número de defeitos intrínsecos, como Zn intersticiais (Zni) e vacâncias de oxigênio (Vo), o ZnO se apresenta naturalmente como um semicondutor do tipo n (Zhang, 2018).

Na atualidade têm-se dedicado muitos esforços na pesquisa para o desenvolvimento de p-ZnO o qual tem como principal dificuldade a obtenção de boa estabilidade elétrica e alta qualidade, devido ao baixo nível de solubilidade dos dopantes aceitadores, nível profundo de aceitadores e os efeitos de compensação entre os aceitadores e doadores nativos no ZnO (Ortega et al., 2016).

É importante saber que a qualidade de um sensor é quase impossível de se definir sem o entendimento das necessidades da aplicação, que além do gás ou gases alvo, possíveis interferências cruzadas e condições ambientais também relacionadas com as restrições de custo/preço do instrumento usado como sensor de gás (Barsan et al., 2006).

Como objetivos específicos foram avaliados: o desempenho de filmes baseados em filmes de ZnO como sensor resistivo de vapor etanol, Investigadas as propriedades elétricas, morfológicas e estruturais de filmes de p-ZnO e o efeito da variação da concentração do dopante em tais propriedades, também foram investigadas a sensibilidade, tempo de resposta ( $t_{res}$ ), tempo de recuperação( $t_{rec}$ ) e reprodutibilidade de sensores tipo resistivo p-ZnO. Foi comprovada a versatilidade do sistema de spray–pirólise quando comparado com outros métodos de deposição.

A tese apresenta no capítulo 2 as principais características, propriedades dos semicondutores, apresentação de geometrias de sensores, conceitos e características. Conceitos e propriedades do óxido de zinco tanto na forma mássica quanto na de filme. O capítulo 3 apresenta os materiais e métodos utilizados na preparação dos filmes em especial a técnica de spray-pirolise. Já no capítulo 4 são discutidos os resultados das caracterizações dos filmes dopados com alumínio e nitrogênio como dos filmes como sensor resistivo de vapor de etanol. As conclusões

do trabalho são apresentadas no capítulo 5. No capítulo 6 são propostas algumas sugestões para continuidade do trabalho.

## **CAPITULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

É conhecido que o desempenho dos sensores de gás quando utilizados materiais semicondutores são resultantes das propriedades dos filmes as quais são fortemente dependentes de sua microestrutura, composição, estrutura atômica e defeitos cristalinos, os quais dependem do processo de fabricação. Devido a isto se faz necessário conhecer e entender alguns conceitos básicos dos semicondutores (Chen et al., 2011).

### **2.1 Sensor**

Um sensor é definido como “um dispositivo que recebe um estímulo e responde com um sinal elétrico”. Sendo este estímulo uma propriedade, quantidade ou condição que é recebida e convertida em um sinal elétrico. O sinal de saída do sensor pode ser na forma de voltagem, corrente ou carga, podendo ser descritos em termos de amplitude, polaridade, frequência, fase, etc.

O sinal de entrada do sensor (estímulo) pode ter qualquer natureza (luz, temperatura, pressão, vibração, deslocamento, posição, velocidade, concentração de íons, etc.) (Fraden, 2010).

#### **2.1.1 Sensor de Gás**

O sensor de gás como é o caso do sensor tipo químico semicondutor tem como princípio de operação a transformação do “valor” da adsorção de espécies do gás de interesse diretamente em sinal elétrico. Este sinal corresponde à quantidade de partículas adsorvidas desde o meio circundante ou depositadas sobre a superfície do elemento operacional (“filme”) devido a reações químicas heterogêneas, ver figura 1.

Isto acontece porque os compostos químicos da superfície obtidos como resultado da quimissorção são substancialmente estáveis e capazes sobre inúmeras ocasiões de trocar cargas com as bandas do adsorvente ou interagir diretamente com os defeitos eletricamente ativos do semicondutor, o qual permite mudanças diretas na concentração dos portadores livres e em alguns casos, o estado de carga da superfície (Semancik e Cavicchi, 1992; Kupriyanov, 1996; Lundstrom, 1996).

Na figura 1 pode ser observada a colisão das moléculas com a superfície sensora, se as moléculas são ou não “detectadas”, depende se estas interagem ou

não com o elemento detector ativo e se, esta interação é suficientemente forte e duradoura.

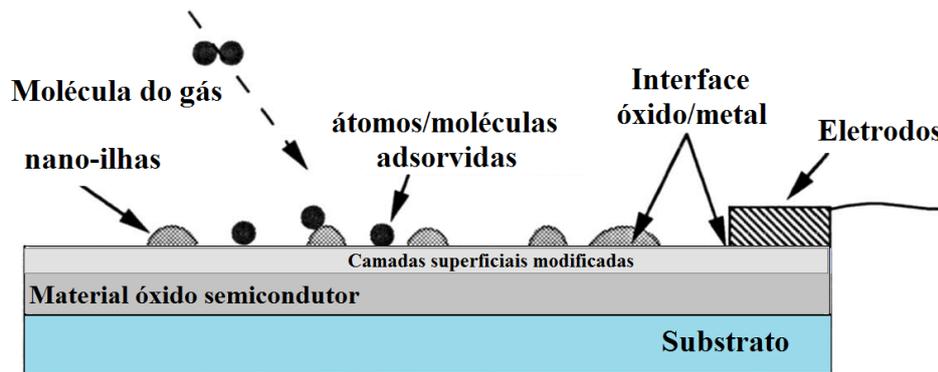


Figura 1: Princípios gerais para monitoramento de sensores de gás de estado sólido (SGES) (Adaptado de Semancik e Cavicchi, 1992).

Fatores importantes no processo de transdução incluem a microestrutura da superfície sensora, interação química sobre a superfície e a temperatura de operação  $T_{op}$  (Semancik e Cavicchi, 1992).

As mudanças físicas podem ser representadas por alterações na temperatura, massa, índice de refração, etc., ou específicas permitindo ou levando a variações na absorção ou picos de emissão, ou potencial superficial entre outros. O grande número de mudanças leva também a um grande número de dispositivos sensores. Na tabela 1 podem ser observadas algumas mudanças físicas e alguns dispositivos utilizados no monitoramento destas mudanças (Lundstrom, 1996).

Tabela 1: Exemplos de mudanças físicas usadas pelos sensores de gás semicondutor (Lundstrom, 1996).

Mudanças físicas	Tipo de dispositivos
Transferência de calor	Fio de Platina, termo pilhas, filmes finos tipo resistor, micro calorímetro.
Condutividade	Óxido metálico semicondutor (OMS), polímero (condutor).
Ótico	Fibra ótica: interferometria, adsorção, fluorescência. Filme fino: reflexão, adsorção, fluorescência.
Função de trabalho (polarização elétrica)	Dispositivos de efeito de campo: diodos, capacitores, transistores, sondas Kelvin.
Permissividade dielétrica	Capacitores
Massa	Micro balanças de cristal de quartzo, superfícies acústicas de ondas.
	Óticos: fibra ótica, filmes finos.

Tais dispositivos são normalmente operados no ar, na presença de umidade, oxigênio, água, dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) e gases residuais. Para estas condições de operação, os sensores trabalham a temperaturas entre 200 e 400 °C, sendo que nem todas estas espécies têm influência direta sobre a mudança no sinal do sensor (Sahm et al., 2006).

### 2.1.2 Partes do sensor

Um dispositivo sensor (tipo resistivo) ver figura 2, geralmente é composto das seguintes partes:

- Camada sensora: é o material que interatua com o gás de interesse a ser detectado, podendo ser um filme tipo p ou n depositado sobre o substrato (geralmente vidro).
- Eletrodos: contatos depositados sobre os filmes permitindo assim a medição das mudanças elétricas antes e depois da exposição ao gás de interesse,
- Substrato: material com características especiais (ex. alto ponto de fusão). Podendo ser este material vidro, metal ou o próprio material prensado.
- Sistema aquecedor: o qual está separado da camada sensora e dos eletrodos mediante uma camada de isolante elétrico. Permite controlar a T<sub>op</sub> (não mostrado na figura).

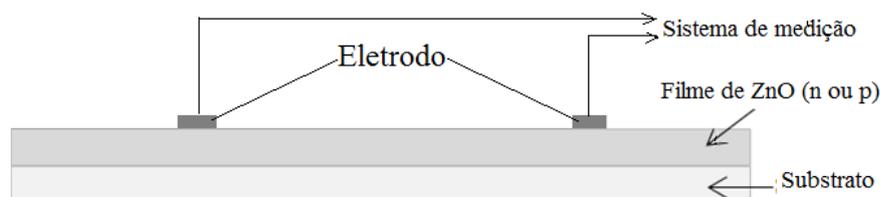


Figura 2: Esquema de sensor de gás tipo resistivo.

### 2.1.3 Parâmetros do sensor.

#### 2.1.3.1 Sensibilidade.

Segundo Wei e colaboradores (2011) a sensibilidade é representada pela relação entre a amplitude da variação do sinal do sensor e amplitude original, com e sem exposição ao gás de análise, a qual está definida pela equação 1.

$$S = \frac{\Delta R}{R_a} \times 100\% \quad \text{Eq. 1}$$

Onde:

R<sub>a</sub>: é a amplitude do sinal original, podendo o sinal ser resistência, corrente, voltagem ou condutância etc.

$\Delta R = (R_a - R_g)$ , representa a amplitude da variação do sinal do sensor. Tomando como exemplo, o gás redutor etanol, R é o valor da resistência dos filmes.

$R_g$ : é a amplitude do sinal na presença do gás de análise,

Já para Kim e colaboradores, (2012) a sensibilidade estaria relacionada com a mudança na concentração de lacunas ou portadores de carga, podendo também ser utilizada a equação 2 para calcular a sensibilidade.

$$S_g = \frac{R_g}{R_a} = \frac{CL_g}{CL_a} = \frac{\Delta p}{CL_a - \Delta p} + 1 \quad \text{Eq. 2}$$

$CL_a$  e  $CL_g$  são a concentração de lacunas no ar e na presença do gás respectivamente. Para o caso do sensor de gás de óxido semicondutor tipo p.

$\Delta p = CL_a - CL_g$  é a variação na concentração de lacunas quando o sensor é exposto ao gás alvo. Na figura 3 podem ser observados os diferentes valores de sensibilidade em função da temperatura como resposta da exposição dos filmes com nanoestruturas de ZnO quando expostos ao gás etanol (100 ppm) (An et al., 2014).

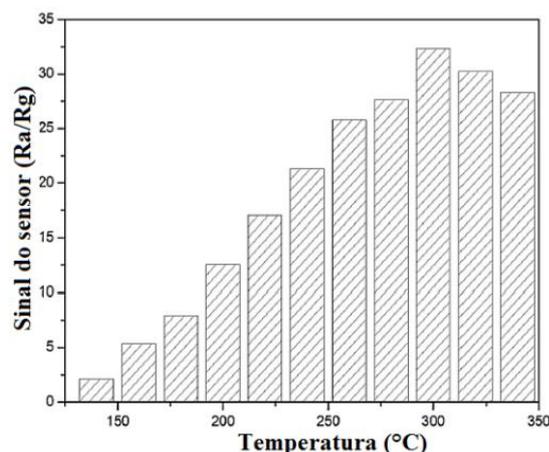


Figura 3: Sensibilidade de filmes de ZnO como sensor de gás em relação à  $T_{op}$ , na presença de 100 ppm de etanol (Adaptado de An et al., 2014).

An e colaboradores, (2014) concluíram considerando os resultados apresentados na figura 3, à relação da sensibilidade dos filmes de ZnO com a  $T_{op}$ . Ainda nesta figura pode-se observar o aumento da sensibilidade dos filmes à medida que a temperatura aumenta até  $\pm 300$  °C. No entanto, se a temperatura contínua a aumentar a sensibilidade dos filmes tende a diminuir.

Chan e colaboradores (2002) baseando-se em pesquisas relacionadas com o efeito da espessura e a  $T_{op}$  em filmes de ZnO dopados com alumínio (ZnO:Al) e utilizados como sensor, na presença de 1000 ppm de CO, explicaram o comportamento da diminuição na sensibilidade dos filmes após atingir uma  $T_{op}$  ótima. Assim: para baixas  $T_{op}$ , a baixa sensibilidade é esperada já que as moléculas

de CO não tem energia térmica suficiente para reagir com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície. Quando a  $T_{op}$  é incrementada até a  $T_{op}$  ótima (300 °C), o oxigênio adsorvido sofre transformação de  $O_2^-$  para  $O^-$ . A redução na sensibilidade em  $T_{op} \geq 400$  °C foi atribuída à dificuldade na adsorção exotérmica do CO.

Já para Shinde e colaboradores (2007) este comportamento na diminuição da sensibilidade acima da  $T_{op}$  ideal, pode ter origem nos três processos existentes na superfície do ZnO (adsorção, dessorção e atividade de íons de oxigênio). Já que quando se incrementa a temperatura se tem incremento na sensibilidade devido à atividade dos íons de oxigênio. Assim sendo se a temperatura é incrementada acima da  $T_{op}$  ideal a sensibilidade terá tendência a diminuir. O principal motivo para o argumento anteriormente exposto é que o processo de dessorção é o processo dominante quando comparado com o processo de adsorção, ainda que o processo de ativação dos íons de oxigênio continue incrementando-se.

Não obstante o princípio “simples” de operação, o mecanismo de detecção de gás envolvido é bastante complexo. A sensibilidade, por exemplo, é controlada mediante três funções independentes como são: função receptora, função transdutora e utilidade, ver figura 4 (Yamazoe, 2005).

A função receptora tem a ver com a habilidade da superfície do óxido de interagir com o gás alvo. Sendo as propriedades químicas do oxigênio superficial do óxido responsáveis por esta função. Esta função pode ser amplamente melhorada quando utilizados metais nobres, bases ácidas ou básicas sobre a superfície do óxido (Matushima et al., 1989).

Já a função transdutora está relacionada com a habilidade de transformar o sinal resultante da interação na superfície do óxido (mudança da função de trabalho) em um sinal elétrico. Esta função é realizada por cada fronteira entre grãos, podendo ser aplicado o modelo da dupla barreira Schottky. Sendo a resistência dependente da altura da barreira e da concentração do gás alvo. A altura da barreira pode ser alterada só se o diâmetro do grão for mantido acima do valor crítico mínimo, o qual é duas vezes a espessura da camada de carga espacial da superfície do óxido (Yamazoe, 2005). Em pesquisas realizadas com  $SnO_2$ , Xu e colaboradores (1990), obtiveram um aumento significativo da sensibilidade quando utilizaram diâmetros de grãos menores do que o diâmetro crítico.

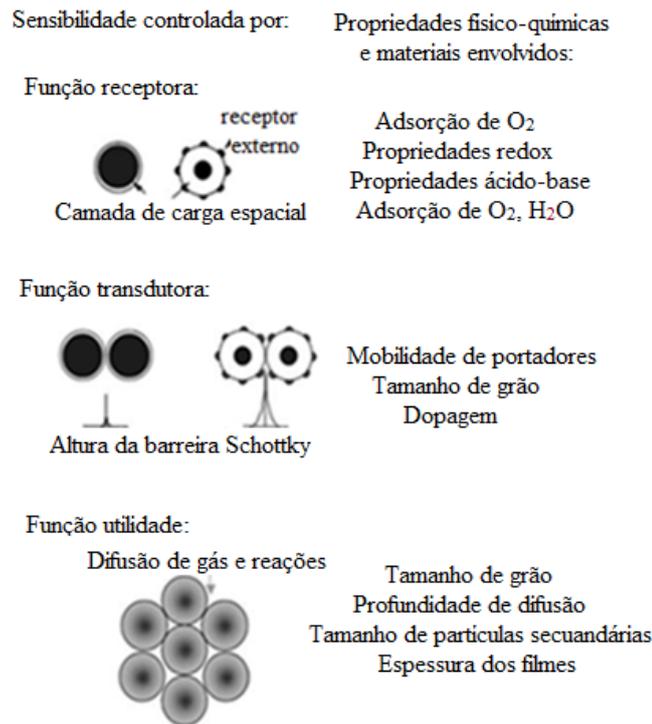


Figura 4: Desenho esquemático da função receptora, transdutora e utilidade como também as propriedades físico-químicas ou materiais envolvidas na sensibilidade nos sensores de gás baseados em semicondutores (Yamazoe, 2005).

Já a utilidade está relacionada com a acessibilidade ao interior dos grãos pelo gás de análise. A importância deste fator está em considerar que o gás de análise (gás redutor) reage com a superfície do óxido na forma de difusão para o interior do dispositivo. Se a velocidade da reação é muito rápida quando comparada com a de difusão, então as moléculas não poderão acessar os grãos localizados em sítios internos, deixando-os inutilizados para monitorar o gás e assim resultando em perda na resposta do sensor de gás (Yamazoe, 2005).

### 2.1.3.2 Tempo de resposta e de recuperação ( $t_{res}$ , $t_{rec}$ )

O  $t_{res}$  é definido como o tempo que o sensor leva para atingir 90% do total da mudança no sinal do sensor (resistência, corrente, pressão etc.), quando o sensor é exposto ao gás de análise. Já o  $t_{rec}$  é o tempo que leva ao sensor a atingir uma queda do 90% do estado original do sinal, quando o gás é retirado da câmara de análise (Wei et al., 2011). Nas tabelas 2 e 3 podem ser observados os tempos  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  de filmes porosos de ZnO utilizados como sensores para gás etanol e acetona, na faixa de 10 a 500ppm, na  $T_{op} = 220$  °C, respectivamente. Com base nestas tabelas, de gás etanol e acetona o  $t_{res}$  não foi maior que 25 s e  $t_{rec}$  foi muito menor do

que 40s. Os filmes de ZnO apresentaram tempos de resposta e recuperação rápidos ainda que em concentrações de gás muito elevadas (An et al., 2014).

Tabela 2: Resultados do  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  de filmes de ZnO utilizados como sensor de gás etanol com diferentes concentrações e  $T_{op} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$  (An et al., 2014).

Concentração de gás etanol (ppm)	$t_{res}$ (s)	$t_{rec}$ (s)
10	25	13
50	12	18
100	7	21
200	6	23
300	8	29
400	8	25
500	6	34

Tabela 3: Resultados do  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  de filmes de ZnO utilizados como sensor de gás acetona com diferentes concentrações e  $T_{op} = 220 \text{ }^\circ\text{C}$  (An et al., 2014).

Concentração de gás acetona (ppm)	$t_{res}$ (s)	$t_{rec}$ (s)
10	9	17
50	5	11
100	11	17
200	6	34
300	5	22
400	17	33
500	6	18

Já na figura 5 podem ser observadas curvas do  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  de filmes de nanofibras de ZnO dopadas com Érbio (ZnO:Er) utilizados como sensor de gás etanol na presença de 200 ppm e  $T_{op} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Sendo os melhores tempos apresentados por o ZnO intrínseco ( $t_{res} = 5\text{s}$  e  $t_{rec} = 2\text{s}$ ) (Sun et al., 2015).

Para comparação, nos sensores químicos as constantes de tempo são muitas vezes da ordem de alguns milissegundos até minutos. Sendo esta velocidade dependente da aplicação e das propriedades químicas e físicas da camada de detecção, como é o caso dos sensores químicos de estado sólido (Lundstrom, 1996). Como exemplo, pode-se citar o monitoramento da combustão (mudanças na composição dos gases de exaustão) nos motores dos carros onde as constantes de tempo são de milissegundos.

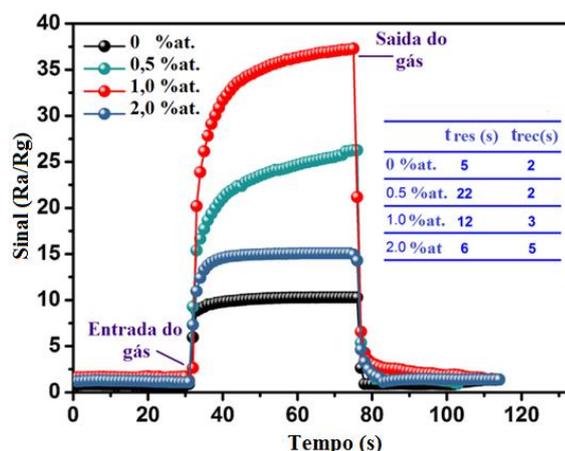


Figura 5: Curvas do  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  de filmes ZnO:Er utilizados como sensor de gás, na presença de 200 ppm de etanol e  $T_{op} = 220\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Adaptado de Sun et al., 2015).

### 2.1.3.3 Limite de detecção.

O alto desempenho do sensor de gás quando relacionado com o limite de detecção permite observar qual é a menor quantidade possível de moléculas do gás de análise com a qual o sensor consegue ter uma resposta na presença destas. Na figura 6 podem ser observadas as respostas em diferentes concentrações de gás etanol, do sensor fabricado com filmes de nanofios de ZnO. Como observado nesta figura o sensor exibe uma boa sensibilidade (10%) na menor concentração 0,2 ppm de gás etanol (Son et al., 2008).

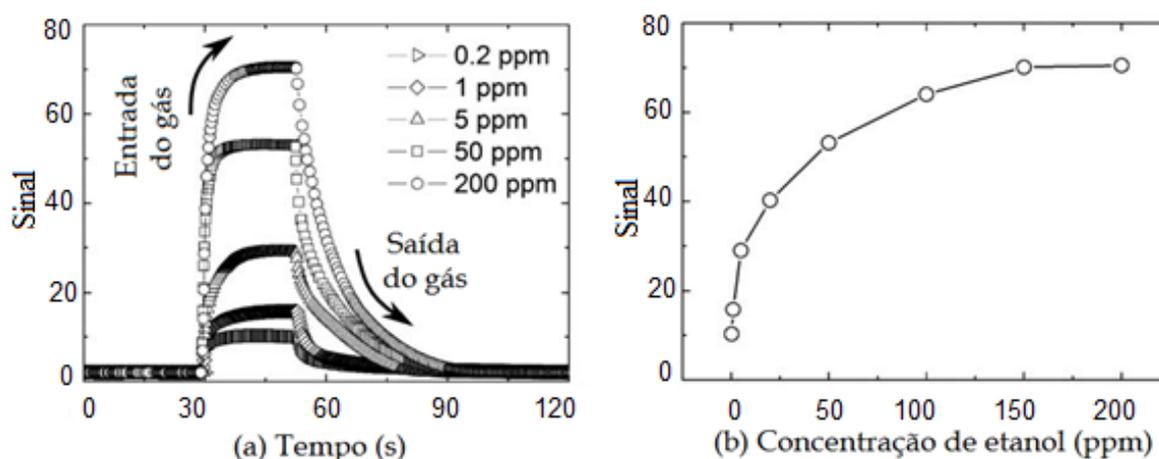


Figura 6: Curvas características: (a)  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  e (b) sinal em função da concentração de etanol do sensor de nanofios de ZnO (Adaptado de Son et al., 2008)

### 2.1.3.4 Estabilidade e reprodutibilidade.

A estabilidade de um sensor pode ser avaliada pela mudança no comportamento de monitoramento do gás depois de inúmeras vezes de mudança entre um estado “On” (presença do gás de análise) e “Off” (ausência de gás de análise). Considera-se uma estabilidade boa nos sensores quando este, em seu

desempenho apresenta mudanças insignificantes após diversos testes (Huang e Choi, 2007).

Considerando a aplicação prática dos sensores de gás, Li e colaboradores (2015) acharam sensores de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  com boa reprodutibilidade quando expostos a 10ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ , ver figura 7(a). As curvas apresentaram-se repetidas e com mudanças muito leves durante os ciclos na presença e ausência do gás de análise. Na figura 7(b) apresenta a barra de erro dos sensores de filmes de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  expostos a 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$ . O maior desvio foi menor do que 2%, indicando que os sensores produzidos com nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  possuem boa reprodutibilidade.

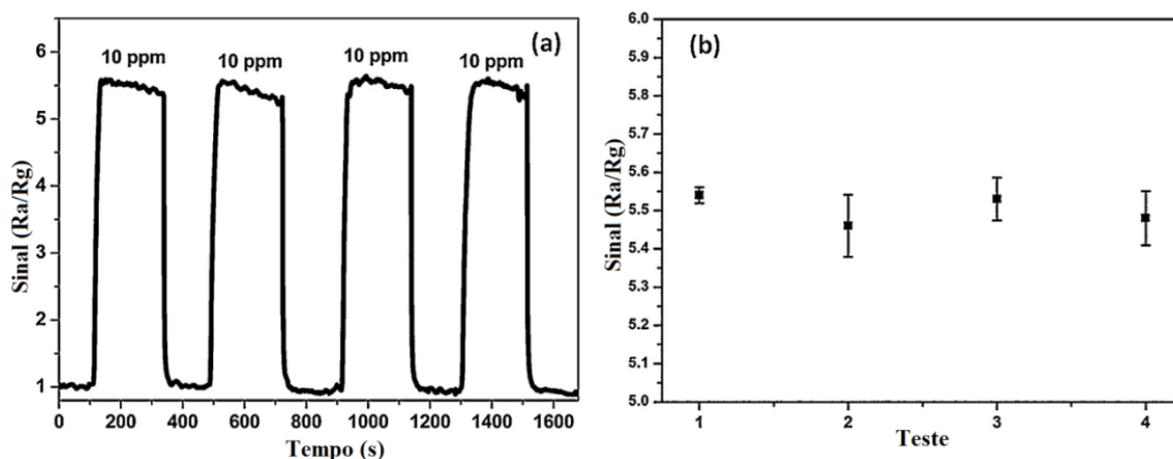


Figura 7: (a) Curvas da reprodutibilidade do sensor de nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  quando exposto repetidas vezes a 10 ppm de  $\text{H}_2\text{S}$  a 300 °C e (b) barra de erro da resposta do sensor de filmes com nanopartículas de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$  (Adaptado de Li et al., 2015).

### 2.1.3.5 Seletividade

A seletividade faz referência ao comportamento do sensor na presença do gás de análise ainda que este se encontre na atmosfera ambiente ou o quanto o sensor consegue distinguir entre o gás alvo específico e as demais espécies presentes (Wei et al., 2011).

A seletividade do ZnO puro é pequena devido ao fato que muitos tipos de gases redutores e vapores orgânicos podem mudar o estado superficial do ZnO induzindo assim a respostas similares. Com o objetivo de melhorar a seletividade do ZnO, Tang e colaboradores (2006) depositaram nanocompósitos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  com diferentes composições de Fe:Zn obtendo filmes com excelente seletividade e sensibilidade a  $\text{NH}_3$  em temperatura ambiente, ver figura 8.

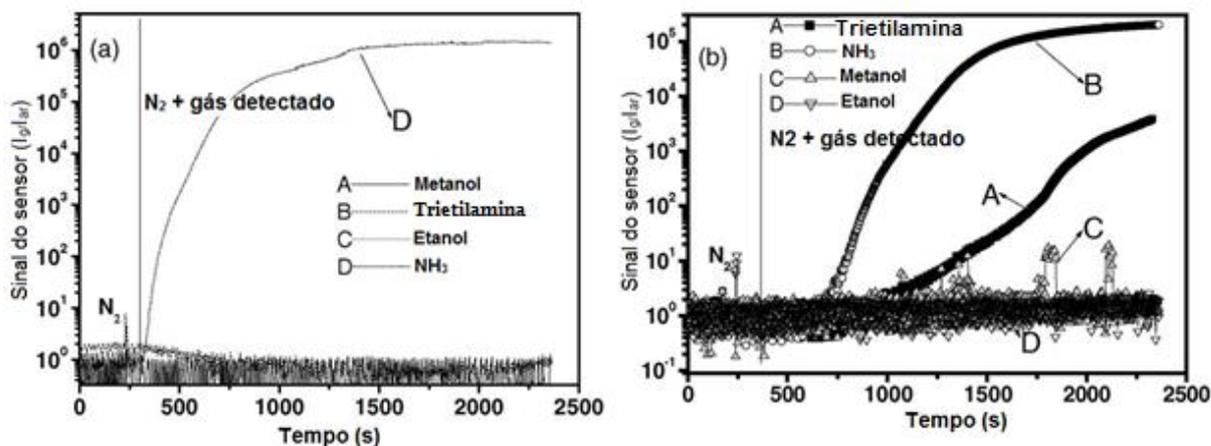


Figura 8: Seletividade do sensor de gás baseado em: (a) 2 e (b) 4%at. de nanocompósitos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$  (Adaptado de Tang et al., 2006).

#### 2.1.4 Comportamento do sensor em função do tipo de gás

Se for considerado um semiconductor de tipo n tal como  $\text{ZnO}$  ou  $\text{SnO}_2$ , sob condições de operação normal (condições ambientais), existe uma significativa adsorção de oxigênio sobre a superfície do óxido. As moléculas de oxigênio dissociadas no ar e cada átomo deste elemento aceitam um elétron vindo desde o material (se é de tipo n) para completar sua ligação, diminuindo a densidade eletrônica no material o qual resulta no incremento da resistência do óxido (Yamazoe et al., 2003).

A adsorção do O é realizada unicamente na superfície ocasionando a remoção dos elétrons para certa profundidade desde a superfície conhecida como comprimento Debye ( $\lambda$ ), tipicamente da ordem de 2-10 nm. A região para distancias superiores da superfície é conhecida como região de depleção porque é a que está esgotada de seus portadores de carga normal (Yamazoe et al., 2003).

##### 2.1.4.1 Comportamento do sensor na presença de gás redutor

Devido a sua alta sensibilidade o  $\text{ZnO}$  é um dos potenciais candidatos para detectar gases redutores. Quando as moléculas do gás redutor tais como  $\text{H}_2$  (Lupan e Chai, 2007),  $\text{CO}_2$  (Lupan et al., 2009),  $\text{CH}_4$  (Gruber et al., 2003), etanol (Sanchez, 2014) etc., são adsorvidas na superfície do  $\text{ZnO}$  reagem com os íons de  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$  e liberam elétrons de volta para a estrutura do  $\text{ZnO}$ .

Devido a grande área superficial específica e alta mobilidade eletrônica, a estrutura do  $\text{ZnO}$  adsorverá uma grande quantidade de moléculas de gás após a exposição ao gás de análise, acontecendo assim uma mudança razoável na condutividade do  $\text{ZnO}$ . Inicialmente a camada de depleção na estrutura do  $\text{ZnO}$  é

formada após extração dos elétrons pelo oxigênio, ver figura 9, tendo como resultado o aumento da resistência (Wei et al., 2011).

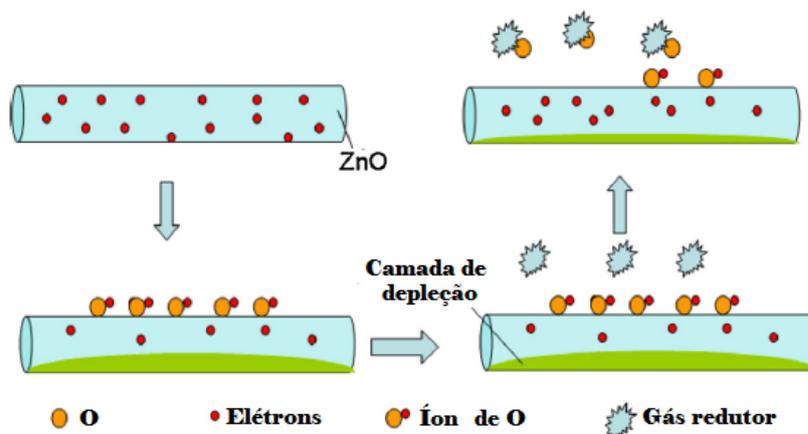


Figura 9: Formação da camada de depleção na estrutura do ZnO como sensor de gás redutor (Adaptado de Wei et al., 2011).

Como mostrado na figura 9, já na presença do gás de análise o gás redutor reage com os íons de  $O^-$ , podendo ser expressa a reação como segue:



Onde R é a molécula do gás redutor. Sendo que os elétrons “liberados” neste processo aumentarão a concentração de portadores. Portanto a camada de depleção será mais fina, diminuindo assim também a resistência na estrutura do ZnO. Sendo o incremento da corrente ou a diminuição da resistência monitorada através de instrumentos eletrônicos (Wei et al., 2011). Sendo que a molécula do gás redutor ( $CO$ ,  $H_2$ , etc.) adsorvida sobre a superfície do material sensor age como doador superficial, injetando elétrons na superfície do sensor. Um processo contrário acontece quando o ZnO é exposto a gás oxidante (Aroutiounian, 2007).

#### 2.1.4.2 Comportamento do sensor na presença de gás oxidante

Gases oxidantes como  $O_2$  (Li et al., 2004),  $O_3$  (Martins et al., 2004),  $NO_2$  (Fan e Lu, 2005) podem também ser detectados usando estruturas de ZnO como sensor de gás. Só que seu mecanismo de detecção é o oposto ao dos sensores de gás redutor.

Os átomos de O do gás oxidante após serem adsorvidos na superfície da estrutura do ZnO extraem os elétrons em vez de “liberá-los”. A camada de depleção se torna maior devido à diminuição na concentração de portadores, ver figura 10, resultando em um incremento da resistência ou diminuição da corrente podendo ser usado como sinal do sensor (Wei et al., 2011).

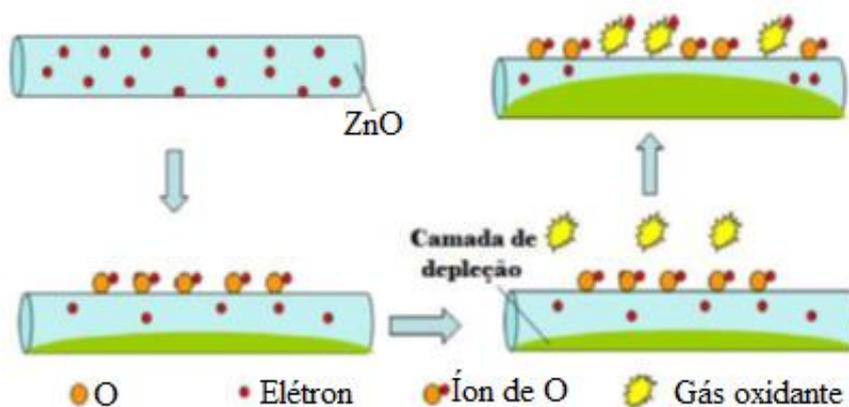


Figura 10: Formação da camada de depleção na estrutura do ZnO como sensor de gás oxidante (Adaptado de Wei et al., 2011).

### 2.1.5 Geometria dos sensores

Segundo Neri, (2015) é o mecanismo de transdução que permite a fabricação de dispositivos com diferentes configurações.

#### 2.1.5.1 Sensor de gás baseado em semicondutores.

Um sensor químico semicondutor de gás é um dispositivo eletrônico projetado para monitorar o conteúdo de partículas de certo gás em um meio atmosférico. O princípio operacional deste dispositivo está baseado na transformação de um valor de adsorção diretamente em sinal elétrico. O sinal corresponde à quantidade de partículas adsorvidas desde o meio atmosférico ou depositadas na superfície do elemento operacional do sensor devido a suas reações químicas heterogêneas (Kupriyanov, 1996).

Isto acontece devido ao fato que os componentes obtidos como resultado da quimissorção são substancialmente estáveis e capazes em muitas ocasiões de trocar carga com as bandas do volume do adsorvente ou interagir diretamente com defeitos do semicondutor, o qual permite uma mudança direta na concentração de portadores de carga livres e em alguns casos o estado da carga da superfície (Kupriyanov, 1996).

Os sensores semicondutores de gás (SGS) também conhecidos como sensores químico-resistivos têm como base de funcionamento óxidos metálicos como ZnO, SnO<sub>2</sub>, NiO etc., para os quais as interações gás/semicondutor têm acontecimento nas fronteiras dos grãos dos filmes de óxidos policristalinos (Capone et al., 2003). Estas interações geralmente incluem processos de redução e oxidação do semicondutor, adsorção de espécies químicas diretamente sobre o semicondutor e/ou adsorção pela reação com estados superficiais associados com oxigênio do

ambiente previamente adsorvido, transferência eletrônica de elétrons ( $e^-$ ) livres da banda de condução ( $B_c$ ) para estados superficiais e vice-versa, efeitos catalíticos e em geral reações químicas superficiais complexas entre diferentes espécies químicas adsorvidas (Capone et al., 2003).

### 2.1.5.2 Sensor tipo químico resistivo

O sensor químico-resistivo tem uma estrutura simples, seu princípio de funcionamento está baseado no fato de sua condutividade elétrica (ou condutância elétrica) poder ser modulada pela presença ou ausência de algumas espécies que entram em contato com o material sensor do dispositivo (Wohltejen et al., 1985).

O sensor de gás químico-resistivo tem recebido muita atenção devido a suas múltiplas vantagens sobre outras tecnologias. Na tabela 4 podem ser observadas as principais características dos sensores de gás eletroquímicos, óticos e químico-resistivos (Neri, 2015).

Tabela 4: Comparação entre três tecnologias de sensores de gás (Neri, 2015).

<b>Característica</b>	<b>Eletroquímico</b>	<b>Ótico</b>	<b>Químico-resistivo</b>
Custo	Baixo	Alto	Baixo
Tempo de vida	Curto	Longo	Longo
Sensibilidade	Alta	Alta	Alta
Seletividade	Bom	Excelente	Pobre
Tempo de resposta	Rápido	Rápido	Rápido
Tamanho	Médio	Grande	Pequeno

Sensores eletroquímicos tais como os amperimétricos, potenciométricos, e os condutimétricos têm como base de funcionamento a detecção de espécies eletroativas envolvidas em processos de reconhecimento químico e fazem uso de transferência de carga desde uma amostra sólida ou líquida para um eletrodo ou vice-versa (Korotcenkov et al., 2009).

Já os sensores químico-resistivos (condutimétricos) têm uma estrutura simples. A figura 11 apresenta as curvas características ( $I \times V$ ) e o circuito equivalente do sensor tipo resistivo. Em uma primeira aproximação este comportamento é encontrado em sensores de condutância ( $G$ ) que têm como base cristais como o ZnO com contatos ôhmicos, isto é a corrente  $I$  é proporcional à voltagem  $V$  e consequentemente  $G = I/V \neq f(V)$  se mantém. Neste tipo de sensor a condutância ( $G$ )

é independente da tensão aplicada, a qual muda reversivelmente como uma função das pressões parciais das moléculas ( $p_1$  e  $p_2$ ) (Schierbaum, 1995).

Durante a detecção de gás o filme é aquecido a uma alta temperatura para promover a reação com o gás de análise e remover água formada durante a reação. A temperatura de operação depende do óxido metálico usado, mas de modo geral esta temperatura se encontra entre 180 e 450 °C, podendo existir temperaturas superiores como é o caso dos sensores de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , as quais podem ser superiores a 650 °C (Hubert et al., 2011).

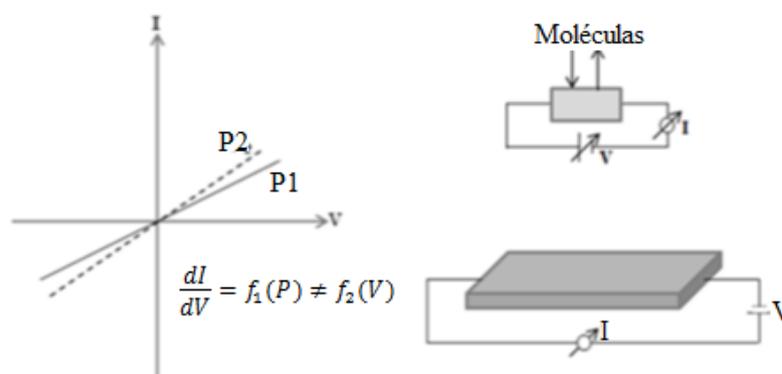


Figura 11: Curvas de corrente-voltagem (I-V) e arranjos dos contatos do sensor de gás tipo resistivo (Adaptado de Schierbaum, 1995).

Nos sensores químico-resistivos o óxido metálico é depositado entre dois ou mais eletrodos os quais permitem a medição da mudança na resistência elétrica do óxido na presença do gás de análise. Sendo que a resistência do óxido poderia aumentar ou diminuir dependendo do tipo de portador de carga dominante e do tipo de gás (reduzidor ou oxidante) interagindo com a superfície, ver tabela 5 (Yamazoe et al., 2003).

Tabela 5: Comportamento na resposta do sensor para materiais de tipo n e p para gases redutores e oxidantes (Yamazoe et al., 2003).

Tipo de gás	Material tipo n	Material tipo p	Exemplo de gases
Gases redutores	Resistência diminui	Resistência aumenta	$\text{H}_2$ , $\text{H}_2\text{S}$ , $\text{CO}$ , $\text{NH}_4$ , Etanol, acetona, $\text{CH}_4$
Gases oxidantes	Resistência aumenta	Resistência diminui	$\text{O}_2$ , $\text{O}_3$ , $\text{NO}_x$ , $\text{CO}_2$ , $\text{SO}_2$
Portadores de carga dominante	Elétrons (e <sup>-</sup> )	Vacâncias (p <sup>+</sup> )	-----

### 2.1.5.3 Sensor tipo diodo Schottky.

Este tipo de sensor geralmente está baseado na função de trabalho de um semicondutor. Geralmente, eles têm uma tripla camada metálica, e uma estrutura de um óxido semicondutor (OMS). Sensores tipo diodo Schottky envolvem um metal em

contato como um material semiconductor (MS) ou um metal em contato com uma fina camada isolante (geralmente um óxido) sobre um material semiconductor (IMS/OMS), ver figura 12 (Hubert et al., 2011).

Quando um metal é colocado em contato com o semiconductor o nível de Fermi ( $n_F$ ) do semiconductor se ajusta e alinha-se com o  $n_F$  do metal dominante por uma quantidade igual à diferença entre as duas funções de trabalho dos dois materiais (altura da barreira Schottky). Este ajuste também pode ocorrer se existe uma camada muito fina de isolante, por exemplo,  $\text{SiO}_2$  entre o metal e o semiconductor (Hubert et al., 2011).

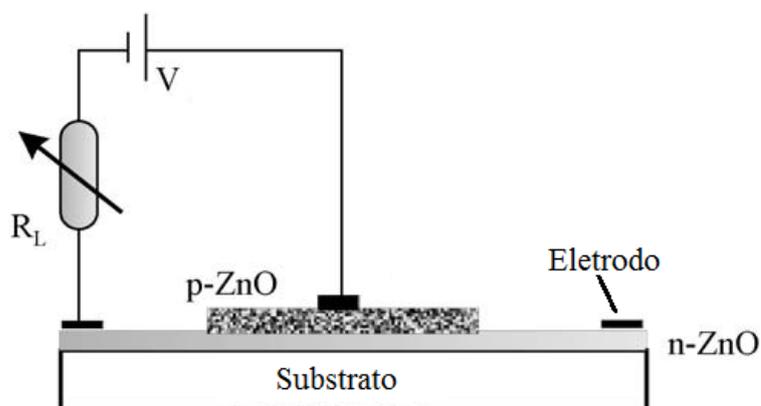


Figura 12: Vista da seção transversal de diodo tipo heterojunção formado com nanoestruturas n-ZnO/p-Si (Adaptado de Hazra e Basu, 2006).

Este tipo de geometria está representada por um diodo onde a condutância e a capacitância (as quais resultam das camadas de carga espacial no óxido) são dependentes da voltagem. Neste tipo de sensor, uma interface contato/óxido é a barreira Schottky com uma curva corrente-voltagem com comportamento não linear, o qual é influenciado pelas partículas quimisorvidas, ver figura 13 (Schierbaum, 1995).

Contatos metal/semiconductor são componentes de qualquer dispositivo semiconductor. Estes contatos não podem assumir valores de resistência tão baixos quanto os dois metais ligados. Uma grande diferença de altura de barreira entre o nível de energia de Fermi ( $E_F$ ) do metal e do semiconductor pode resultar em um contato retificador de alta resistência. Isto pode ser evitado com a seleção adequada de materiais, os quais podem proporcionar um contato ôhmico de baixa resistência (Kamloth, 2008).

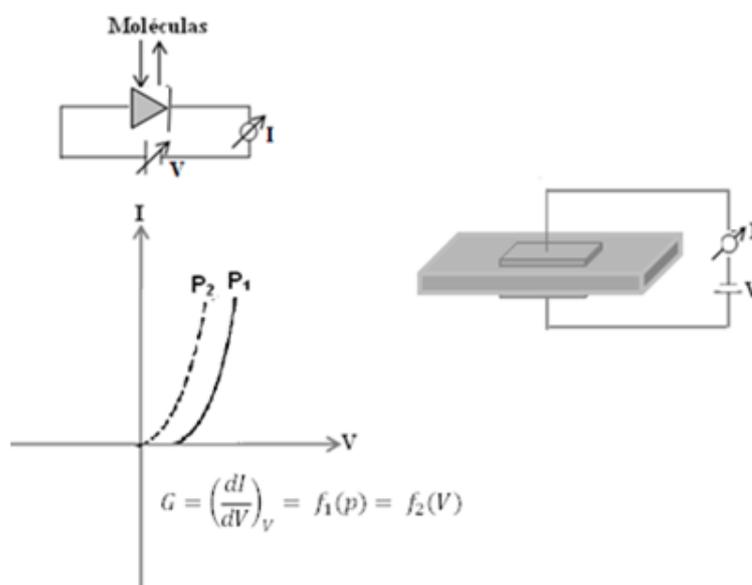


Figura 13: Curvas  $I \times V$  de sensor tipo diodo Schottky com curvas não lineares dependentes da pressão parcial (Adaptado de Schierbaum, 1995).

A figura 14 apresenta a seção transversal de um sensor químico de gás baseado em uma junção Schottky. Como observado nesta figura cada barreira do diodo Schottky compreende dois contatos ou áreas junção formadas assim:

- I. Entre o metal I e o semiconductor formando a junção da  $b_S$  na qual tem origem o sinal do sensor e
- II. Entre o metal II e o semiconductor formando o contato ôhmico o qual tende a ser inativo e por isso não deveria de contribuir na resposta do sensor.

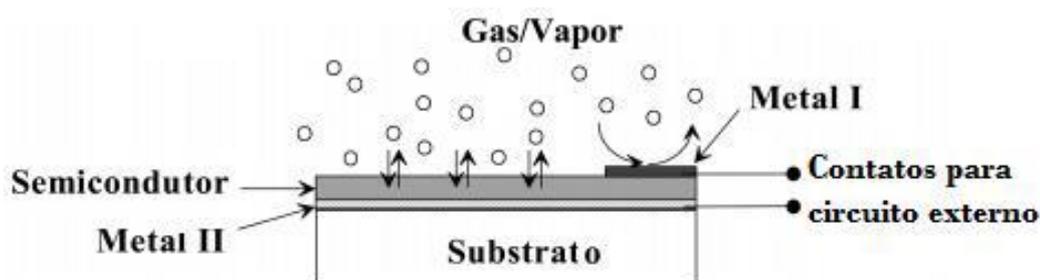


Figura 14: Seção transversal do arranjo típico da barreira do diodo Schottky com aplicação como sensor de gás (Adaptado de Kamloth, 2008).

Na figura 15 são apresentados o esquema do diagrama de bandas e o circuito equivalente do sensor químico baseado em uma junção ideal Schottky, ou seja, ideal porque não tem uma camada interfacial apreciável ou estados interfaciais. Nesta mesma figura podem ser apreciadas as partes que podem ser influenciadas pela interação química dos gases com o material químico sensor assim:

- I. Região da barreira (com espessura  $W_j$ ), formada pelo metal I e o semiconductor tendo uma capacitância  $C_j$  em paralelo com a junção da resistência  $R_j$  e,
- II. O volume neutro (com espessura  $W_B$ ) do semiconductor com o volume da capacitância  $C_B$  em paralelo com o volume da resistência  $R_B$ .

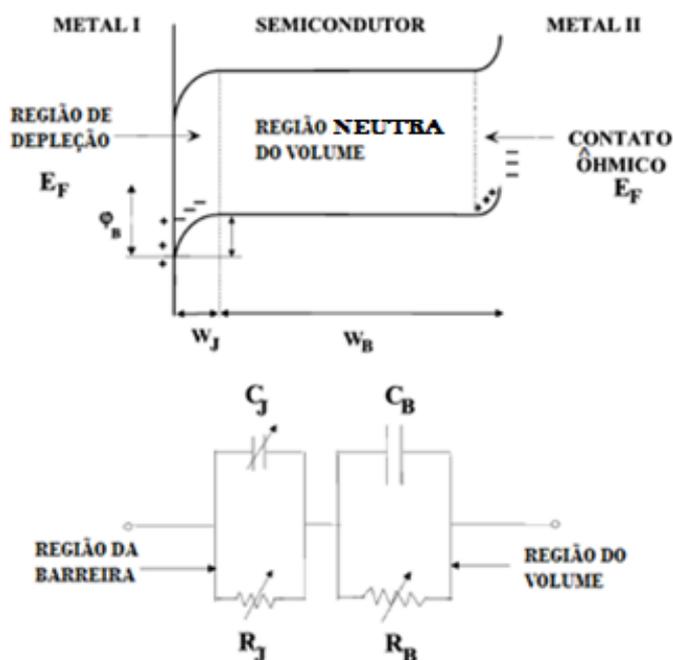


Figura 15: Diagrama de bandas e circuitos equivalente da barreira ideal do diodo Schottky (Adaptado de Kamloth, 2008).

Tanto o metal I e o semiconductor, formando a junção da barreira Schottky, podem ser utilizados como sensores químicos interagindo com os gases ou vapores. Sendo que sua seleção e combinação definem o princípio de trabalho como também a seletividade e sensibilidade do dispositivo sensor (Kamloth, 2008).

O sinal do sensor ou “resposta” do sensor de barreira do diodo Schottky será originado na mudança das características das junções (por exemplo, características como  $J \times V$  ou  $C \times V$ ), ver figura 15, mediante a variação da altura da barreira Schottky ou da voltagem. A resposta pode ser devido a: adsorção das espécies de interesse na superfície do metal afetando a polarização interfacial pela formação de uma camada dipolar ou por absorção dos gases ou vapores de interesse pelo semiconductor e sua interação com este mesmo, a qual muda sua função de trabalho e, por conseguinte, o contato potencial ou a voltagem incorporada no diodo (Kamloth, 2008).

A interação dos gases e vapores com o semicondutor os quais provocam uma mudança no nível da dopagem permite não só mudança na função de trabalho, isto é, mudança na resistência da junção  $R_j$  e na junção da capacitância  $C_j$  da junção da barreira Schottky. Também existem mudanças na resistência ( $R_B$ ) do volume do semicondutor, ver figura 15. O sensor trabalha tanto como um dispositivo como uma junção controlada com uma corrente de diodo polarizada em uma região de baixa tensão exponencialmente relacionada com a mudança da tensão e com o volume controlado na região de alta polarização com a corrente do diodo linearmente relacionada com a mudança na condutividade, representando isto um dispositivo químico-resistivo (Kamloth, 2008).

Cabe ressaltar que nos sensores de gás independente da configuração usada existem fatores importantes como tamanho de grão, morfologia superficial, porosidade e temperatura de operação dos filmes entre outros. Para Sahay e Nath (2008) para  $T_{op} \leq 275 \text{ }^\circ\text{C}$  a resposta dos filmes para gás de petróleo líquido (LPG) está restrita na velocidade de reação química já que as moléculas do gás não tem suficiente energia térmica para reagir com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do filme. Já em temperaturas maiores ( $300 \text{ }^\circ\text{C}$ ), a energia térmica obtida é suficientemente alta para superar a barreira de potencial e assim incrementar significativamente a concentração de elétrons trazendo uma melhoria na resposta do filme.

Para  $T_{op} \geq 325 \text{ }^\circ\text{C}$ , as espécies de oxigênio adsorvido disponíveis na superfície do filme não são suficientes para reagir com as moléculas de LPG, resultando em uma pequena mudança na resistência do filme fazendo com que a resposta do filme diminua. Pesquisas realizadas por Kolhe et al., (2018) com filmes de ZnO:Al como sensores de gás  $\text{H}_2\text{S}$ , relatou que em  $T_{op} \leq 150 \text{ }^\circ\text{C}$  a resposta é baixa devido a baixa energia de ativação, sendo obtida máxima resposta do filme na  $T_{op} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ . Para  $T_{op} \geq 250 \text{ }^\circ\text{C}$  observa-se redução da resposta do sensor devido às moléculas de  $\text{H}_2\text{S}$  reagirem com o oxigênio no ar perto das proximidades da superfície do que reagir com o filme. Os fatores como a morfologia superficial, defeitos e porosidade dos filmes permitem a difusão do gás durante a adsorção-dessorção das moléculas de gás permitindo assim uma melhor resposta do filme na presença do gás de análise (Guo et al., 2012).

## 2.2 Óxido de Zinco (ZnO).

À temperatura e pressão ambiente o óxido de zinco (ZnO) se cristaliza na estrutura da wurtzita (tipo B4), ver figura 16. Sendo esta uma rede hexagonal, pertencente ao grupo espacial P63mc, caracterizada por duas subredes interconectadas de  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$  tal que, cada íon de Zn está rodeado por íons tetraédricos de Oxigênio (O) e vice-versa.

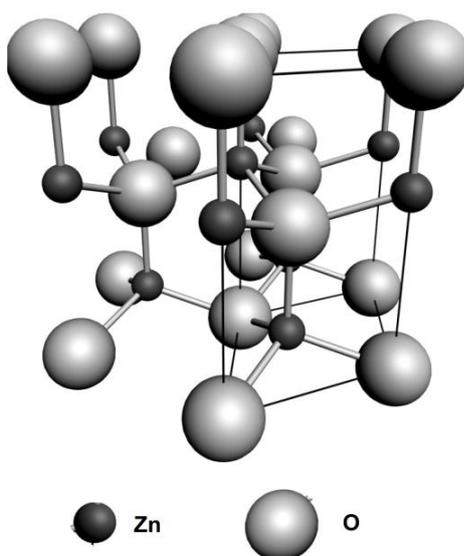


Figura 16: Estrutura hexagonal da wurtzita (Adaptado de Coleman e Jagadish, 2006).

A coordenação tetraédrica dá origem a uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal. É esta polaridade a responsável por inúmeras das propriedades do ZnO, incluindo sua piezoeletricidade e polarização espontâneas. É também o fator chave no crescimento do cristal e geração de defeitos (Coleman e Jagadish, 2006).

As quatro terminações de face mais comuns da wurtzita ZnO são: a Zn polar terminada em (0001) e a face oxigênio terminada (000 $\bar{1}$ ) (orientada para o eixo-c), e as faces não polares: (11 $\bar{2}$ 0) (eixo-a) e (10 $\bar{1}$ 0), contendo estas últimas faces um número igual de átomos de Zn e O. As faces polares são conhecidas por possuir diferentes propriedades físicas e químicas, já as faces de oxigênio possuem uma leve diferença na estrutura eletrônica comparada com as outras três faces (Dulub et al., 2002).

As faces polares e a superfície do plano  $(10\bar{1}0)$  são estáveis, no entanto a face  $(10\bar{2}0)$  é menos estável e geralmente tem um maior nível de rugosidade superficial que as outras faces. Independente da causa da inerente polaridade no cristal do ZnO, a coordenação tetraédrica deste composto é também um indicador de sua ligação covalente  $sp^3$ . No entanto, a ligação Zn-O também possui um forte caráter iônico, ficando assim o ZnO entre um composto iônico ou covalente (Phillips, 1973).

Os parâmetros de rede da célula unitária hexagonal são  $a = 3,2495\text{Å}$  e  $c = 5,2069\text{Å}$ , sua densidade é  $5,605\text{ gcm}^{-3}$ . Num cristal ideal da wurtzita a relação  $c/a$  e o parâmetro  $u$  (o qual é uma medida da quantidade pela qual cada átomo é deslocado com relação ao próximo eixo- $c$ ) são correlacionados pela relação  $uc/a = (\frac{3}{8})^{1/2}$ , onde  $c/a = (\frac{8}{3})^{1/2}$  e  $u = (\frac{3}{8})$  ou  $u=0,375$  para um cristal ideal (Kisi e Elcombe, 1989). Além da fase wurtzita, o ZnO é conhecido por cristalizar-se nas estruturas de sal de rocha (NaCl) e blenda de zinco, ver a figura 17 (a) e (b).

A estrutura da blenda de zinco do ZnO é estável só quando cresce na estrutura cúbica (Kogure e Bando, 1993). Já a estrutura de sal de rocha é uma fase metastável formada a altas pressões (10 GPa), mas sem poder ser estabilizada epitaxialmente (Bates, et al., 1962). O ZnO é um semiconductor por natureza tipo n do grupo II e VI com um gap de 3,37 eV e uma energia de ligação excitônica de 60 meV a temperatura ambiente (Krishnamoorthy e Iliadis, 2008).

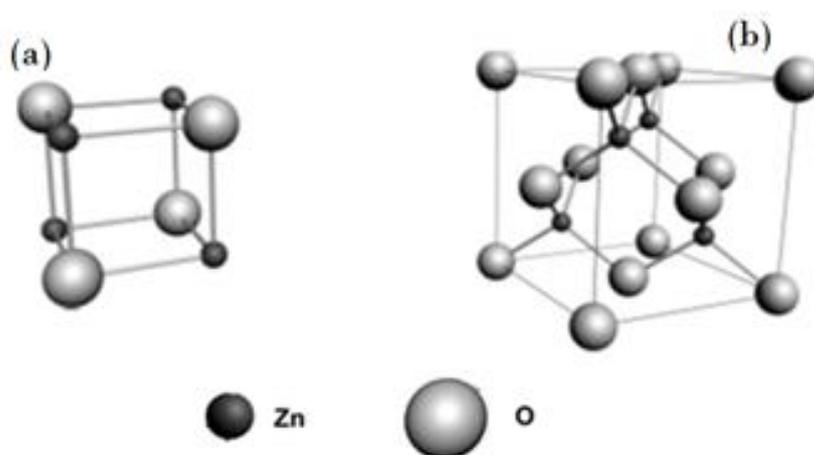


Figura 17: Estrutura do sal de rocha (a) e blenda de zinco (b) (Adaptado de Coleman e Jagadish, 2006).

No ZnO a variação nas propriedades elétricas como a condutividade é marcada pela presença de vacâncias de O, Zn intersticial, impurezas de hidrogênio e outros doadores como do tipo defeitos pontuais. Além disso, o ZnO próximo à região superficial pode ser altamente condutivo devido aos doadores de hidrogênio. Nesta região é grande a densidade de elétrons próximo da superfície (Arya et al., 2012).

O óxido de zinco (ZnO) é importante tanto nas aplicações catalíticas como nas de sensor de gás. Portanto, é o mais estudado de todos os óxidos de metais de não transição. Com base em pesquisas realizadas é conhecido que o comportamento de quimissorção do ZnO é extremamente complicado. Existindo varias superfícies polares e não polares estáveis, assim como sítios de Zn ácidos e de O básicos (Henrich e Cox, 1993).

O ZnO representa um importante material básico para a construção de nanoestruturas devido a seu baixo custo como também a suas favoráveis propriedades luminescentes, elétricas e optoeletrônicas, além de oferecer uma notável estabilidade mecânica e térmica (Bacaksiz (a) et al., 2010).

Devido a estas propriedades, o ZnO é um material que pode ser utilizado em aplicações tais como dispositivos emissores de luz ultravioleta azul (Kong et al., 2001), células solares (Bedia et al., 2015), sensores de gás (Sahay e Nath, 2008; Sanchez, 2014), etc.

### **2.2.1 Óxido de Zinco tipo p (p-ZnO)**

Para muitas das aplicações avançadas, o desenvolvimento de dispositivos com base no ZnO tais como homojunções tipo p e n podem ser obtidas mediante a utilização de filmes de ZnO tipo p e n. No entanto segundo a literatura o desenvolvimento do ZnO tipo p é mais difícil do que parece.

Como foi exposto anteriormente, o ZnO tem por natureza condutividade do tipo n. Isto ocorre devido a seu grande número de defeitos intrínsecos tais como vacâncias de oxigênio ( $V_o$ ), zinco intersticial ( $Zn_i$ ) e defeitos anti-sítios do Zn ( $Zn_o$ ). Sendo assim é difícil formar níveis aceitadores superficiais devido a que estes aceitadores podem ser compensados por inúmeros defeitos nativos do ZnO, resultando na formação de níveis de armadilhas. Obter ZnO tipo p de baixa resistividade não é fácil, devido à baixa solubilidade dos dopantes aceitantes e um nível de energia aceitador muito profundo dentro do intervalo de banda (Bian et al., 2004).

Na obtenção de filmes de ZnO tipo p são utilizados elementos do grupo I (Li, Na, K) e do grupo V (N, P, As, Sb) como dopantes substitucionais para o zinco e o oxigênio respectivamente (Look et al., 2005). Os elementos do grupo I que substituem o Zn, como o  $\text{Li}_{\text{Zn}}$  teoricamente possuem níveis de aceitadores menos profundos, no entanto impurezas intersticiais do grupo I (como  $\text{Li}_i$ ) provavelmente poderiam ser doadores superficiais, mas sua incorporação deve ser evitada com o objetivo de evitar a autocompensação dos aceitadores substitucionais (Tsai et al., 2011).

Entre os elementos aceitadores do grupo V o Nitrogênio (N) com raio de 0,146 nm é o dopante mais adequado para substituir os átomos de oxigênio com raio de 0,132 nm. Quando usado só nitrogênio como dopante se tem a seguinte reação:



Por causa da reação reversível, a concentração de NO produzida na reação (Eq. 4) é baixa resultando em uma baixa concentração de lacunas. Uma boa forma de conseguir uma solubilidade aceitável é usando o método de aceitação dupla que use dois aceitadores. Quando dopado o ZnO com N e co-dopado com Al, o nitrogênio atômico reagiria espontaneamente com o Al, formando precipitados de AlN. Isto fará com que se rompa a reação reversível (Eq. 4) obtendo assim a seguinte reação:



Assim a concentração de NO pode ser fortemente incrementada devido à existência do Al podendo assim obter filmes tipo p com alta concentração de portadores (Ye et al., 2004).

O objetivo do mecanismo de co-dopagem é substituir nitrogênio nos sítios do oxigênio alterando os estados químicos de nitrogênio ao qual foi atribuída a incorporação de dopante doador (Yan et al., 2005). Segundo Yamamoto e colaboradores (2001), o método de co-dopagem usando dopante aceitador e co-dopante reativo doador pode:

- I. Melhorar a incorporação de aceitadores, já que a forte interação atrativa entre os dopantes aceitadores e doadores supera a interação repulsiva entre aceitadores,

- II. Baixar os níveis de energia dos aceitadores e aumentar os dos doadores na banda proibida por causa da forte interação atrativa do aceitador-doador e
- III. Redução da energia Madelung devido à formação do complexo aceitador-doador-aceitador.

### 2.3 Técnicas de deposição de filmes

Na deposição de filmes existem dois grupos principais os quais dependem do material fonte a depositar: Deposição Física em fase Vapor (DFV), (PVD, Physical Vapor Deposition) e Deposição Química em fase Vapor (DQV) (CVD, Chemical Vapor Deposition) (Ohring, 1991).

Na deposição DFV o objetivo principal é o controle de transferência de átomos da fonte para o substrato para formação e posterior crescimento atômico do filme, sendo distinguidas duas técnicas principais: evaporação e pulverização catódica (sputtering). Na técnica por evaporação átomos são removidos do material fonte por meios térmicos, enquanto que na sputtering os átomos são ejetados de um alvo sólido (fonte) através do impacto de íons gasosos utilizando vácuo e gás inerte para evitar a contaminação da amostra.

A técnica de deposição DQV é um processo de reações químicas entre o material a ser depositado e um composto volátil com o objetivo de produzir um sólido não volátil, depositado atômica e molecularmente sobre um substrato devidamente posicionado (Ohring, 1991).

As Figuras 18 e 19 mostram as diferentes variações da técnica de deposição DFV e DQV, respectivamente. Embora o DQV seja um sistema químico complexo algumas das variantes de DQV têm vantagens como: capacidade de produzir materiais altamente puros e densos, produção de filmes uniformes com boa reprodutibilidade e adesão a altas taxas de deposição. Também se pode ter a capacidade de controlar a estrutura cristalina, orientação, morfologia da superfície mediante o controle dos parâmetros de deposição, possibilidade de utilização de uma ampla variedade de precursores químicos (halogenetos, hidretos, compostos organometálicos os quais permitem a deposição de metais, carbonetos, óxidos), custo etc., (Choy, 2003).

No entanto a técnica DQV tem desvantagens como: riscos químicos e de segurança pela utilização de gases tóxicos, corrosivos ou inflamáveis, dificuldade de deposição de materiais multicomponentes com estequiometria bem controlada

usando precursores multifontes já que os diferentes precursores têm diferentes taxas de evaporação e custo em sistemas como CVD assistido por plasma, etc., (Choy, 2003).

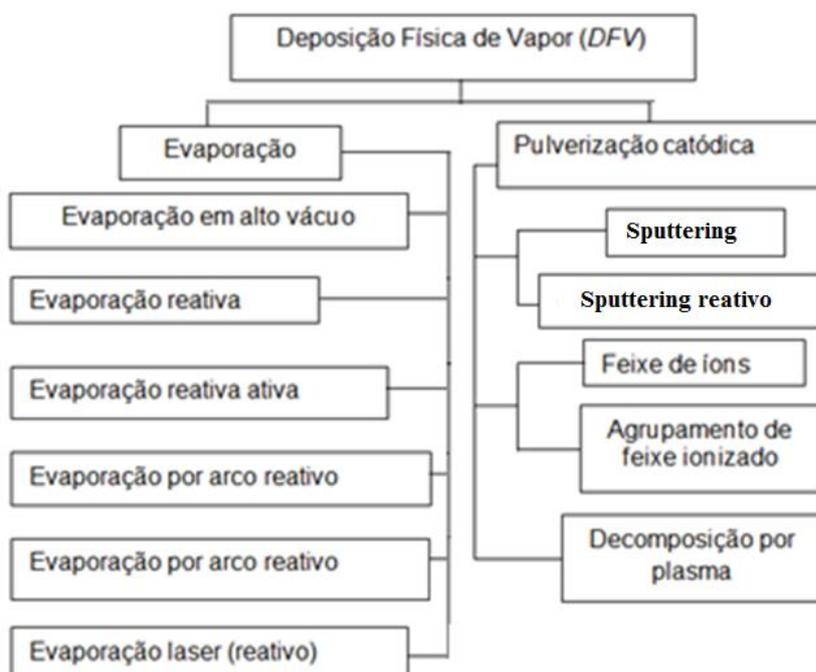


Figura 18: Variações da técnica de deposição DFV (Adaptado de Sberveglieri, 1992).

A síntese de filmes de ZnO envolve alguns parâmetros como: natureza e concentração da solução precursora, tipo de solvente e acidez do meio, tipo de espécies adicionadas e sua concentração, método de deposição do filme no substrato e sua velocidade, natureza do substrato e pré e pós-tratamento térmico (Znaidi, 2010).

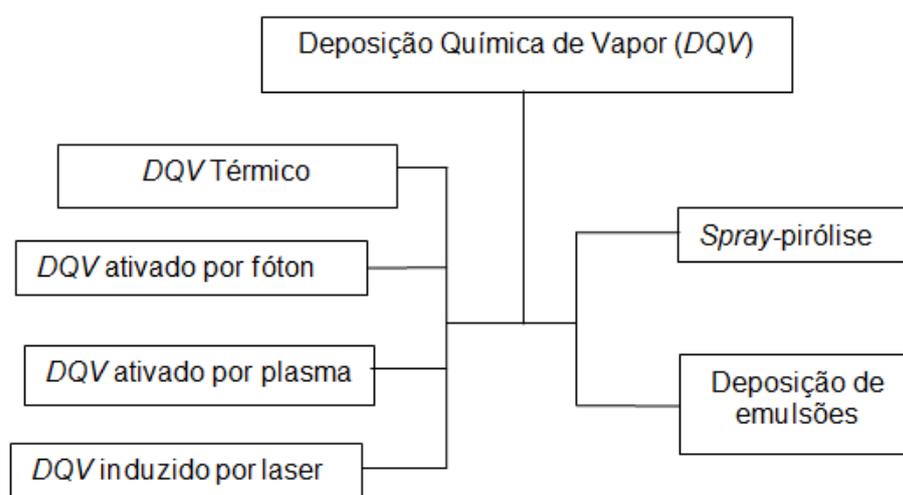


Figura 19: Variações da técnica de deposição DQV (Adaptado de Sberveglieri, 1992).

### 2.3.1 Pulverização catódica (Sputtering).

A técnica de pulverização catódica sputtering é um método de deposição de filmes assistido por íons (plasma), controlado por alguns parâmetros tecnológicos os quais são dependentes sobre o sistema e modo de uso (Tvarozek et al., 2007).

A técnica sputtering envolve o bombardeio (erosão) de um catodo devido à colisão dos íons de um gás com o catodo, em um ambiente de baixa pressão, fazendo com que átomos sejam ejetados fisicamente desde a superfície do catodo, ver figura 20. Posteriormente, os átomos ejetados são depositados em um substrato posicionado num local adequado. Tal colisão ou “bombardeamento” energético envolve mudanças significativas na forma do grão, tamanho e orientação, tensões intrínsecas, densidade de defeitos, propriedades óticas, elétricas e morfologias superficiais (Thorton e Hoffman, 1989).

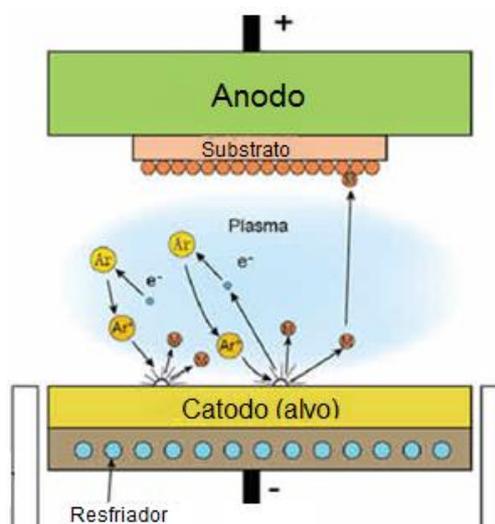


Figura 20: Esquema de sistema de deposição por pulverização catódica (sputtering) (Adaptado de Directvacumm).

O objetivo de toda técnica de deposição é sempre melhorar as propriedades dos filmes. Segundo Norton e colaboradores (2004), Sputtering é uma das técnicas preferidas entre as outras técnicas devido à sua relativa alta taxa de deposição, boas propriedades dos filmes e estabilidade do processo. Galstyan e colaboradores, (2015) em pesquisas com filmes nanoestruturados de ZnO usados como sensor de gás e obtidos pela técnica de sputtering concluíram que estes filmes apresentaram estrutura policristalina em forma de nano-partículas com diâmetros de 25 nm. Já nos testes dos filmes como sensor de gás, o mecanismo de absorção e dessorção em presença de gases redutores e oxidantes afetaram a condutância do ZnO. A condutância dos filmes de ZnO se incrementa após estes interagirem com gases

redutores e diminui ao serem expostos a gases oxidantes, mostrando o comportamento típico de um semiconductor, ver figura 21.

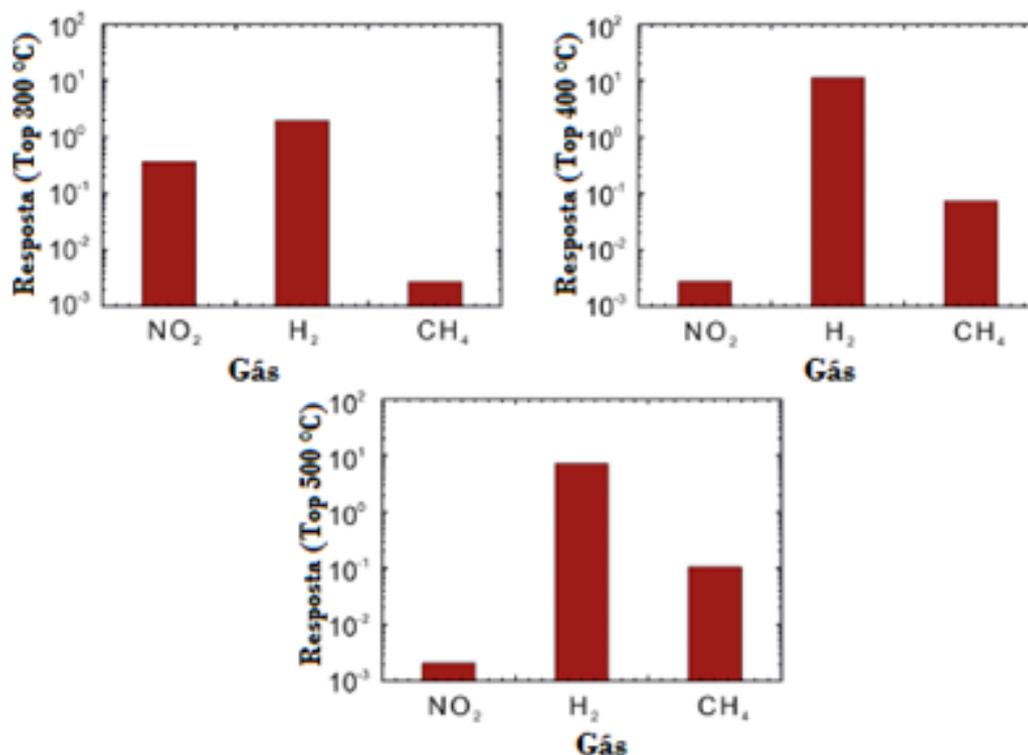


Figura 21: Gráfico das características de sensibilidade de filmes de ZnO na presença de dióxido de nitrogênio (NO<sub>2</sub>), hidrogênio (H<sub>2</sub>) e metano (CH<sub>4</sub>) a 1; 1000 e 50 ppm, respectivamente, na T<sub>op</sub> de 300, 400 e 500 °C e umidade relativa de 40% a 20 °C (Adaptado de Galstyan et al., 2015).

Os filmes nanoestruturados de ZnO apresentaram alta resposta para o NO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub>. A resposta destes filmes quando na presença de NO<sub>2</sub> e CH<sub>4</sub> é fortemente dependente da temperatura de operação (T<sub>op</sub>) (ver figura 21), já que a resposta do CH<sub>4</sub> aumentou com o incremento da T<sub>op</sub>. Por outro lado, a resposta dos filmes na presença de NO<sub>2</sub> diminuiu em função da T<sub>op</sub>. Estes filmes apresentaram ótimas respostas na presença de H<sub>2</sub> a 400 °C (Galstyan et al., 2015).

### 2.3.2 Deposição por Sol-gel

É um processo também chamado de química suave ('chimie douce') que permite obter um material sólido a partir de uma solução pelo uso de um sol ou um gel como uma fase intermediária, ver figura 22, em temperaturas de deposição menores que as utilizadas por outros métodos de deposição. A síntese de materiais sólidos através de sol-gel muitas vezes envolve reações químicas úmidas e química sol-gel baseada na transformação de precursores moleculares em redes de óxidos por reações de hidrólise e condensação (Guglielmi e Carturan, 1988).

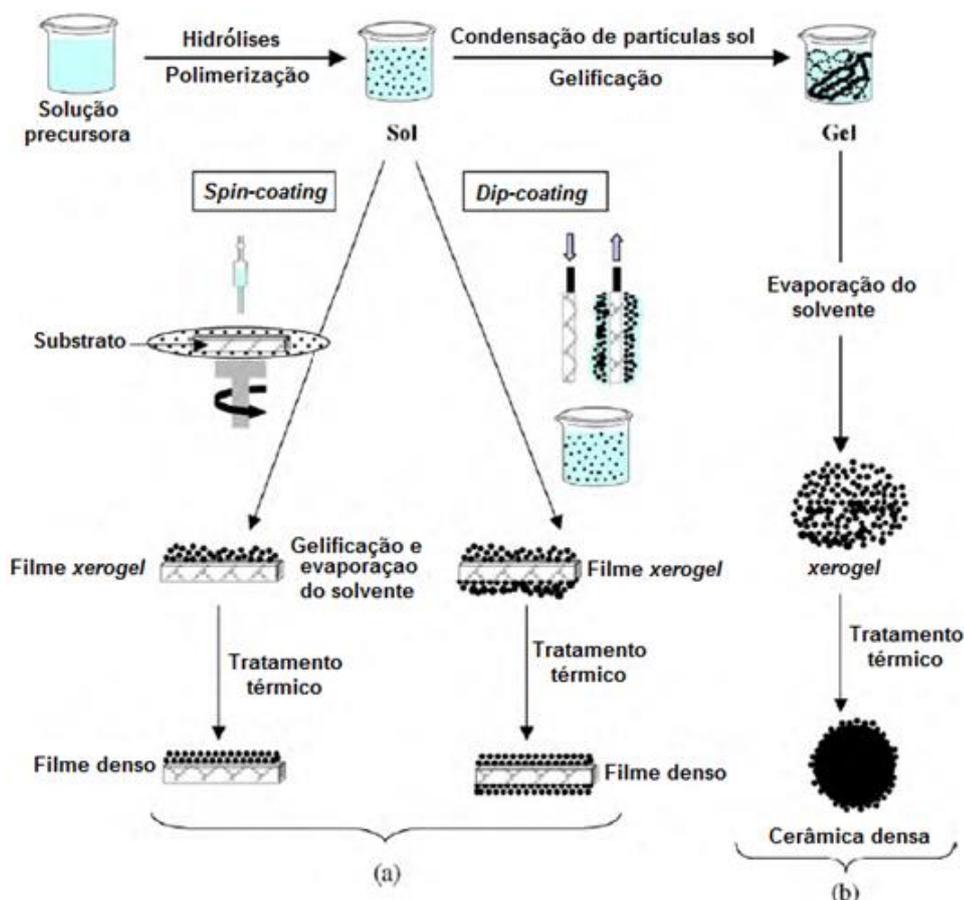


Figura 22: Diagrama geral que mostra dois exemplos de síntese pelo método de sol-gel; (a) a partir de filmes de um sol coloidal; (b) a partir de pó de um sol coloidal transformando-se num gel (Adaptado de Guglielmi e Carturan, 1988).

Como apresentado na figura 22 as principais etapas de preparação de filmes e pós da técnica de deposição de sol-gel são; Preparação de filmes: (I) preparação da solução precursora; (II) deposição do sol sobre o substrato pela técnica escolhida e (III) tratamento térmico do filme xerogel. Sendo que o xerogel é o gel seco a atmosfera ambiente. No processo de sol-gel um precursor molecular em uma solução homogênea passa por certas transformações sendo estas: (a) hidrólise do precursor molecular; (b) polimerização de adições sucessivas biomoleculares de íons, formando óxi-hidróxidos (c) condensação e desidratação (d) nucleação e (e) crescimento (Znaidi, 2010).

Filmes de ZnO intrínsecos e dopados com Sn obtidos pela técnica de sol-gel apresentaram estrutura hexagonal wurtzita. Morfologicamente, estes filmes estavam formados por nanopartículas associadas com grãos pequenos e muitos poros. Já nos testes destes filmes como sensores de gás etanol foi encontrado que a dopagem com Sn melhorou a sensibilidade do sensor. Obtendo-se a melhor resposta ( $\approx 150$ ) em um  $t_{res}$  mínimo de ( $\approx 40s$ ) e  $t_{rec}$  ( $\approx 60s$ ) para 300 ppm de etanol,

para amostras com (4%at.) de dopagem de Sn na  $T_{op} = 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Demonstrando-se assim a redução da  $T_{op}$ , mas com incremento da resposta do sensor, ver figura 23 (Trinh et al., 2011).

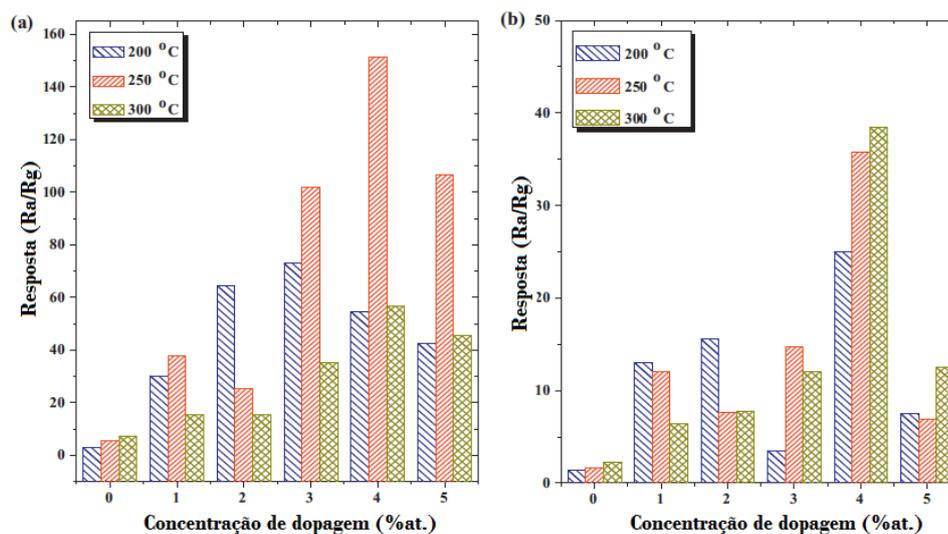


Figura 23: Gráfico das características de sensibilidade de filmes de ZnO:Sn (0-4%at) obtidos pela técnica de sol-gel para diferentes temperaturas de operação como função da concentração de dopagem: (a) 300 e (b) 50 ppm de concentração de etanol (Trinh et al., 2011).

### 2.3.3 Deposição por Spray-pirólise.

Técnicas de deposição por spray envolvem a aceleração de um líquido ou solução precursora em fase líquido/sólido de um bico atomizador especialmente projetado para transportar as gotículas dos reagentes até uma superfície ou interface (substrato) (Guild et al., 2014).

A reação química fundamental da técnica de deposição por spray-pirólise é a decomposição térmica do material utilizado como precursor, seguida de uma oxidação dos produtos da decomposição térmica e posterior formação da camada desejada no substrato. Para ter a certeza de que a pirólise acontecerá o mais próximo possível da superfície do substrato, é necessário manter a temperatura inicial do material precursor abaixo da temperatura de decomposição. Isto pode ser obtido pela dissolução do material precursor em um solvente, depois atomizar esta solução em gotículas, seguido de transporte das gotículas até o substrato aquecido (Siefert, 1984).

São vários os parâmetros pelos quais os sistemas de atomização são classificados, os quais dependendo das diferentes fontes de energia da atomização

podem ser classificados em quatro classes: (a) energia líquida e gasosa (aceleração pneumática); (b) mecânico; (c) vibracional (ultrassom) e (d) energia elétrica (eletrostático) (Bayvel e Orzechwski, 1993).

O spray-pirólise é classificado em: jato de ar ou pressurizado, ultrassônico e eletrostático (Guild et al., 2014). Sendo que Cloupeau e Prunet-Foch, (1990) classificou o spray-pirólise eletrostático em: gotejamento, micro gotejamento, com jato e jatos simples. Cada modo tem várias distribuições de tamanho de gota. No spray-pirólise existem várias modificações do processo para tentar diminuir as limitações encontradas como no corona spray-pirólise (Siefert, 1984(a)), melhorar o spray piro-hidrólise (Miki-Yoshida e Andrade, 1993) e spray-pirólise controlado por microprocessador (Sajeesh et al., 2010).

Um aerossol é definido como uma suspensão de partículas sólidas ou líquidas em um meio gasoso. Existem duas técnicas diferentes para preparar aerossóis de partículas sendo estas: (I) técnica de deposição a vapor e (II) spray em fase líquida. As vantagens quanto ao uso de aerossóis são: controle no tamanho do cristalito, morfologia e composição das partículas, baixo custo de operação, operação contínua e alta taxa de produção (Okuyama e Lenggoro, 2003).

Na figura 24 pode ser observado o sistema para a deposição de filmes por spray-pirólise, no qual se podem distinguir partes principais como: reservatório da solução precursora, unidade de formação da gotícula (bico atomizador, linhas de entrada de gás) e sistema de controle e aquecimento do substrato (chapa aquecedora, controle de temperatura (não mostrado na figura)) (Patil et.al., 2007).

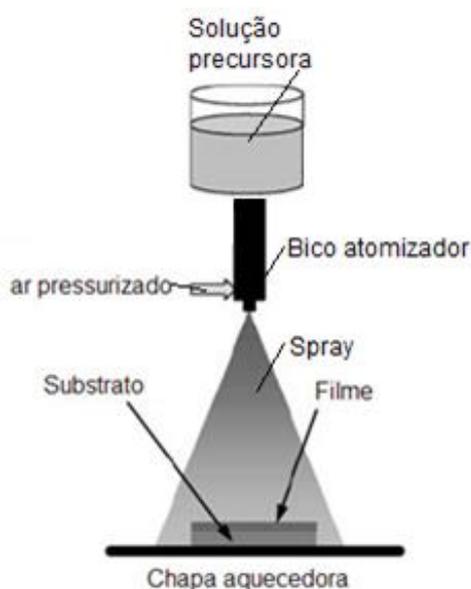


Figura 24: Esquema do sistema de deposição pelo método de spray-pirólise (Adaptado de Beckel et al., 2007).

Para Filipovic e colaboradores (2013) existem quatro forças que afetam a formação do aerossol: gravitacional, elétrica, atrito e forças termoforéticas. Sendo que cada uma destas forças varia substancialmente tanto quanto a gota experimenta a vaporização contínua durante seu percurso até o substrato. Cabe ressaltar que a vaporização acontece paralelamente com o transporte, espalhamento e deposição das gotas sobre o substrato, permitindo uma redução do tamanho da gota e formação de precipitados (Guild et al., 2014).

São vários os tipos de produtos que atingem a superfície do substrato (gotas úmidas, precipitados secos, vapor ou pó), os quais são dependentes da temperatura e tamanho da gota (Siefert, 1984(b)).

### **2.3.3.1 Reações na deposição de filmes por spray-pirólise.**

Na deposição dos filmes por spray-pirólise acontece uma vaporização contínua do solvente, durante tal vaporização a temperatura do material inicial dissolvido é mantida quase que no ponto de ebulição até vaporizar no percurso até o substrato. A condição de transporte ideal do material até o substrato será obtida quando a gotícula atingir o substrato justamente quando o solvente é totalmente vaporizado. No entanto, na geração das gotículas um tamanho uniforme não é obtido e sendo que o comportamento térmico da gotícula depende de sua massa, existirão diferentes processos dependentes do tamanho da gotícula.

A figura 25 apresenta os diferentes processos que acontecem na deposição dos filmes em relação ao tamanho da gotícula (Siefert, 1984(b)). No processo A, a gotícula é muito grande assim que o calor absorvido do meio circundante não é suficiente para vaporizar totalmente o solvente no percurso até o substrato. Quando a gotícula atinge o substrato o solvente é totalmente vaporizado deixando um precipitado seco; tendo que ser aumentada a temperatura acima do ponto de ebulição do solvente para a decomposição acontecer. O incremento na temperatura é porque como não acontece uma vaporização total da gotícula antes de atingir o substrato, então quando a gotícula atinge o substrato remove muito calor, diminuindo a temperatura do substrato neste ponto. Este tipo de processo afeta a cinética da reação, ou seja, a igualdade na concentração das partículas não acontece, tornando assim a superfície rugosa e tendo uma diminuição acentuada na transmitância do filme (Siefert, 1984(b)).

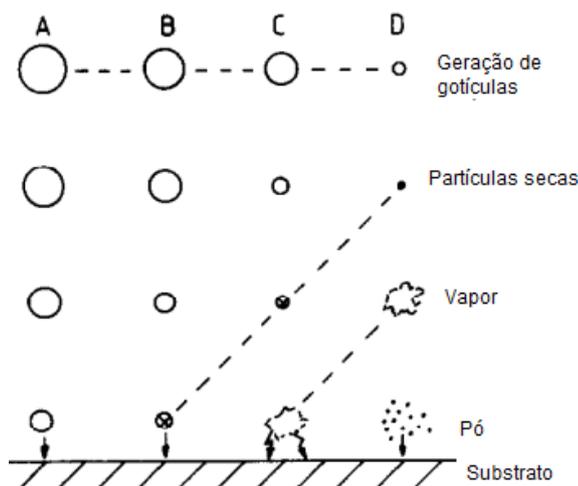


Figura 25: Processo de deposição em relação ao tamanho da gotícula (Adaptado de Siefert, 1984(b)).

No processo B pode ser distinguido que a gota atinge o substrato totalmente seca. Sendo que algumas partículas evaporam e condensam em vazios entre as partículas onde a reação teve início. Existe uma remoção de calor só que menor do que no processo anterior. No processo C, pode ser observado o processo clássico da DQV permitindo obter propriedades ótimas nos filmes. Neste processo acontece uma total vaporização da gotícula perto do substrato. A gotícula se funde e vaporiza (ou sublima) acontecendo depois uma série de reações heterogêneas (Siefert, 1984(b)).

Para Gardenier, (1969) as reações heterogêneas são divididas nos seguintes passos: (a) difusão das moléculas dos reagentes na superfície, (b) adsorção de uma ou algumas moléculas dos reagentes na superfície, (c) difusão superficial, reações químicas, incorporação para dentro da rede, (d) dessorção do produto de moléculas desde a superfície e (e) difusão de produtos de moléculas para fora da superfície para a fase vapor.

Na figura 26 pode ser observada a relação entre a taxa de crescimento-temperatura, no processo C o qual foi referenciado como o processo ideal de deposição. Como observado nesta figura em baixas temperaturas (área III) a velocidade de crescimento é controlada por processos ativados tais como adsorção, difusão superficial, reação e dessorção química. A taxa de crescimento é então controlada pela cinética das reações. Isto significa que as moléculas, as quais fluem por difusão sejam depositadas no substrato (Gardenier, 1969).

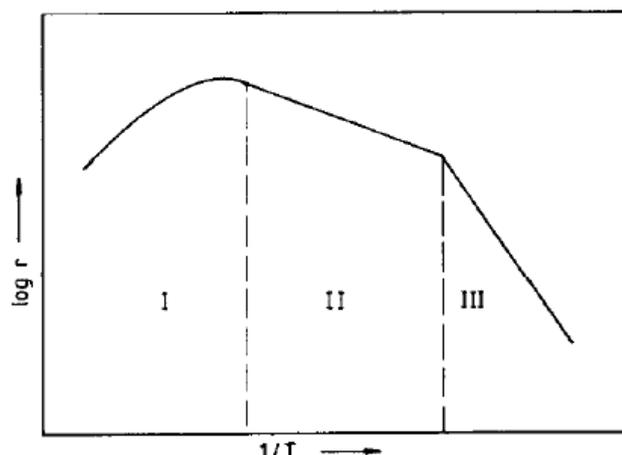


Figura 26 - Taxa de crescimento  $r$  em função do inverso da temperatura (Siefert, 1984(b)).

Nesta mesma figura área II (figura 26), os processos ativados acontecem tão rápidos que as moléculas conseguem escoar para o substrato livremente. A gradiente de concentração permanece abrupto (muito elevada), o que significa que a taxa de crescimento é limitada por difusão. Altas temperaturas são responsáveis pela forte difusão superficial das moléculas adsorvidas permitindo assim uma superfície mais lisa. Finalmente parte da reação homogênea na área I na fase vapor próximo ao substrato é tão grande que a formação do pó, será a reação limitante de crescimento (Siefert, 1984(b)).

Para Aravovich e colaboradores (1979) a reação química correspondente a deposição do óxido de zinco é dada pela equação 6.



Onde, A é o ânion envolvido no processo e HA é o resíduo orgânico.

Para Duminica e colaboradores (2007) a velocidade do fluxo do aerossol ( $F_a$ ) é outro parâmetro importante, o qual é afetado por uma constante de proporcionalidade  $k$  e a raiz quadrada das características do líquido tais como viscosidade ( $\mu$ ), pressão de vapor ( $P$ ) e a tensão superficial ( $\sigma$ ). Esta correlação pode ser mostrada pela equação 7.

$$F_a = k \sqrt{\frac{P}{\mu\sigma}} \quad \text{Eq. 7}$$

Com base na equação 7, a viscosidade tem um papel importante na eficiência da formação do aerossol já que a velocidade do fluxo do aerossol é inversamente proporcional à raiz quadrada da viscosidade. Isto é, se ocorrer um aumento na viscosidade da solução precursora, a velocidade do fluxo mudaria. Assim como qualquer aditivo na solução precursora provoca mudanças na viscosidade e na

tensão superficial da solução, o fluxo através do bico também muda. Sendo que estas situações devem de ser incluídas na hora de projetar a deposição de filmes através da técnica de spray-pirólise (Dominica et al., 2007).

## 2.4 Propriedades dos filmes de ZnO.

### 2.4.1 Propriedades estruturais.

A análise de difração de raios X de filmes de ZnO tipo p, depositados sobre vidro pela técnica sol-gel revelaram que os filmes apresentaram-se policristalinos e com estrutura hexagonal wurtzita. Estes filmes apresentaram orientação cristalina preferencial (002), como observado na figura 27 (Bacaksiz et al., 2010).

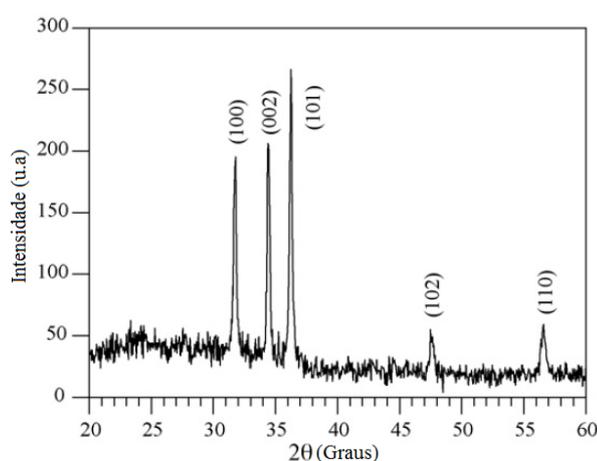


Figura 27: Difratoogramas de raios X de filmes de ZnO tipo p obtidos pela técnica de spray-pirólise (Adaptado de Bacaksiz et al., 2010 (b)).

Guzzo, 2014 relatou que filmes de ZnO:N:Al (1 - 3%at.) obtidos pela técnica de spray-pirólise foram policristalinos e com a estrutura da wurtzita hexagonal. Com orientação preferencial no plano (002), ver figura 28.

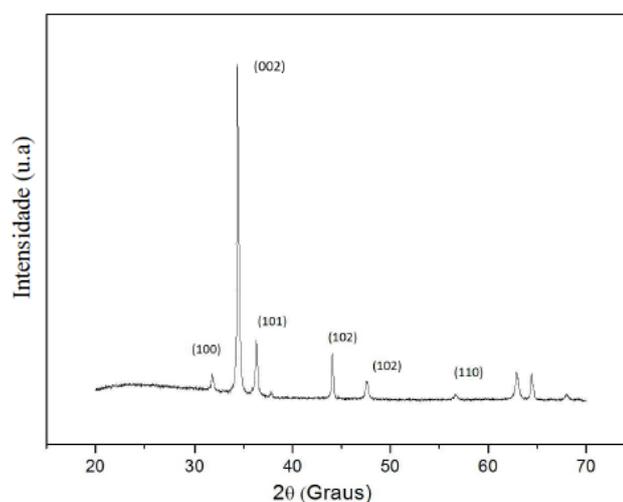


Figura 28: Difratoograma de raios X de filme de ZnO co-dopado com 2%at. de N e 1%at. de Al, depositado na  $T_d = 400$  °C (Guzzo, 2014).

Em pesquisa realizada em filmes de ZnO co-dopados com N e Boro, Chen et al., (2016) relataram que além do pico do  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (110), só o pico (002) do ZnO foi observado, sem serem observadas outras fases nos filmes, indicando que as amostras obtidas são cristalinas na estrutura da wurtzita com uma alta orientação preferencial no eixo-c, ver figura 29. Como relatado geralmente filmes de ZnO depositados por spray-pirolise crescem com orientação preferencial (002) (Guzzo, 2014; Sanchez, 2014). Segundo Aslan e colaboradores (2004), o plano (002) no ZnO é termodinamicamente mais favorável, pois oferece a menor energia superficial.

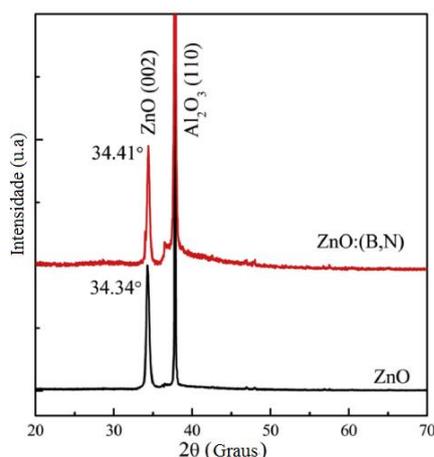


Figura 29: Difratoogramas de raios X de filmes de ZnO intrínsecos e co-dopados com B e N obtidos pela técnica de feixe epitaxial molecular assistido por plasma (Chen et al., 2016).

#### 2.4.2 Propriedades morfológicas.

Filmes de ZnO tipo p obtidos por sol-gel (figura 30) apresentaram-se com cristais de forma quase hexagonais. Estes filmes apresentaram uma redução no diâmetro médio do cristalito para um tamanho menor do que  $1\ \mu\text{m}$  quando comparados com os filmes de ZnO tipo n. devido a esta redução os filmes tornaram sua estrutura superficial mais compacta (Bacaksiz et al., 2010).

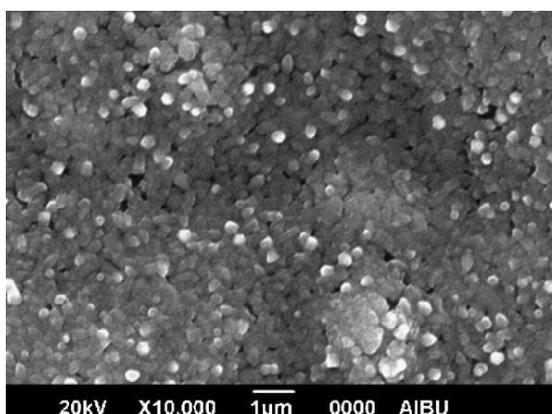


Figura 30: Micrografias de filmes de p-ZnO crescidos sobre filmes de n-ZnO (Adaptado de Bacaksiz et al., 2010).

Quando realizada a análise morfológica de filmes de p-ZnO obtidos pela técnica de magnetron sputtering, Sui e colaboradores (2013) relataram que os filmes apresentaram-se com espessura uniforme, superfície lisa e densa e sem poros ou defeitos visíveis, ver figura 31(a). Na figura 32(b) observa-se que o filme é composto de grãos regulares com uma forma hexagonal, o diâmetro médio dos grãos obtido foi de cerca de 100 - 120 nm.

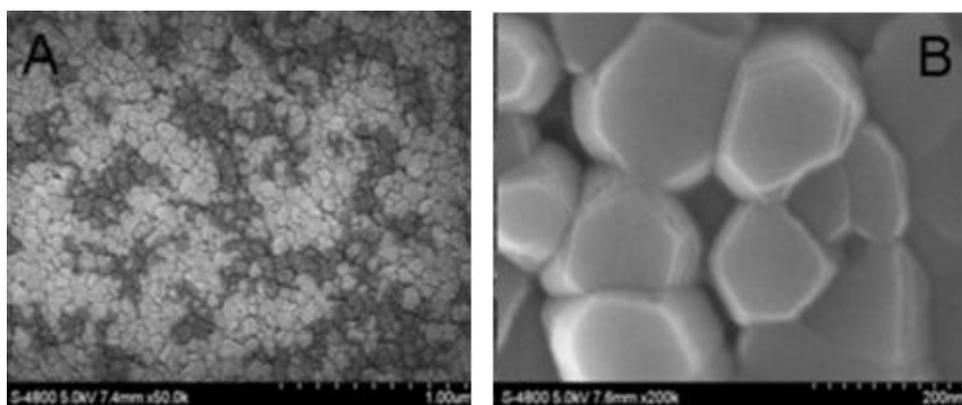


Figura 31: Micrografias de filmes de ZnO:(P, N) obtidos em temperatura de tratamento de 800 °C obtidas por MEV. Na ampliação de (A) 50x e (B) 200x respectivamente (Sui et al., 2013).

Guzzo, (2014) relatou que com o aumento da concentração de Al de 0,5 para 1,0% at., a densidade dos sais não dissolvidos parece diminuir. O qual poderia estar relacionado ao aumento da solubilidade do N ocasionado pela inserção do Al. Observou que nos filmes de ZnO:N:Al com 2% at. de Al a presença de pontos escuros, que possivelmente são sais não dissolvidos, devido ter atingido o limite máximo de solubilidade do dopante, fazendo com que o Al atue como uma impureza doadora. Todos os filmes se apresentaram sem trincas, ver figura 32 (Guzzo, 2014).

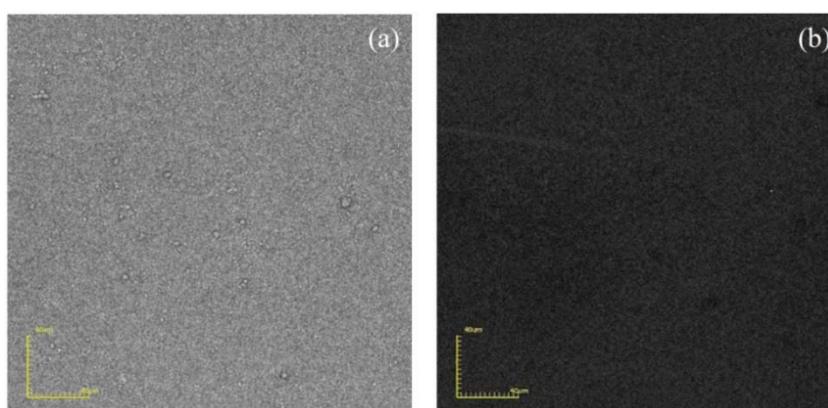


Figura 32: Micrografias de topo obtidas por microscopia confocal da morfologia da superfície de filmes de ZnO:N:Al depositados a 400 °C, com fluxo da solução de 2 mL/min e tempo de deposição de 30 min, com 2% at. de N e (a) 0,5 e (b) 1 (% at.) de Al, com aumento de x1075 (Guzzo, 2014).

### 2.4.3 Propriedades elétricas

Sahay e colaboradores (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 33. O objetivo principal foi determinar a energia de ativação do processo de condução elétrica e também a resistividade dos filmes.

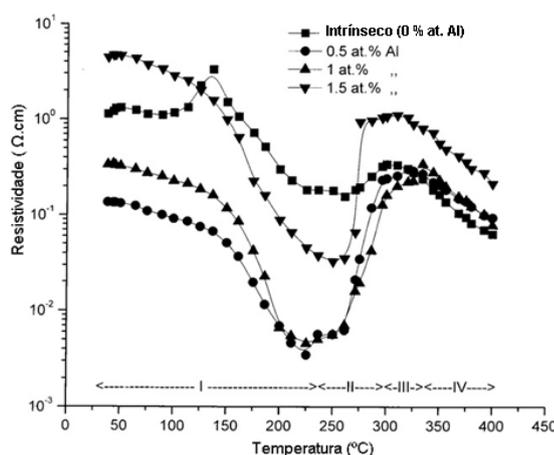


Figura 33: Variação da resistividade elétrica de filmes de ZnO:Al em função da temperatura, obtidos por spray-pirólise na  $T_d = 410$  °C (Sahay e Nath, 2008).

Como mostrado pela figura 33 todos os filmes dopados (ZnO:Al) apresentaram 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 e Nath, 2008).

Como observado na figura 33 à resistividade do filme muda com a temperatura encontrando-se também que a resistividade apresenta reprodutibilidade no valor depois do resfriamento do filme à temperatura ambiente. Com base nesta figura 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 e Nath, 2008).

Zi-quiang e colaboradores (2006) em filmes de ZnO dopados com alumínio relataram a diminuição da resistividade (ver figura 34) em função da concentração de dopagem. Como apresentado na figura 34 o valor mínimo de resistividade foi de  $6,2 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$  para concentração de 1,5%at. Acima desta concentração a resistividade dos filmes também cresce, mostrando que a quantidade de alumínio eletricamente ativo nos filmes diminui quando incrementada a porcentagem de alumínio.

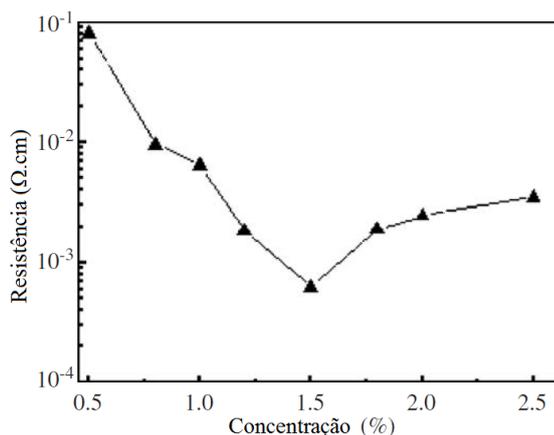


Figura 34: Curvas da resistividade de filmes de ZnO dopados com alumínio em função da concentração de dopante (Zi-quiang, et al., 2006).

Mariappan et al., 2012 (ver figura 35), calcularam a resistividade dos filmes através do método das quatro pontas na faixa de temperatura de medição 30 - 170 °C.

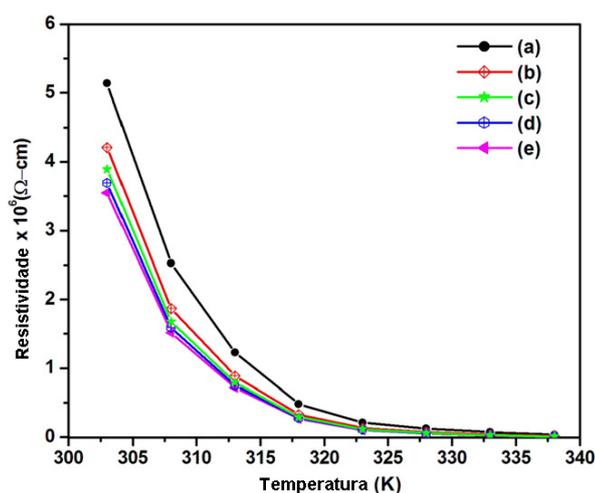


Figura 35: Curvas da resistividade em função da temperatura de filmes de ZnO intrínsecos (a) e dopados com Sn: 1 (b), 5 (c), 10 (d) e 15%at. (e), (Mariappan et al., 2012).

Como apresentado nesta figura, observa-se a diminuição da resistividade dos filmes intrínsecos e dopados com Sn 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, a diminuição da resistividade pode ser associada ao incremento do tamanho dos cristalitos dos filmes.

Pathak e colaboradores (2016) relataram a diminuição da resistividade e incremento da concentração de portadores em quanto à dopagem dos filmes foi incrementada, ver figura 36.

O incremento na concentração de portadores foi atribuído à doação feita pelos íons de elétrons ou lacunas livres na dopagem do ZnO. Segundo estes autores a presença de dois doadores melhorou a concentração de portadores nos filmes sendo observada uma resistividade mínima ( $0,0834 \Omega\text{-cm}$ ) com concentração de portadores máxima ( $6,83 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ ) em filmes de ZnO:N:Al nas proporções de dopagem de 3 %at. de N e 0,3 %at. de Al.

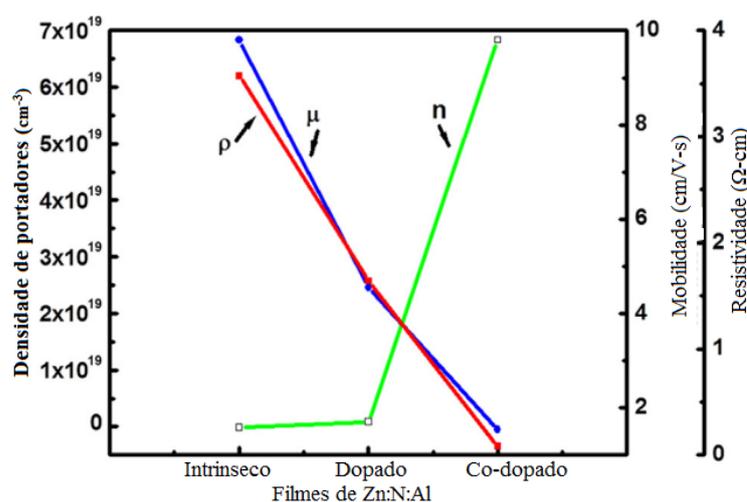


Figura 36: Curvas da resistividade, densidade de portadores e mobilidade Hall de filmes de ZnO dopados com nitrogênio e co-dopados com N e Al obtidos pela técnica de spin-coating (Adaptado de Pathak et al., 2016).

Guzzo, (2014) relatou que filmes de ZnO dopados com nitrogênio (2%at.) e co-dopados com N e Al (0,5 %at.) obtidos pela técnica de spray-pirolise apresentaram-se com mobilidade ( $\mu$ ) de  $5,84 \text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ ,  $\rho = 6,94 \Omega\cdot\text{cm}$  e densidade de portadores de  $1,54 \times 10^{17} \text{cm}^{-3}$  (ver figura 37). Para está autora a co-dopagem ajudou na incorporação do nitrogênio no ZnO mas com o aumento elevado da dopagem observou-se aumento na concentração de portadores e diminuição da mobilidade eletrônica dos portadores nos filmes.

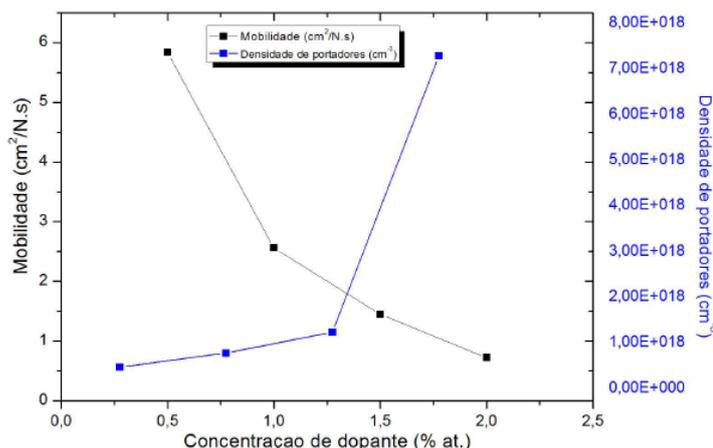


Figura 37: Variação da mobilidade, densidade de portadores e da concentração de portadores em função da concentração de Al (Guzo, 2014).

## 2.5 Sensores resistivos produzidos com filmes de ZnO

No mundo da pesquisa dos sensores de gás são utilizados óxidos metálicos semicondutores alguns como  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{NiO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$ . O óxido de zinco ( $\text{ZnO}$ ) do tipo n tem atraído a atenção para aplicações como sensor de gás devido a propriedades inerentes de compatibilidade ambiental, baixo custo, boa compatibilidade e diversas morfologias (Zhou et al., 2006; Wan et al., 2004; Sanchez, 2014).

Chi e colaboradores 2018 em pesquisas com filmes de  $\text{ZnO}$  dopados com alumínio como sensor de formaldeídos concluíram que a melhoria da resposta está relacionada com o aumento da temperatura de operação na faixa de 300-350 °C (ver figura 38). Mas quando incrementada a temperatura de operação a resposta tende a diminuir. Para estes autores  $T_{\text{op}}$  ótima para a detecção de formaldeídos esta na faixa de 300 - 350 °C. A máxima resposta apresentada por estes filmes foi de 95,5%.

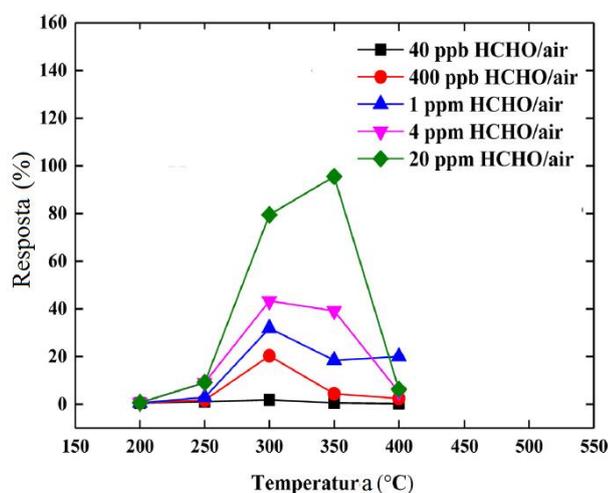


Figura 38: Curvas da resposta em função da temperatura de operação de filmes de  $\text{ZnO}:\text{Al}$  para 40 e 400 ppb, 1, 4 e 20 ppm de HCHO no ar (Chi et al., 2018).

Na figura 39 são apresentadas curvas da porcentagem de resposta em função da temperatura de operação para filmes de ZnO intrínseco e dopados com índio na presença de  $O_2$ . Considerando esta figura Hassan e colaboradores (2014) concluíram a que a sensibilidade dos filmes é dependente da  $T_{op}$ , mas na faixa de 150-200 °C, a qual é considerada uma  $T_{op}$  baixa. Estes filmes apresentaram resposta máxima de aproximadamente 70%.

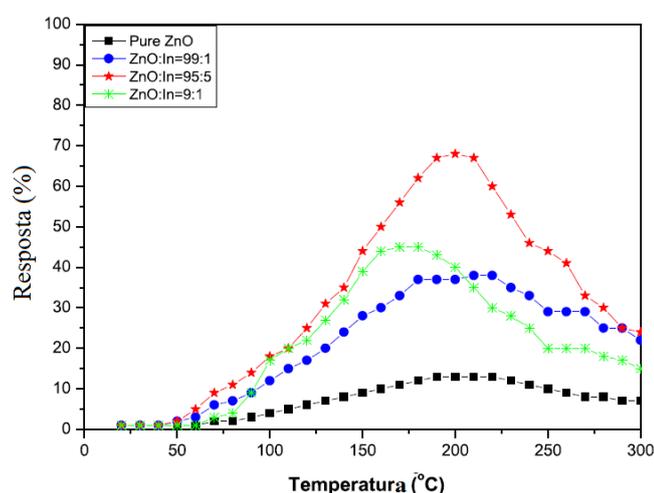


Figura 39: Curvas da porcentagem de resposta em função da temperatura de operação de filmes de ZnO intrínseco e dopado com índio na presença de gás  $O_2$  (Adaptado de Hassan et al., 2014).

A figura 40 apresenta curvas da sensibilidade em função da temperatura de operação para filmes de ZnO co-dopados com alumínio e estanho.

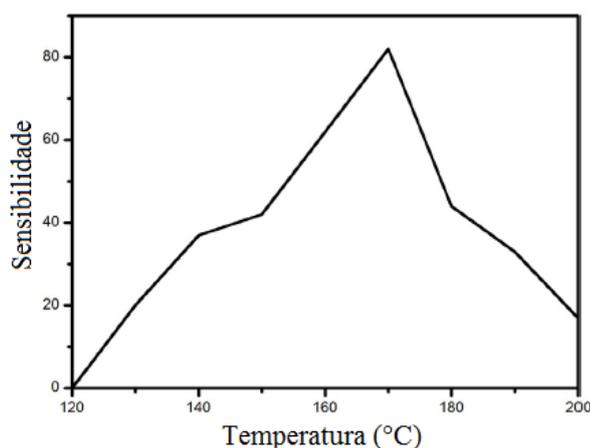


Figura 40: Curvas da resposta em função da temperatura de operação de filmes de ZnO co-dopados com alumínio e estanho (Adaptado de Hikku et al., 2017).

Como observado nesta figura os filmes apresentaram máxima resposta (80%) na temperatura de operação de 170 °C. É de observar que com o aumento da temperatura de operação tem-se uma redução da resposta dos sensores obtidos com estes filmes (Hikku et al., 2017).

Baseando-se no relatado no item 2.5 observa-se a dependência da resposta dos filmes de ZnO com a temperatura de operação. Isto segundo Hikku e colaboradores (2017) é devido à perda de oxigênio adsorvido na superfície dos filmes com o aumento da temperatura. Tendo como consequência aumento adicional na concentração de elétrons na superfície do filme fazendo com que melhore a condutividade e aumentando a sensibilidade do filme.

Quando realizada pesquisa relacionada com o comportamento do ZnO dopado com nitrogênio (ZN) como sensor resistivo de etanol, em relação a resposta,  $t_{res}$ ,  $t_{rec}$  e reprodutibilidade não foram encontrados trabalhos que relatem o comportamento dos filmes de ZN tipo p na presença do vapor de etanol.

## CAPÍTULO 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Metodologia

A figura 41 apresenta a metodologia empregada para obter filmes de ZA, ZN e ZNA depositados por spray-pirólise sobre substratos de vidro sendo cada item discutido posteriormente.

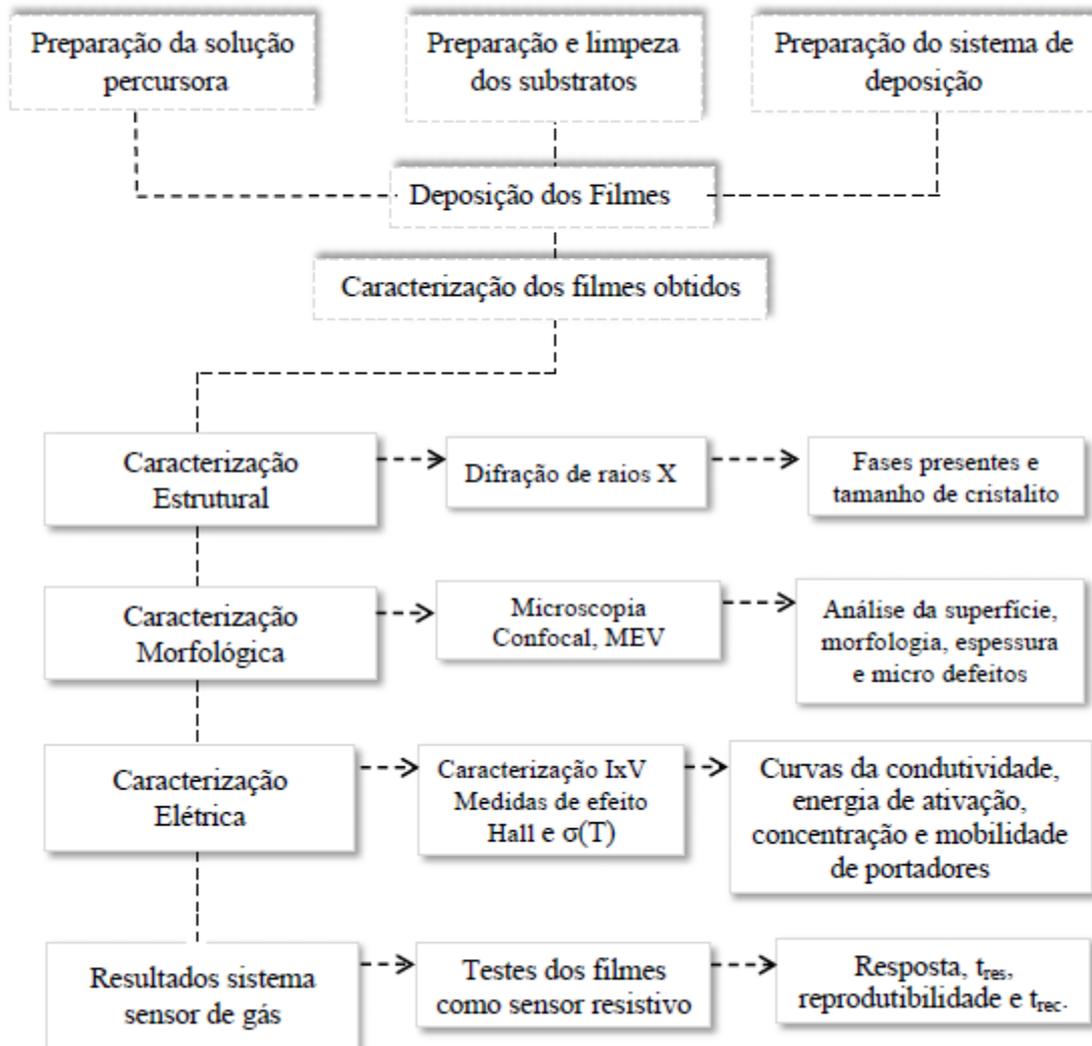


Figura 41: Metodologia empregada para a produção e caracterização dos filmes de ZnO.

#### 3.1.1 Preparação e limpeza dos substratos

Os substratos passaram por um processo de limpeza de acordo com a ordem de procedimentos a seguir:

- ♣ Lavagem das lâminas de vidro com água deionizada e detergente neutro;
- ♣ Fervura em água deionizada durante o tempo de 15 minutos;

- ♣ Posteriormente ao processo de fervura, as lâminas já resfriadas foram lavadas de novo com água deionizada, postas em água deionizada e destilada para serem levadas ao aparelho de ultrassom por 15 minutos;
- ♣ Posterior ao processo de ultrassom das lâminas em água deionizada e destilada, as lâminas foram postas em álcool isopropílico para serem levadas ao aparelho de ultrassom por mais 15 minutos e
- ♣ Antes de serem posicionadas as lâminas na chapa aquecedora foram secas com um sopro de ar comprimido.

### 3.1.2 Preparação da solução precursora

Na preparação da solução precursora para a produção dos filmes de ZnO intrínseco, ZnO:Al(ZA) (tipo n), ZnO:N (ZN) e ZnO co-dopado com N e Al (ZNA)(tipo p) foram misturados com álcool etílico, e água deionizada e destilada com condutividade de  $3,3 \mu\text{S}$  e  $\text{pH} = 7,1$  na proporção três partes de álcool para uma de água (3:1) os seguintes sais:

Solução precursora:

Filme de ZnO intrínseco:

- ♣ Acetato de Zinco di-hidratado [ $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ] de pureza (98%) fabricado pela Sigma-Aldrich do Brasil na concentração de 0,1 M. concentração molar adotada com base em trabalhos realizados por Sanchez, (2014) e Guzzo, (2014).

Para a dopagem e co-dopagem foram utilizados respectivamente:

Filmes de ZnO tipo n (ZnO:Al) (ZA):

- ♣ Cloreto de Alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de pureza (98%) na concentração de 0,02M e porcentagem atômica de 1 e 2% (Al/Zn %at.) fabricado pela Sigma-Aldrich do Brasil. Esta porcentagem foi adotada com base na pesquisa de Sanchez, (2014) para a formação de filmes de ZnO tipo n (ZA), visando sua aplicação como sensor vapor etanol.

Filmes de ZnO tipo p (ZnO:N) (ZN):

- ♣ Acetato de Amônia ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ ) de pureza (98%) na concentração de 0,02M e porcentagem atômica de 1 e 2 %at. (N/Zn %at). Produto fabricado pela Sigma-Aldrich de Brasil. Esta porcentagem foi adotada com base na pesquisa de Guzzo, (2014) para a formação de filmes de ZnO tipo n (ZN).

Filmes de ZnO co-dopados tipo p (ZnO:N:Al): será realizada a co-dopagem com os seguintes sais:

- ♣ Acetato de Amônia ( $\text{CH}_3\text{CO}_2\text{NH}_4$ ) de pureza (98%) na concentração de 0,02M. Produto fabricado pela Sigma-Aldrich de Brasil e
- ♣ Cloreto de Alumínio ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de pureza (98%) na concentração de 0,02M. Produto fabricado pela Sigma-Aldrich de Brasil.

A C%at (1 e 2%at.) do dopante (Al) dos filmes n-ZnO e do N (1 e 2%at.) dos filmes p-ZnO, e  $\varphi_s = 2$  mL/min foi adotada considerando a experiência do grupo de trabalho da oficina de filmes finos (Sanchez, 2014) e (Guzzo, 2014). A concentração da solução co-dopante (Al) nos filmes de ZnO tipo p foram definidos de acordo com as características requeridas dos filmes. Estes ajustes tiveram como objetivo obter filmes de ZnO tipo p, com boa aderência ao substrato, homogeneidade na espessura e sem trincas que afetem seu bom desempenho como sensor resistivo de vapor de etanol.

### 3.1.3 Deposição dos filmes

O sistema convencional para a deposição por spray-pirólise dos filmes de n-ZnO e p-ZnO se encontra disponível na oficina do LAMAV/CCT/UENF, ver figura 42. A solução a ser depositada sobre o substrato foi vertida no recipiente, com a utilização da válvula determina-se o fluxo ( $\varphi_s$ ) que passará através do bico atomizador.

A entrada do gás de arraste (ar) é feita pelo uso de mangueira proveniente de uma linha de ar comprimido obtido de um compressor isento de óleo e previamente filtrado (Marca Cristofoli modelo 9001), o qual não está mostrado na figura 42. Este gás de arraste serve para a formação das microgotículas. Para obter o fluxo da solução precursora a ser depositada é necessário a utilização de cronômetro e proveta graduada, obtendo com isto a vazão (mL/min) a ser empregada no tempo previamente determinado.

Quando a solução sai pelo bico atomizador, esta recebe um fluxo de ar em alta velocidade o qual gera um spray com forma cônica, composto de gotículas de tamanho pequeno, as quais atingem o substrato previamente aquecido, o qual está montado sobre uma base aquecedora. 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 alimentado por uma fonte de 1000 W de potência.

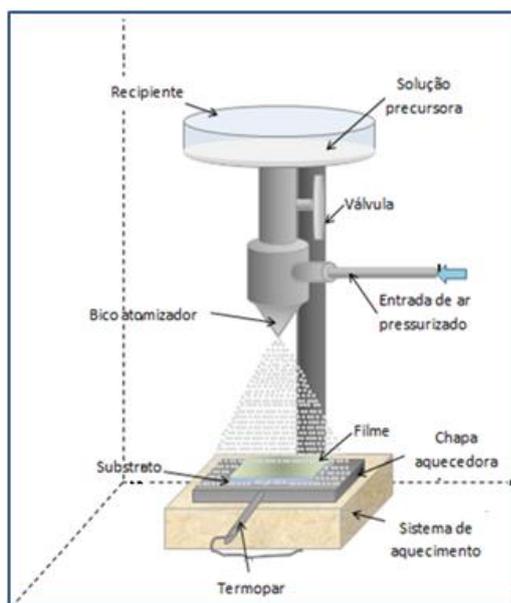


Figura 42: Diagrama do sistema convencional de deposição de filmes por spray-pirólise desenvolvido na oficina de Filmes do LAMAV/CCT/UENF.

A medida da temperatura na chapa aquecedora foi realizada através de um termopar do tipo Cromel-Alumel, visualizada em um voltímetro marca (ICEL, modelo MD 5990). A temperatura é controlada manualmente através de um circuito eletrônico feito na oficina LAMAV/CCT/UENF, o qual não aparece na figura 42. Todo o processo de deposição é feito dentro de uma capela que possui um exaustor.

Os parâmetros de deposição utilizados nesta técnica para obtenção dos filmes ZnO, ZA, ZN e ZNA foram:

- ♣ Tipo de substrato: vidro
- ♣ Temperatura de deposição: ( $T_d$ ) 375 e 400 °C
- ♣ Pressão de gás de arraste:  $P(1,0 \text{ Kgf/cm}^2)$
- ♣ Tempo de deposição:  $t_d$  (25 min)
- ♣ Distância de bico atomizador ao substrato:  $z$  (25 cm)
- ♣ Fluxo da solução:  $\phi_s$  (2 mL/min)

### 3.2 Caracterização dos Filmes de n-ZnO e p-ZnO

#### 3.2.1 Caracterização Morfológica

A caracterização morfológica baseia-se na análise topográfica dos filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA depositados sobre substratos de vidro. Nesta caracterização 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 17091X. Este equipamento está disponível no setor de Materiais Superduros do LAMAV/CCT/UENF.

A caracterização morfológica teve como objetivo; obter imagens com maiores resoluções para ser possível identificar, por exemplo, micro rugosidades e defeitos entre outras características dos filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA. A espessura dos filmes foi determinada pela análise de micrografias da seção transversal dos filmes.

### 3.2.2 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural foi feita pela técnica de difração de raios X no laboratório de Difração de Raios X do IME, RJ. Os ensaios foram realizados na configuração foco-linha utilizando o software X'Pert Data Colletor versão 2.2j. Com o difratômetro X'PERT PRO MRD da empresa Panalytical.

Os parâmetros utilizados na análise de filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA por DRX foram:

- ♣ Fonte de radiação: Co-K $\alpha$ 1;
- ♣ Comprimento de onda: 1,789010 Å;
- ♣ Faixa de varredura (2 $\theta$ ): 20 - 80°;

Com apoio no software específico foram realizados os difratogramas e com os arquivos JCPDS (Joint Commite on Powder Diffraction Standars) e PDF foram identificadas as estruturas e fases presentes, ver anexos 1 – 4.

#### 3.2.2.1 Análise do tamanho do cristalito

Com base nos resultados dos difratogramas de raios X, com o uso do pico de maior intensidade e a equação de Scherrer (Eq. 9) (Mendelson, 1969), foi realizada a análise do tamanho de cristalito  $D_{hkl}$ ,

$$D_{hkl} = k \cdot \frac{\lambda}{B_{hkl} \cos(\theta_{hkl})} \quad \text{Eq. 9}$$

Onde k é uma constante, relacionada com o tipo de forma do cristalito (usualmente 0,9 para forma circular do grão),  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente (1,789010 Å para cobalto),  $B_{hkl}$  é a largura de pico a meia altura em radianos e  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg do pico de maior altura (Mendelson, 1969).

Os defeitos nos filmes podem ser quantificados calculando-se a densidade de deslocamento ( $\delta$ ) que é definida como o comprimento das linhas de deslocamento por unidade de volume do cristal (Ravichandran e Philominathan, 2008). Para

achar a densidade de deslocamento foi utilizado o pico de maior intensidade (orientação preferencial) e a equação dada abaixo (Bilgin et al., 2005):

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad \text{Eq. 10}$$

Onde D é o diâmetro do cristalito.

Para o cálculo do parâmetro de relaxamento  $u$  e o comprimento de ligação  $b_1$  foram calculados usando as equações 11 e 12.

$$u = \frac{1}{3} \left( \frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4} \quad \text{Eq. 11}$$

$$b_1 = c \cdot u \quad \text{Eq. 12}$$

### 3.2.3 Caracterização elétrica

Um dos objetivos da caracterização elétrica dos filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA é a obtenção da resistividade em função dos parâmetros de deposição dos filmes, com a finalidade de conhecer o comportamento elétrico dos filmes.

#### 3.2.3.1 Determinação da energia de ativação

Para medição da condutividade elétrica foi construído um sistema de medição como mostrado na figura 43. O objetivo da construção deste sistema foi obter pontas moveis e menor perda de calor na obtenção das medidas. A movimentação das ponteiras permite distancia entre estas, desde 2,3 até 20 mm de separação. O sistema de medição consta de sistema de aquecimento (figura 43(a)), ponteiras para medição da resistividade (figura 43(b)) e caixa de aço inox 304 (figura 43(b)).

O sistema para obtenção da temperatura de aquecimento (sistema fornecedor de calor) foi construído com fio Kanthal (liga 22% de Cr, 72,2% Fe e 5,8% Al) com 2,1 ohms/m, 0,912 mm de diâmetro e 18  $\Omega$  de resistência, na forma de espiral com objetivo de formar uma resistência de aquecimento. Esta resistência foi posicionada em uma base cerâmica (não mostrada na figura) a qual foi isolada eletricamente (mica) na parte superior e nas laterais isolada termicamente com manta de fibra de cerâmica (13 mm de espessura) para temperaturas de até 1200 °C, com objetivo de reduzir a perda de calor. Este sistema aquecedor foi montado dentro de uma cantoneira de alumínio formando um quadrado de 14x14 cm, com a finalidade de evitar o rompimento da cerâmica devido à expansão térmica produto do aquecimento da resistência (figura 43(a)). Como chapa aquecedora foi utilizada uma chapa de aço inox 304 de 150x150x6 mm, com um furo desde uma das paredes laterais da chapa até o centro desta com o objetivo de permitir a entrada do

termopar tipo K podendo assim ser realizada a leitura da temperatura de aquecimento.

Para a medição da resistividade elétrica foram utilizadas ponteiros de aço carbono esférico (PM-008-1) com 43 mm de comprimento, diâmetro superior de 2,3 e inferior de 0,9 mm. Estas ponteiros foram posicionadas dentro de um cilindro de Cu com furo axial, deixando uma das ponteiros fixa e outra móvel (figura 43(b)). Todo este sistema foi montado em uma cerâmica para alta temperatura de 25x25x15 mm, suportada por uma haste de aço. Está haste fica posicionada dentro de um cilindro de aço com furo axial, com objetivo de permitir livre movimento vertical para o posicionamento das ponteiros acima da amostra (figura 43(c)).

A comunicação das ponteiros com o multímetro para leitura da condutividade é feita com o uso de dois fios Kanthal protegidos com anilhas isolantes de alumina para evitar erros na leitura por motivos de contato com a caixa de aço inox.

O sistema aquecedor e as ponteiros foram posicionados dentro de uma caixa (150x150x120 mm) de aço inox 304, isolada termicamente com duas capas de manta de fibra cerâmica para alta temperatura e recoberta com aço inox 317 (figura 43(c)), formando uma caixa de 220x220x170 mm.

Para controle de temperatura foi utilizado um sistema controlador desenvolvido por Rocha, 2014. A montagem final pode ser observada na figura 44.

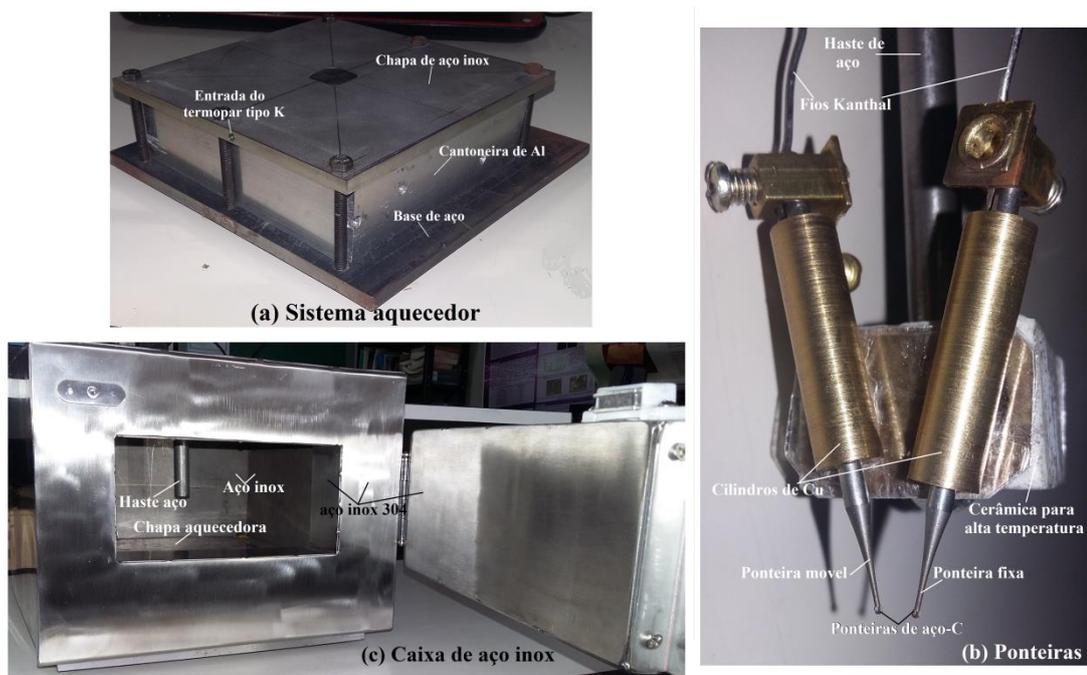


Figura 43: Sistema de medição elétrica: sistema aquecedor (a), ponteiros (b) e caixa de aço.

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

$$\ln \sigma = C - \frac{E_a}{k_B T} \quad \text{Eq. 13}$$

Onde  $E_a$  é a energia de ativação do processo de condução e  $k_B$  a constante de Boltzmann.

No procedimento os filmes de ZA, ZN e ZNA foram posicionados dentro do sistema de aquecimento (figura 43(c)), nos quais através das duas ponteiras se faz contato nos filmes para sua posterior conexão ao ohmímetro. As medidas de resistência foram realizadas através de um multímetro digital de 8½ dígitos, marca AGILENT modelo 3458A a partir de uma temperatura de 420 °C em intervalos de temperatura decrescente de 25 °C até um valor mínimo de aproximadamente 145 °C.

Com um software específico para tratamento de dados foram feitas as curvas do logaritmo neperiano da condutividade versus o inverso da temperatura em graus Kelvin ( $\ln \sigma \times 1/T$ ) para posterior análise e determinação da energia de ativação (coeficiente angular da reta ( $-E_a/k$ )) conforme a equação 13.



Figura 44: Sistema de medição utilizado para obter as curvas da condutividade elétrica  $\Delta\sigma \times 1/T$ .

### 3.2.3.1 Medidas de efeito Hall.

Em 1879 já era bem conhecido que se um fio percorrido por uma corrente elétrica fosse exposto a um campo magnético, as cargas neste condutor eram expostas a uma força fazendo com que o movimento das mesmas fosse alterado.

O físico norte-americano Edwin H. Hall descobriu que quando uma corrente elétrica é injetada em um material condutor imerso em um campo magnético perpendicular à corrente elétrica, apareciam regiões com cargas positivas e outras

com cargas negativas no condutor, criando assim um campo magnético perpendicular ao campo gerado pela corrente principal (Maurity et al., 2012).

Na figura 45 pode ser observado o esquema de medição do efeito Hall utilizado para determinar se um semicondutor é do tipo n ou p além da concentração de portadores, resistência de folha ( $R_{sh}$ ) e mobilidade eletrônica. Com base na amostra retangular da figura 45 o efeito Hall é explicado assim: a barra se encontra orientada com seu comprimento no eixo x. Um campo elétrico E é aplicado em direção ao eixo x enquanto o campo magnético B se encontra ao longo do eixo z. Segundo a lei de Lorentz quando os elétrons começam a movimentar-se no sentido do eixo x sob a influência do campo elétrico, eles experimentam uma força na direção y. Resultando em uma corrente na direção y ainda que não haja um campo elétrico aplicado ao longo dessa direção. Uma configuração experimental típica envolve um circuito de corrente fechado na direção x enquanto deixa um circuito aberto na direção y. Como resultado deste circuito aberto, a densidade de corrente  $j_y$  deve ser zero (Yu e Cardona, 2010).

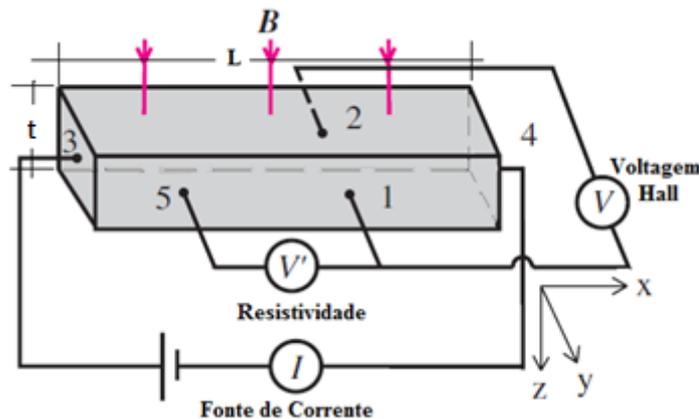


Figura 45: Esquema da medição de Efeito Hall (Yu e Cardona, 2010).

Supondo que os portadores sejam de um só tipo de carga, podemos calcular a tensão Hall assim:

A força magnética sobre os portadores de carga é:

$$\vec{F}_m = e(\vec{v} \times \vec{B}) = eVB\hat{y} \quad \text{Eq. 14}$$

Sendo compensado pelo efeito Hall

$$\vec{F}_H = e(\vec{E}_H) = eE_y\hat{y} \quad \text{Eq. 15}$$

Assim temos

$$E_y = \bar{v}B \quad \text{Eq. 16}$$

Como:

$$\bar{v} = \sigma E_x \quad \text{Eq. 17}$$

$$E_y = (\sigma E_x)B \quad \text{Eq. 18}$$

Sendo definido o coeficiente de Hall  $R_H$  como:

$$|R_H| \cong \frac{E_y}{B J_x} = \frac{E_x \mu}{J_x} = \frac{\mu}{\sigma} = \frac{1}{ne} = \frac{E_y A}{i B} \quad \text{Eq. 19}$$

$R_H$  é expressa em ( $\text{m}^3\text{C}^{-1}$ ). Onde  $A$  é a área da seção transversal do cristal definida como  $A = t \cdot L$ , onde  $t$  é sua espessura e  $L$  seu comprimento. A tensão Hall é expressa pela equação 20.

$$V_H = E_y L = R_H \frac{iB}{t} \quad \text{Eq. 20}$$

O sinal algébrico de  $V_H$  indica o tipo de condutividade predominante no material semiconductor. De acordo com a convenção,  $V_H$  é positivo para semicondutores tipo p e negativo para semicondutores tipo n.

Sendo o campo magnético e a corrente fixas, a tensão de Hall  $R_H$  será proporcional a  $1/n$ . tendo a mobilidade como:

$$\mu_H = R_H \sigma \quad \text{Eq. 21}$$

Como as unidades da condutividade são ( $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ ) então a mobilidade será expressa em ( $\text{m}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ). Para saber o tipo de condutividade, mobilidade eletrônica, concentração de portadores e a resistência de folha dos filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA foi utilizado o equipamento BioRad HL5500IU do Laboratório de Filmes Finos do IME-RJ. Na figura 46 pode ser observado o aparelho utilizado nas medidas de efeito Hall o qual utiliza o método de Van de Pauw.

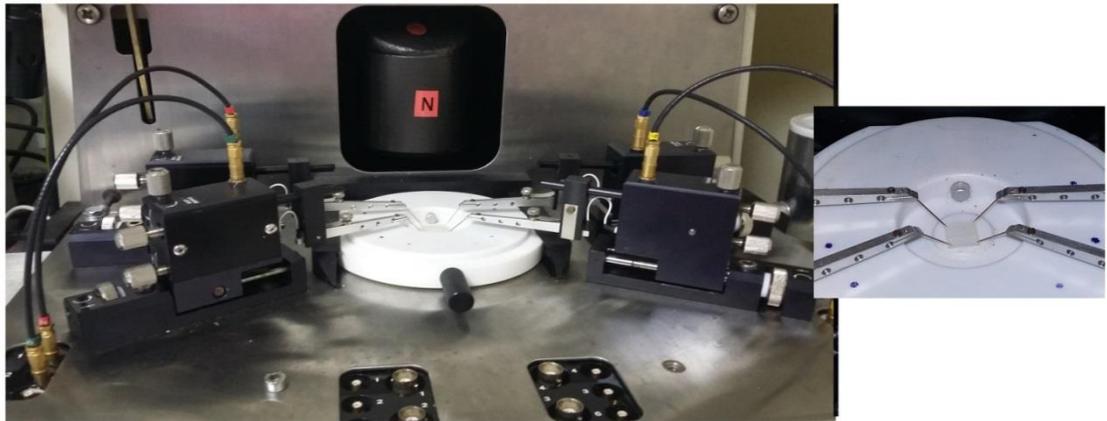


Figura 46: Equipamento utilizado para medida de Efeito Hall do laboratório de células filmes finos do IME/RJ.

Para obter as medidas de efeito Hall se utiliza preferencialmente uma amostra com formato quadrado ver figura 47. Com as ponteiros do aparelho se faz contato nos quatro vértices da amostra, sendo que através de duas ponteiros se aplica uma

corrente ( $I_{23}$ ) e através das outras duas se mede a tensão ( $V_{43}$ ). Este processo se repete para os outros dois vértices, como mostrado na figura 47(a e b).

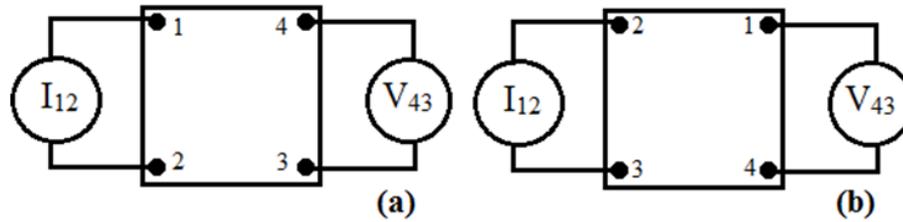


Figura 47: Medidas da resistividade com as devidas permutações realizadas pelo aparelho de medida Hall.

Logo a resistividade é obtida utilizando a equação 22.

$$\rho = \frac{\tau\pi}{2\text{Ln}(2)} \left[ \frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}} \right] F(Q) \quad \text{Eq. 22}$$

Onde  $t$  é a espessura da camada ativa,  $Q$  e  $F$  são os fatores de simetria e correção dados pelas equações 23 e 24 respectivamente.

$$Q = \frac{V_{43}I_{14}}{I_{12}V_{23}} \quad \text{Eq. 23}$$

$$F = 1 - 0,346757A - 0,0936A^2 \quad \text{Eq. 24}$$

$F$  é um fator de correção para amostras assimétricas. Já  $A$  é obtido usando a equação 25.

$$A = \left[ \frac{\frac{V_{43}}{I_{12}} - \frac{V_{23}}{I_{14}}}{\frac{V_{43}}{I_{12}} + \frac{V_{23}}{I_{14}}} \right]^2 = \left[ \frac{Q-1}{Q+1} \right]^2 \quad \text{Eq. 25}$$

Para amostras bem preparadas, geralmente tem-se um valor de  $Q$  menor que 1,2. Contudo, valores de  $Q$  até 1,5 são toleráveis. Valores de  $Q$  maiores que 1,5 resultam de padrões mal definidos, contatos não ôhmicos ou amostras anisotrópicas.

No método de van der Pauw, as amostras a serem analisadas devem ter espessura uniforme e, preferencialmente, um dos padrões mostrados na figura 48, sendo o formato mais recomendado o de “trevo de quatro folhas”.

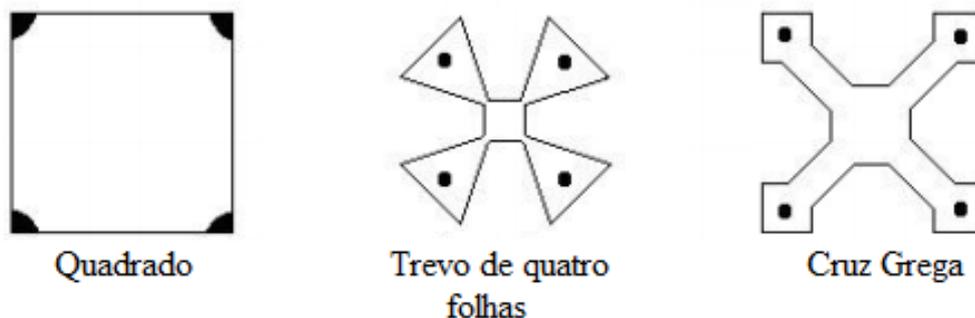


Figura 48: Formas típicas de geometria para medidas elétricas usadas no método de van der Pauw (Manual do operador HL5500PC).

O equipamento HL5500PC permite a determinação do coeficiente e da mobilidade Hall. Tal equipamento dispõe de um software que verifica os contatos, traça a curva  $I \times V$ , mede a resistividade e realiza medidas Hall. A verificação dos contatos é feita por meio da medida da resistência para todas as permutações possíveis de contatos, utilizando a corrente selecionada, com objetivo de checar se os contatos obedecem à lei de Ohm.

Após a verificação dos contatos, é traçada uma curva  $I \times V$ , a qual fornecerá linhas retas e inclinações iguais se os contatos forem todos ôhmicos. Inclinações diferentes indicam uma resistência maior para um par de contatos, mas são aceitáveis desde que o fator de simetria  $Q$  seja menor que 1,5. Para as medidas Hall, as voltagens são medidas para ambas as direções de corrente e suas médias são mostradas (Guzzo, 2014).

### 3.3. Filmes de n-ZnO e p-ZnO como sensor resistivo

Com o objetivo de observar o comportamento da condutividade elétrica dos filmes de n-ZnO e p-ZnO como sensores tipo resistivos em uma dada temperatura de operação ( $T_{op}$ ), os filmes foram posicionados dentro de uma câmara com controle da  $T_{op}$  e concentração de vapor de etanol, ver figura 49.



Figura 49: Sistema sensor de vapor de etanol: (a): (1) sistema controlador de temperatura (Rocha, 2017), (2) câmara do sensor, (3) seringa, (4) multímetro Agilent 3458A, (5) computador para aquisição automática de dados e (b) ponteiros do sistema de medição.

Para câmara utilizada para o teste do vapor de etanol A variação da resistividade elétrica dos filmes foi medida através de duas ponteiros posicionadas

nos filmes (figura 49(b)) e conectadas a um multímetro digital. O controle da temperatura de operação foi realizado por um sistema controlador de tensão e um termopar tipo K (não mostrado na figura), sendo controlada a temperatura de operação de 28 até 350 °C. O conjunto de aparelhos para a realização do teste dos filmes como sensor está composto por câmara, sistema aquecedor, sistema controlador de temperatura, termopar tipo K, multímetro Agilent 3458A, seringa para injeção do etanol, fios para ligações e computador para aquisição automática de dados.

Para o teste dos filmes de n-ZnO e p-ZnO posicionou-se o filmes dentro da câmara, com o uso da ponteira (ver figura 49(b)), com fios ligados ao multímetro e com o uso de software especializado foram adquiridos os dados da variação da resistividade em função da concentração de etanol. O tempo empregado nos ensaios depois de estabilizar a  $T_{op}$ , foi de 10 minutos, os 5 primeiros minutos foram utilizados para injetar o álcool etanol dentro da câmara sendo observada e registrada a mudança da resistividade dos filmes em relação a concentração de etanol.

Já os seguintes 5 minutos foram utilizados para observar o comportamento da resistividade quando habilitada a entrada de ar na câmara. Para a realização dos testes foram utilizadas as quantidades de 0,5 (0,5 ppm) e 1ml (1 ppm) de álcool o qual corresponde a 0,04 e 0,08%vol. Já com a ajuda de software especializado foram traçadas as curvas de porcentagem de resposta em função do tempo na  $T_{op} = 350$  °C. Para o cálculo da resposta dos filmes como sensor de gás foi utilizada a equação 1.

Para a análise de reprodutibilidade,  $t_{res}$ ,  $t_{rec}$ , porcentagem de resposta foi analisado o comportamento do sensor em diferentes temperaturas. Foram realizados no mínimo três ensaios em cada temperatura de operação do sensor. Para o ensaio de reprodutibilidade e estabilidade foi realizado o ensaio anteriormente mencionado durante um tempo mínimo de 120 minutos.

## CAPÍTULO 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização estrutural

#### 4.1.1 Caracterização estrutural de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2

Nas figuras 50 e 51 podem ser observados os difratogramas dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2, depositados a 375 e 400 °C, respectivamente.

Nestas figuras podem ser observadas as reflexões de Bragg correspondentes aos picos (100), (002), (101), (102) e (103) direções da estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO. O forte crescimento preferencial dos filmes ao longo do eixo-c (002), o qual é perpendicular à superfície do substrato foi observado nos difratogramas. Em geral filmes de ZnO depositados por spray-pirólise tem crescimento na estrutura hexagonal e orientação preferencial (002) (Sanchez, 2014) (Guzo, 2014) (Sahay e Nath, 2008) etc.

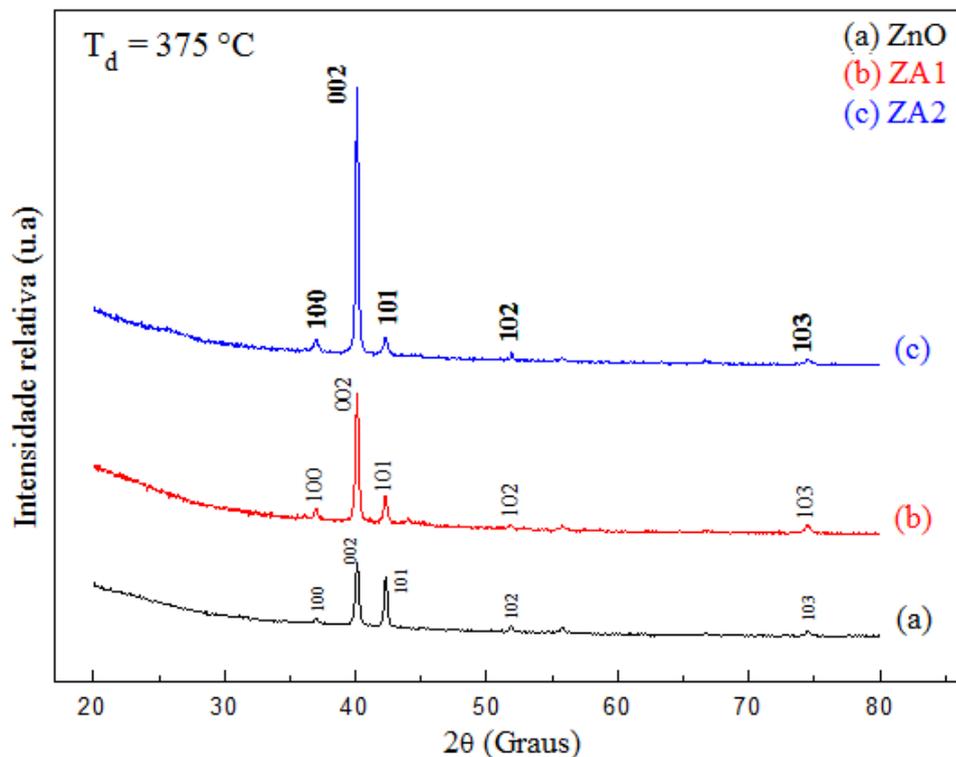


Figura 50: Difratogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c), obtidos na  $T_d = 375\text{ °C}$ .

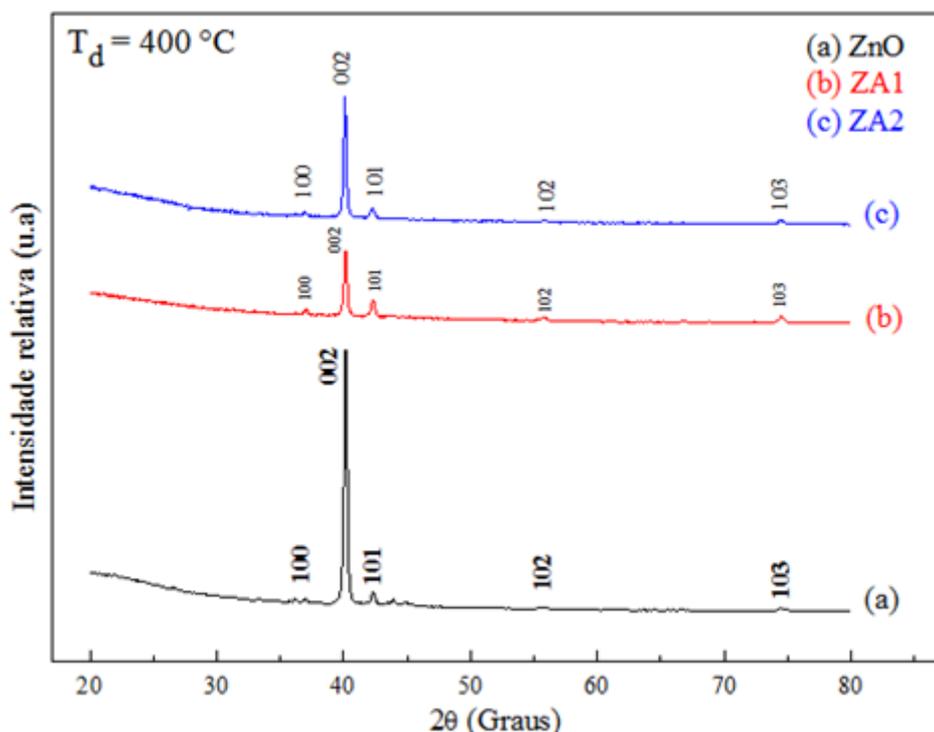


Figura 51: Difratomogramas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c), obtidos na  $T_d = 400 \text{ °C}$ .

Foi encontrado que os filmes de ZnO intrínseco e dopados com alumínio são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita, indicando a incorporação do Al na rede do ZnO. Foi possível identificar os picos característicos das fases do ZnO referenciados através do padrão nos arquivos JCPDS# 01-079-0207 e 01-080-0074, ver anexos 1 e 2.

Na figura 52 é apresentado o efeito da dopagem com alumínio nos filmes de ZA1 e ZA2 em relação ao pico (002) do filme de ZnO intrínseco. Como apresentado nesta figura observa-se uma pequena variação na largura do pico e leve desvio na posição do pico (002) para ângulos menores para os filmes de ZA1 e ZA2, sugerindo mudanças no parâmetro  $c$  da célula unitária, no tamanho do cristalito e deterioração da cristalinidade, mesmo efeito foi encontrado por Kim et al., (1997), Ding et al., (2009) etc. A deterioração na cristalinidade dos filmes ZA1 e ZA2 na  $T_d = 400 \text{ °C}$  pode ser devida a defeitos e distúrbios introduzidos pelo alumínio na estrutura do ZnO devido a segregação nas regiões não cristalinas nos limites dos grãos (Nripasree e Deepak, (2016)).

Segundo Caglar e colaboradores (2012) o deslocamento nos filmes ZA1 e ZA2 pode ser atribuído ao acúmulo de tensões residuais no plano dos filmes. A diferença entre o raio atômico do Zn e o Al leva a ocorrência de tensões nos filmes ZA1 e ZA2.

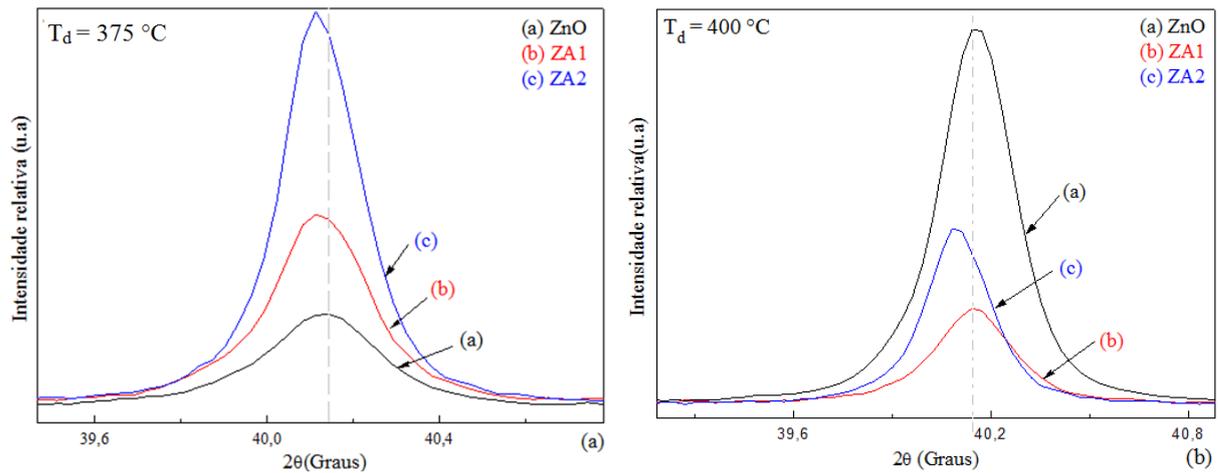


Figura 52: Difratoogramas de raios X do pico (002) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2(c) depositados nas  $T_d = 375$  (a) e  $400\text{ °C}$  (b), respectivamente.

Nas tabelas 6 e 7 podem ser observados os detalhamentos dos difratogramas para filmes de ZnO intrínsecos, ZA1 e ZA2 depositados nas  $T_d = 375$  e  $400\text{ °C}$ , respectivamente.

Tabela 6: Valores do ângulo  $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco e ZA1 e ZA2 na  $T_d = 375\text{ °C}$ .

ZnO			ZA1			ZA2		
$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)
36,97	8,92	2,8227	36,97	7,78	2,8231	36,97	5,02	2,8231
40,13	100	2,6089	40,12	100	2,6095	40,11	100	2,6099
42,29	79,30	2,4810	42,29	21,19	2,4811	42,22	6,78	1,4851
51,81	9,78	2,0487	51,81	4,99	2,0487	51,87	2,57	2,0466
66,77	3,25	1,6267	66,67	5,41	1,6288	66,79	1,09	1,6261
74,45	8,19	1,4796	74,40	10,49	1,4805	74,44	1,89	1,4798

Tabela 7: Valores do ângulo  $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 na  $T_d = 400\text{ °C}$ .

ZnO			ZA1			ZA2		
$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)
36,18	1,32	2,8826	37,02	8,98	2,8192	36,96	3,48	2,8234
36,99	1,51	2,8218	40,14	100	2,6079	40,09	100	2,6116
40,15	100	2,6077	42,31	25,45	2,4801	42,26	9,51	2,4829
42,33	5,05	2,4789	51,88	6,38	2,0462	51,87	6,05	2,0467
51,83	1,76	2,0480	66,81	1,43	1,6257	74,41	3,84	1,4803
74,51	1,03	1,4786	74,47	8,95	1,4793	---	---	---

#### 4.1.1.1 Análise do tamanho de cristalito de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2

Para os cálculos do tamanho de cristalito foi utilizado o pico de maior intensidade relativa dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2, depositados nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito com o uso de software específico identificando o pico de maior intensidade nos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2, determinando a largura a meia altura ( $B_{hkl}$ ), ver tabela 8.

Tabela 8: Tamanho de cristalito para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C respectivamente.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	
	375	400
	Tamanho do cristalito (nm)	
ZnO	47,57	49,56
ZA1	36,72	35,11
ZA2	44,51	43,01

Com base na tabela 8 pode-se afirmar que os filmes são nanoestruturados e que, com o aumento da porcentagem de dopagem observa-se a diminuição e posterior aumento no tamanho médio dos cristalitos em relação ao ZnO intrínseco.

Na tabela 9 podem ser observados os valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a, c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento (u) e comprimento da ligação ( $b_1$ ) da célula unitária.

Tabela 9: Valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento (u) e comprimento da ligação ( $b_1$ ) da célula unitária de filmes de ZnO, ZA1 e ZA2, nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

$T_d$ (°C)	Filme			a (Å)	c (Å)	V ( $m^3$ ) ( $\times 10^{-30}$ )	$\delta$ ( $m^{-2} \times 10^{15}$ )	u	$b_1$ (Å)
	ZnO	ZA1	ZA2						
375	x			3,2564	5,217	47,919	44,19	0,3798	1,9819
		x		3,2563	5,219	47,928	74,16	0,3797	1,9820
			x	3,2631	5,220	48,134	50,46	0,3802	1,9849
400	x			3,2534	5,215	47,807	40,72	0,3797	1,9803
		x		3,2553	5,215	47,869	81,10	0,3798	1,9812
			x	3,2588	5,223	48,037	54,04	0,3797	1,9835

Como apresentado na tabela 9 os parâmetros calculados de rede a, c e v são levemente maiores do que o volume do ZnO (JCPDS# 01-079-0207). O

alongamento nas constantes da rede pode implicar que os filmes se encontram sob tensão de compressão interna a qual poderia ser resultado de deficiência no cristalito, defeitos, impurezas, etc., ou devido aos parâmetros da deposição ou a incorporação de dopante na rede do ZnO (Nripasree e Deepak, 2016).

O parâmetro de relaxamento ( $u$ ) e o comprimento de ligação ( $b_1$ ) foram calculados utilizando as relações  $u = \frac{1}{3} \left( \frac{a^2}{c^2} \right) + \frac{1}{4}$  e  $b_1 = cu$ . O parâmetro de relaxamento é a medida da quantidade que é deslocado cada átomo em relação ao longo do eixo  $c$  mais próximo, sendo que o valor ideal para o cristal da wurtzita é  $u=0,375$ . Com base na tabela 9 pode-se afirmar que os átomos são deslocados da configuração ideal em todos os filmes. Igual situação se apresenta com os valores calculados do comprimento da ligação ( $b_1$ ) os quais foram desviados do valor ideal de ligação (1,93 Å) o qual poderia ser a causa da tensão sofrida na rede, este mesmo efeito foi experimentado por Nripasree e Deepak, (2016).

Sankar, et al., (2017) relataram que filmes de ZnO:Al(0 e 3%at.) obtidos com o uso da técnica de sol-gel apresentaram tamanho de cristalito de 78,7 e 49,6 nm, respectivamente. Já Prajapati et al., (2013) relataram tamanhos médios de diâmetro de cristalito de 35,20; 37,11 e 20,27 nm para filmes de ZnO, ZA1 e ZA2 obtidos com a técnica de deposição por spray-pirolise.

Os valores médios de tamanho de cristalito obtidos neste trabalho estão dentro da faixa de valores aceitáveis relatados na literatura. Pode-se concluir com base nos resultados até aqui apresentados que a incorporação do alumínio nos filmes de ZnO tem forte influencia na microestrutura e orientação cristalográfica destes filmes.

#### **4.1.2 Caracterização estrutural de filmes de ZnO intrínseco ZN1 e ZN2**

Nas figuras 53 e 54 podem ser observados os difratogramas dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 depositados nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Nestas figuras podem ser observadas as reflexões de Bragg correspondentes aos picos (100), (002), (101), (110), (102) e (103) direções da estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO. Novamente o forte crescimento preferencial dos filmes ao longo do eixo- $c$  (002) o qual é perpendicular à superfície do substrato foi observado nos difratogramas. Foi encontrado que os filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita, indicando a incorporação do N na rede do ZnO. Foi possível identificar os picos característicos

das fases do ZnO referenciados através do padrão no arquivo JCPDS#01-089-1397, ver anexo 3.

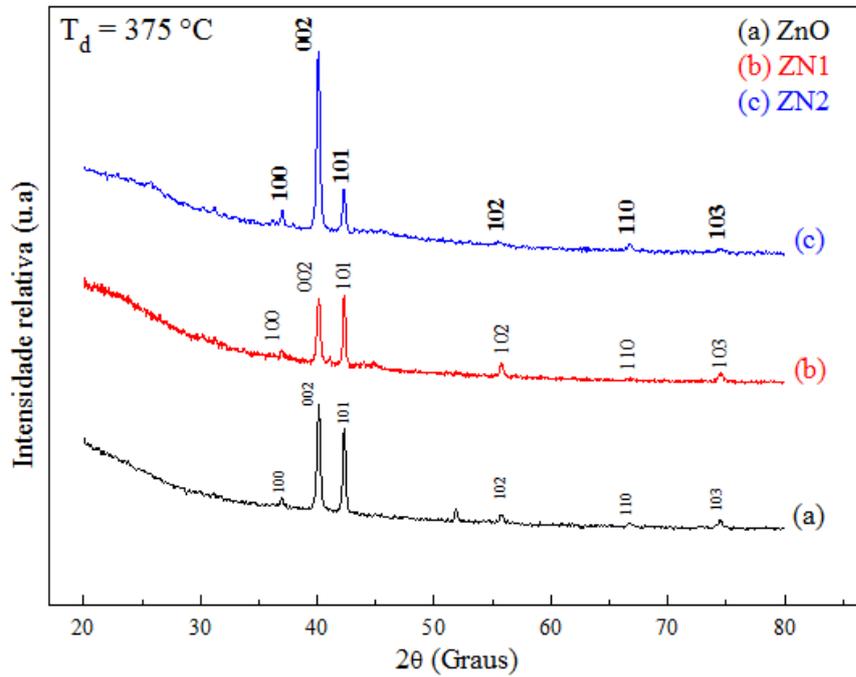


Figura 53: Difratoformas de raios X de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2, depositados na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ .

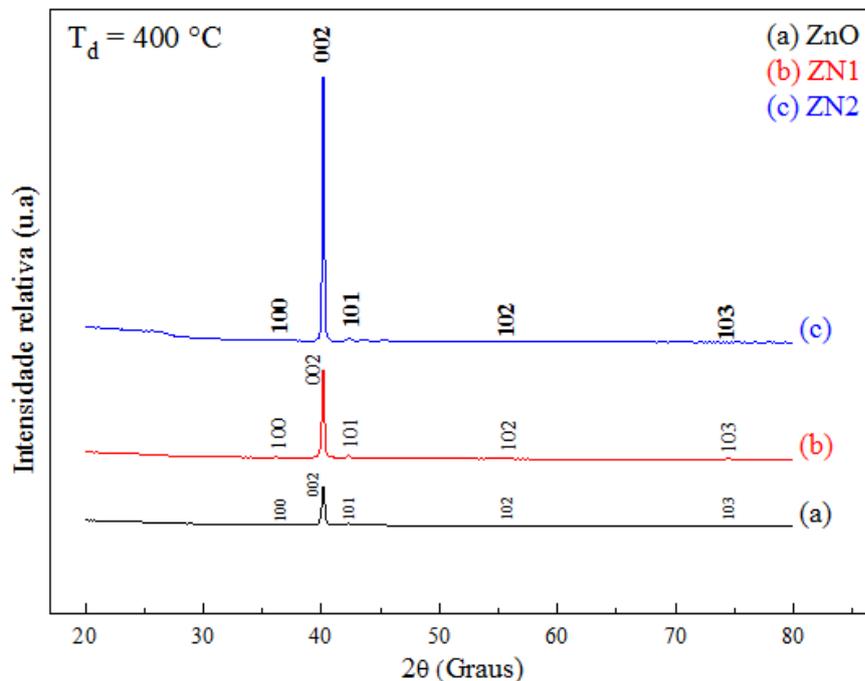


Figura 54: Difratoformas de raios X de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c) na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na figura 53 ( $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ ) no filme de ZnO intrínseco os picos (002) e (101) se apresentam com maior intensidade, outros picos característicos com menor

intensidade são observados. Já nos filmes de ZN1 e ZN2 o pico (002) sofre diminuição e posterior aumento em relação à porcentagem de dopagem, já o pico (101) apresenta só diminuição da intensidade, comprovando-se a influência da dopagem com nitrogênio nos filmes de ZnO.

Já nos difratogramas dos filmes de ZnO intrínseco e dopados com nitrogênio, na  $T_d = 400\text{ °C}$  (ver figura 54) observa-se a influência da dopagem com o aumento na intensidade do pico (002) e diminuição na largura a meia altura dos filmes.

Na figura 55 é apresentado o efeito da dopagem com nitrogênio nos filmes de ZN1 e ZN2 em relação ao pico (002) do filme de ZnO intrínseco. Como apresentado nesta figura observa-se a variação na largura do pico e leve desvio na posição ( $-0,03^\circ$ ) do pico (002) nos filmes de ZN1 e ZN2 na  $T_d = 375\text{ °C}$ .

Na  $T_d = 400\text{ °C}$  só foi observado o aumento da intensidade no pico (002) e nenhum desvio no ângulo. Nenhum outro pico característico da estrutura cristalina do ZnO foi observado, sugerindo mudanças no parâmetro  $c$  da célula unitária e no tamanho do cristalito. A substituição do oxigênio pelo nitrogênio, pode causar expansão nos parâmetros de rede do ZnO. Além disso, a intensidade no pico de difração (002) cresce consideravelmente provocando aparente incremento na cristalinidade devido à dopagem com nitrogênio.

Este comportamento de mudança na microestrutura e orientação cristalográfica também foi observado por Xia et al., (2012) e Swapna e Kumar, (2014). O detalhamento dos difratogramas de raios X para filmes de ZnO, ZN1 e ZN2 nas  $T_d = 375$  e  $400\text{ °C}$  podem ser observados nas tabelas 10 e 11.

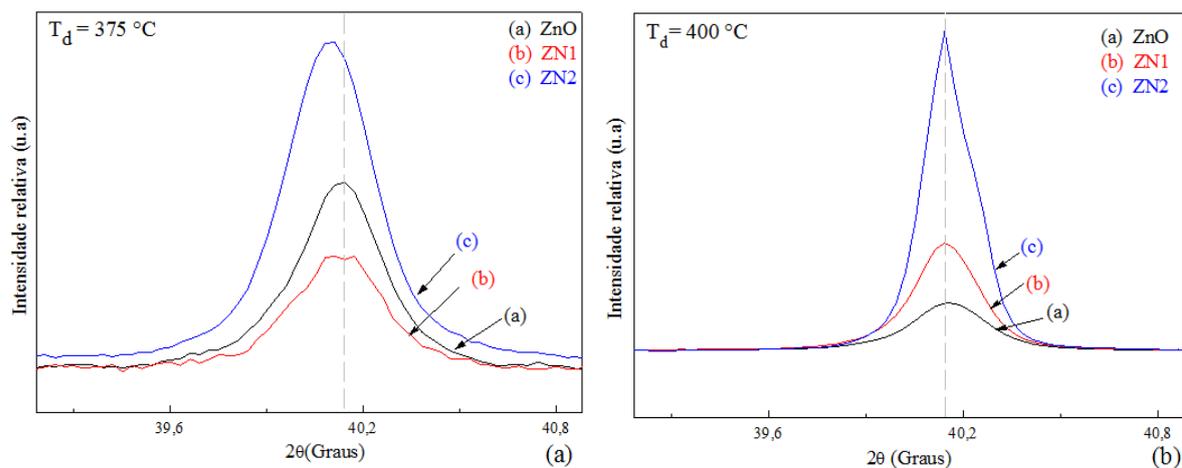


Figura 55: Difratogramas de raios X do pico (002) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c) obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400\text{ °C}$ , respectivamente.

Tabela 10: Valores do ângulo  $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco e ZN1 e ZN2 na  $T_d = 375$  °C.

ZnO			ZN1			ZN2		
$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)
36,97	8,92	2,8227	36,94	10,43	2,8252	36,99	9,39	2,8215
40,13	100	2,6089	40,12	89,32	2,6092	40,11	100	2,6102
42,29	79,30	2,4810	42,32	100	2,4798	42,29	23,58	2,4811
51,81	9,78	2,0487	55,88	14,88	1,9102	55,57	1,49	1,9201
66,77	3,25	1,6267	74,45	11,83	1,4786	66,73	3,65	1,6275
74,45	8,19	1,4796	----	----	----	74,55	2,10	1,476

Tabela 11: Valores do ângulo  $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco e ZN1 e ZN2 na  $T_d = 400$  °C.

ZnO			ZN1			ZN2		
$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir (%)	$d_{hkl}$ (Å)
36,18	1,32	2,8826	36,95	0,43	2,8247	36,23	0,22	2,8785
36,99	1,51	2,8218	40,14	100	2,6083	39,99	100	2,6083
40,15	100	2,6077	42,32	2,85	2,4793	----	----	----
42,33	5,05	2,4789	55,78	0,43	1,9133	----	----	----
51,83	1,76	2,0480	---	----	-----	----	----	----
74,51	1,03	1,4786	74,64	0,52	1,4753	----	----	----

#### 4.1.2.1 Análise do tamanho de cristalitos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2

Para os cálculos do tamanho de cristalito foi utilizado o pico de maior intensidade relativa dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2, depositados nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C. Com a utilização do software específico, foram achados os devidos valores de ângulo e tamanho de cristalito, ver tabela 12.

De acordo com o tamanho calculado do cristalito pode-se afirmar que os filmes são nanoestruturados (ver tabela 12). Em relação a dopagem quando comparados os filmes de ZN1 e ZN2 com os filmes de ZnO intrínseco observa-se igual comportamento que os filmes de ZA, diminuição e posterior crescimento do tamanho médio do cristalito em relação à porcentagem de dopagem e a temperatura de deposição. Nripasree e Deepak, (2016) relataram que filmes de ZN depositados através de spray-pirolise tiveram tamanhos médios de cristalito de 20,91 nm, já

Pathak et al., (2016) relataram tamanho médio de cristalito em filmes de ZN de 34 nm em filmes de ZN obtidos por sol-gel. Os valores do tamanho médio de cristalito deste trabalho estão acima dos valores obtidos por estes pesquisadores, mas são valores aceitáveis tendo em conta a técnica utilizada spray-pirolise e a aplicação em sensores.

Tabela 12: Tamanho de cristalito para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C respectivamente.

Filme	Temperatura de deposição (°C)	
	375	400
Tamanho médio do cristalito (nm)		
ZnO	47,57	49,56
ZN1	42,07	41,35
ZN2	44,51	47,55

Na tabela 13 podem ser observados os valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento e comprimento da ligação (u) da célula unitária.

Tabela 13: Valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento e comprimento da ligação (u) da célula unitária de filmes de ZnO, ZN1 e ZN2.

$T_d$ (°C)	Filme			a (Å)	c (Å)	V ( $m^3$ ) ( $\times 10^{-30}$ )	$\delta$ ( $m^{-2} \times 10^{15}$ )	u	$b_1$ (Å)
	ZnO	ZN1	ZN2						
375	X			3,2564	5,217	47,919	44,19	0,3798	1,9819
		x		3,2544	5,218	47,864	56,64	0,3796	1,9811
			x	3,2563	5,220	47,939	82,28	0,3796	1,9821
400	X			3,2534	5,215	47,807	40,72	0,3797	1,9803
		x		3,2540	5,216	47,834	58,23	0,3796	1,9807
			x	3,1627	5,235	45,264	44,22	0,3713	1,9444

Como apresentado na tabela 13 os parâmetros calculados de rede a, c e v dos filmes de ZN1 e ZN2 são levemente maiores do que os valores dos filmes de ZnO intrínseco (ver anexo 3). Como explicado em parágrafos anteriores, são muitos fatores que podem levar a estes resultados, em especial a incorporação do dopante

na rede do ZnO devido a substituição do oxigênio ( $r_O = 0,60 \text{ \AA}$ ) pelo nitrogênio ( $r_N = 0,65 \text{ \AA}$ ) (Xia, et al., 2012). Os valores de  $u$ ,  $b_1$ , e densidade de deslocamento apresentados na tabela 13 corroboram a influência da dopagem com nitrogênio nos filmes de ZnO.

#### 4.1.3 Caracterização estrutural de filmes de ZNA

Difratogramas de raios X para filmes de ZnO co-dopados com nitrogênio (2 %at.) e alumínio (0,3; 0,5 e 0,7 %at.) (ZNA), depositados nas temperaturas de 375 e 400 °C, são apresentados nas figuras 55 e 56. Estes filmes foram identificados como apresentado na tabela 14. A escolha do 2 %at. de porcentagem com nitrogênio foi baseado na pesquisa realizada por Guzzo, (2014) quem relatou ter obtido melhores resultados de densidade de portadores e mobilidade em filmes de ZNA (2 %at. de N e 0,5 %at. de Al).

Tabela 14: Identificação dos filmes de ZnO co-dopados com nitrogênio e alumínio nas temperaturas de deposição de 375 e 400 °C.

Filme	Porcentagem de dopagem Al (%at)	Porcentagem de dopagem N (%at)
ZNA.3	0,3	2
ZNA.5	0,5	2
ZNA.7	0,7	2

Nas figuras 56 e 57 podem ser observadas as reflexões de Bragg correspondentes as os picos (100), (002), (101), (102) e (103) direções da estrutura cristalográfica hexagonal do ZnO. O forte crescimento preferencial dos filmes ao longo do eixo-c (002) o qual é perpendicular à superfície do substrato foi observado nos difratogramas. Foi encontrado que os filmes de ZNA são policristalinos e possuem estrutura hexagonal da wurtzita com orientação preferencial (002), indicando uma alta orientação ao longo do eixo c. Os resultados obtidos concordam com o padrão de arquivos JCPDS#01-075-1526, ver anexo 4. Isto demonstra que os co-dopantes foram inseridos na rede do ZnO.

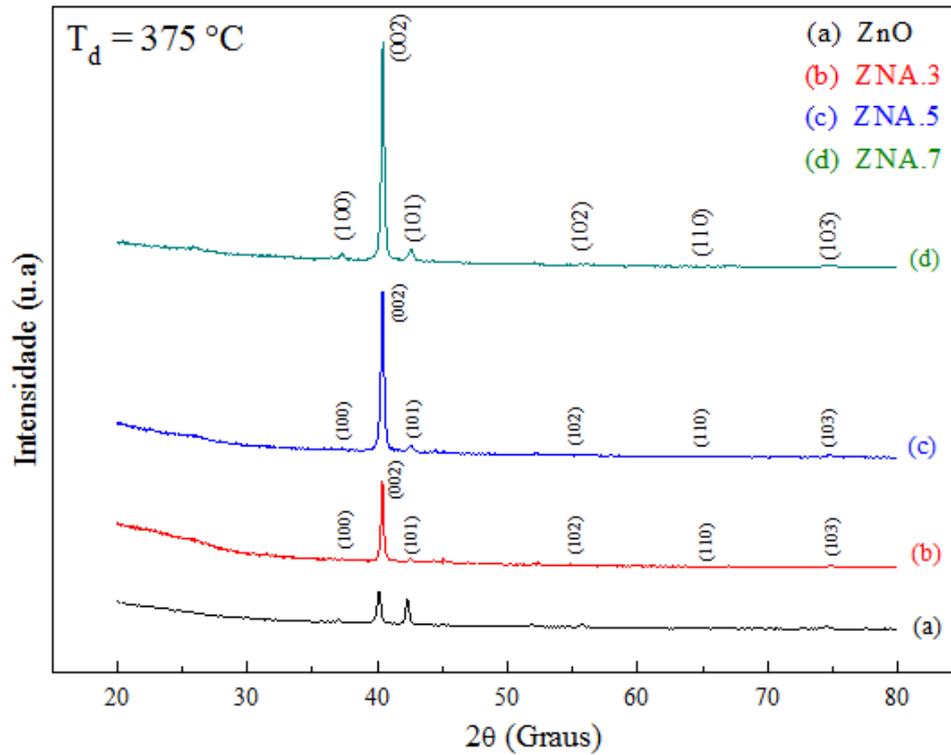


Figura 56: Difratoigramas de raios X de filmes de ZnO intrínsecos (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ .

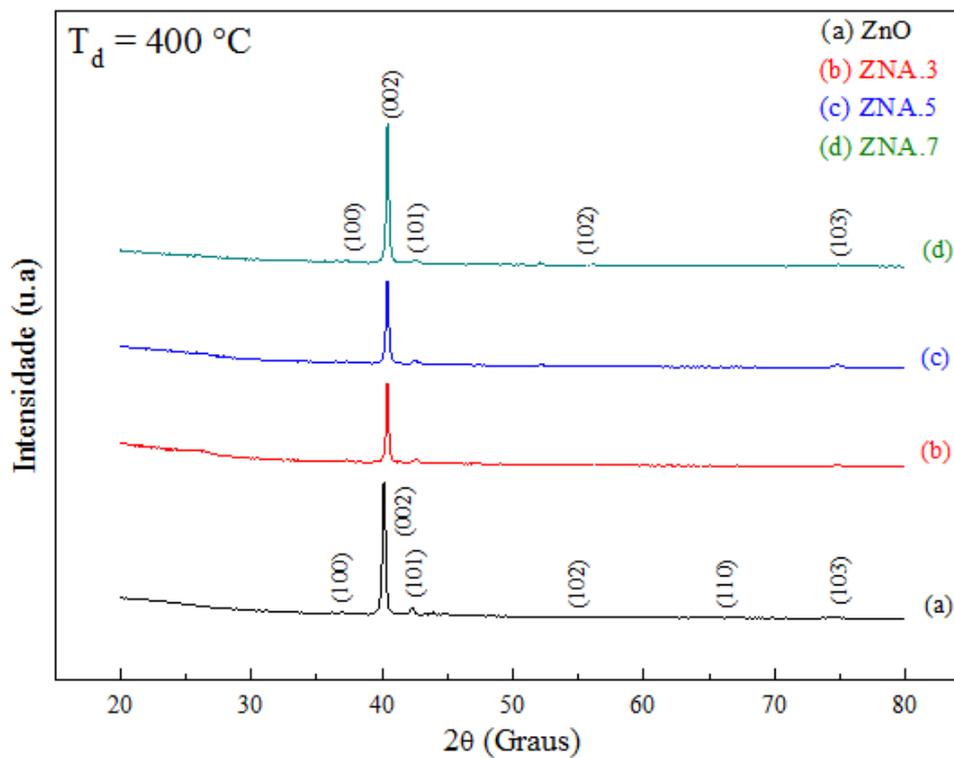


Figura 57: Difratoigramas de raios X de filmes de ZnO intrínsecos (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Com o objetivo de determinar os efeitos da introdução dos co-dopantes na estrutura do ZnO, a intensidade do pico de difração (002) foi observada nas temperaturas de deposição de 375 e 400 °C, respectivamente (ver figura 58).

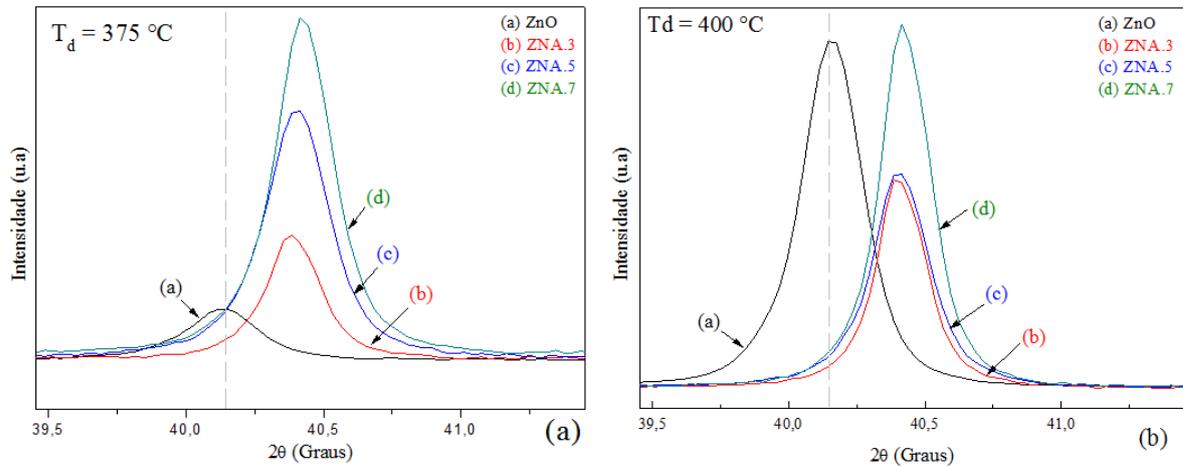


Figura 58: Difratomogramas de raios X do pico (002) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) obtidos nas  $T_d = 375$  (a) e 400 °C (b), respectivamente.

Com base nas curvas da figura 58, todos os filmes de ZNA apresentaram desvio maior em relação ao ângulo do pico (002) quando comparados com os filmes de ZnO intrínseco. Todos os filmes de ZNA depositados nas  $T_d = 375$  e 400 °C desta pesquisa apresentaram desvio médio de (+0,26°) observando-se um incremento apreciável no desvio do ângulo em relação aos filmes de ZnO dopados só com nitrogênio. Nesta mesma figura ( $T_d = 400$  °C) podemos observar a diminuição da largura à meia altura dos filmes co-dopados, tendo como resultado melhoria na cristalinidade com o aumento da temperatura de deposição, Este mesmo comportamento foi observado por Lung et al., (2017) em filmes de ZnO dopados com gálio e co-dopados com Al.

Segundo Shukla e colaboradores (2006) o plano (002) no ZnO é termodinamicamente mais favorável já que oferece a menor energia superficial. Para Pathak et al., (2016) a dopagem com nitrogênio melhora a estequiometria e qualidade cristalina dos filmes. Quando co-dopados os filmes com Al apresentam natureza policristalina podendo ser atribuída ao desequilíbrio entre as concentrações de Al e N.

Com base na análise das curvas das figuras 56, 57 e 58 pode se concluir que a co-dopagem com nitrogênio e alumínio tem forte influência nas características estruturais dos filmes de ZnO. O detalhamento dos difratogramas de raios X para filmes de ZNA nas  $T_d = 375$  e 400 °C podem ser observados nas tabelas 15 e 16.

Tabela 15: Valores do ângulo  $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 na  $T_d = 375$  °C.

ZNA1			ZNA3			ZNA5		
$2\theta$	Ir(%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir(%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir(%)	$d_{hkl}$ (Å)
37,26	14,36	2,8018	37,26	15,90	2,8016	37,31	14,26	2,7996
40,38	100	2,5915	40,41	100	2,5915	40,41	100	2,5915
42,55	14,31	2,4690	42,54	9,7	2,4673	42,65	10,06	2,4640
56,16	7,29	1,9025	56,07	4,4	1,9044	56,03	4,08	1,9025
----	----	----	----	----	----	67,00	3,50	1,6219
74,75	6,49	1,4724	74,76	3,7	1,4744	74,77	3,77	1,4570

Tabela 16: Valores do ângulo  $2\theta$ , porcentagem de intensidade relativa (Ir) e seu plano correspondente para filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 na  $T_d = 400$  °C.

ZNA2			ZNA4			ZNA6		
$2\theta$	Ir(%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir(%)	$d_{hkl}$ (Å)	$2\theta$	Ir(%)	$d_{hkl}$ (Å)
37,26	10,91	2,8018	37,27	37,41	2,7909	36,48	6,57	2,8598
40,38	100	2,5933	40,39	40,41	2,5915	40,41	100	2,5915
42,57	8,97	2,4657	42,55	42,54	2,4673	42,65	6,84	2,4613
56,07	5,92	1,9044	56,01	56,01	1,9063	56,04	3,41	1,9053
74,79	5,49	1,4739	74,75	74,76	1,4744	74,90	3,27	1,4709

#### 4.1.3.1 Análise do tamanho de cristalitos filmes de ZNA

Para os cálculos do tamanho de cristalito foi utilizado o pico de maior intensidade relativa dos filmes de ZnO intrínseco e de ZNA, depositados nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C. O cálculo do tamanho do cristalito foi feito com o uso de software específico identificando o pico de maior intensidade nos filmes de ZnO, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 determinando a largura a meia altura ( $B_{hkl}$ ), observados os devidos valores de ângulo e tamanho de cristalito, ver tabela 17.

De acordo com tabela 17, devido ao tamanho médio calculado do cristalito pode se afirmar que os filmes continuam sendo nano-estruturados, como nos filmes (ZA e ZN) observa-se a diminuição e posterior crescimento do cristalito em relação a porcentagem de co-dopagem para as duas  $T_d$ . O tamanho do cristalito é dependente do número de centros de nucleação induzidos pelo dopante e sobrea tensão produto

do distúrbio devido a diferença nos raios atômicos dos co-dopantes e o zinco.

Tabela 17: Tamanho de cristalito para filmes de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Filme	Tamanho médio do cristalito (nm)	
	Temperatura de deposição (°C)	
	375	400
ZNA.3	47,56	55,54
ZNA.5	34,73	38,69
ZNA.7	37,97	42,75

Os valores médios calculados de tamanho de cristalitos (Tabela 17) obtidos neste trabalho nas  $T_d = 375$  e  $400$ °C, respectivamente para filmes de ZNA.5 e ZNA.7 estão abaixo dos valores médios (47,32 nm) encontrados por Pathak e colaboradores (2016) em filmes de ZnO:N:Al obtidos na técnica de sputtering. Já Guzzo, (2014) reportou que a média dos tamanhos dos cristalitos foi de 80,6 nm. O menor valor do tamanho de cristalito encontrado foi de 34,73 nm para os filmes identificados como ZNA.5 na  $T_d = 375$  °C, este tamanho de cristalito segundo Sahay e Nath, (2008) é muito favorável para os sensores já que permite uma maior adsorção de oxigênio conseguindo assim uma melhoria na resposta do filme como sensor de gás.

Na tabela 18 podem ser observados os valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento (u) e comprimento da ligação ( $b_1$ ) da célula unitária.

Como apresentado na tabela 18 os parâmetros calculados de rede a, c e v são consideradamente maiores do que o volume do ZnO (ver anexo 4), a exceção dos filmes de ZNA.3 os quais apresentaram valores menores. Foi observado o aumento no parâmetro a e redução do parâmetro c.

Devido à co-dopagem com nitrogênio e alumínio se tem um aumento considerável no volume da célula. Como explicado em parágrafos anteriores, são muitos fatores que podem levar a estes resultados, em especial a incorporação dos co-dopantes na rede do ZnO (Xia et al., 2012), com base nestes resultados calculados pode ser corroborada a influência da co-dopagem com nitrogênio e alumínio nos filmes de ZnO.

Tabela 18: Valores de densidade de deslocamento ( $\delta$ ), parâmetros de rede (a e c), volume ( $m^3$ ), parâmetro de relaxamento e comprimento da ligação (u) da célula unitária de filmes de ZNA depositados na  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Td (°C)	Filme			a (Å)	c (Å)	V ( $m^3$ ) ( $\times 10^{-30}$ )	$\delta$ ( $m^{-2} \times 10^{15}$ )	u	$b_1$ (Å)
	ZNA.3	ZNA.5	ZNA.7						
375	x			3,2418	5,1866	47,2060	44,20	0,3802	1,9720
		x		3,4553	5,1829	53,5910	82,88	0,3981	2,0636
			x	3,4553	5,1829	53,5910	69,33	0,3981	2,0636
400	x			3,4578	5,1866	53,7050	32,42	0,3981	2,0650
		x		3,4553	5,1829	53,5910	66,80	0,3981	2,0536
			x	3,4553	5,1830	53,5910	54,71	0,3981	2,0636

Foi comprovado o efeito dos co-dopantes (Al:N) nos filmes de ZnO com a diminuição e posterior crescimento do tamanho médio calculado do cristalito, isto devido que o tamanho médio do cristalito não varia sistematicamente com a concentração de dopante, já que é observado um decréscimo (substituição de  $Zn^{+2}$  por  $Al^{+3}$ ) e posterior aumento no tamanho do cristalito (maior quantidade de dopante maior desordem na rede do ZnO, como foi observado por Sanchez, (2014) e explicado por Sahay e colaboradores (2008).

## 4.2 Caracterização morfológica

Na caracterização morfológica foi empregada a técnica de Microscopia de Varredura a Laser (Confocal) em filmes de ZnO intrínseco, ZA, ZN e ZNA, sendo investigada sua dependência com  $T_d$  e dopagem da solução precursora.

### 4.2.1 Efeito da temperatura de deposição e porcentagem de dopagem na morfologia dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2

Na figura 58 podem ser observadas micrografias da morfologia de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Como mostrado na figura 59 os filmes de ZnO intrínsecos (a1 e a2) se apresentaram uniformes e com boa aparência superficial. Já nos filmes de ZA1 (b1 e b2) e ZA2 (c1 e c2), foram caracterizados por manchas brancas e aglomerados (sais não dissolvidos totalmente), mas com maior presença destes aglomerados e manchas nos filmes dopados com 2 %at. de Al.

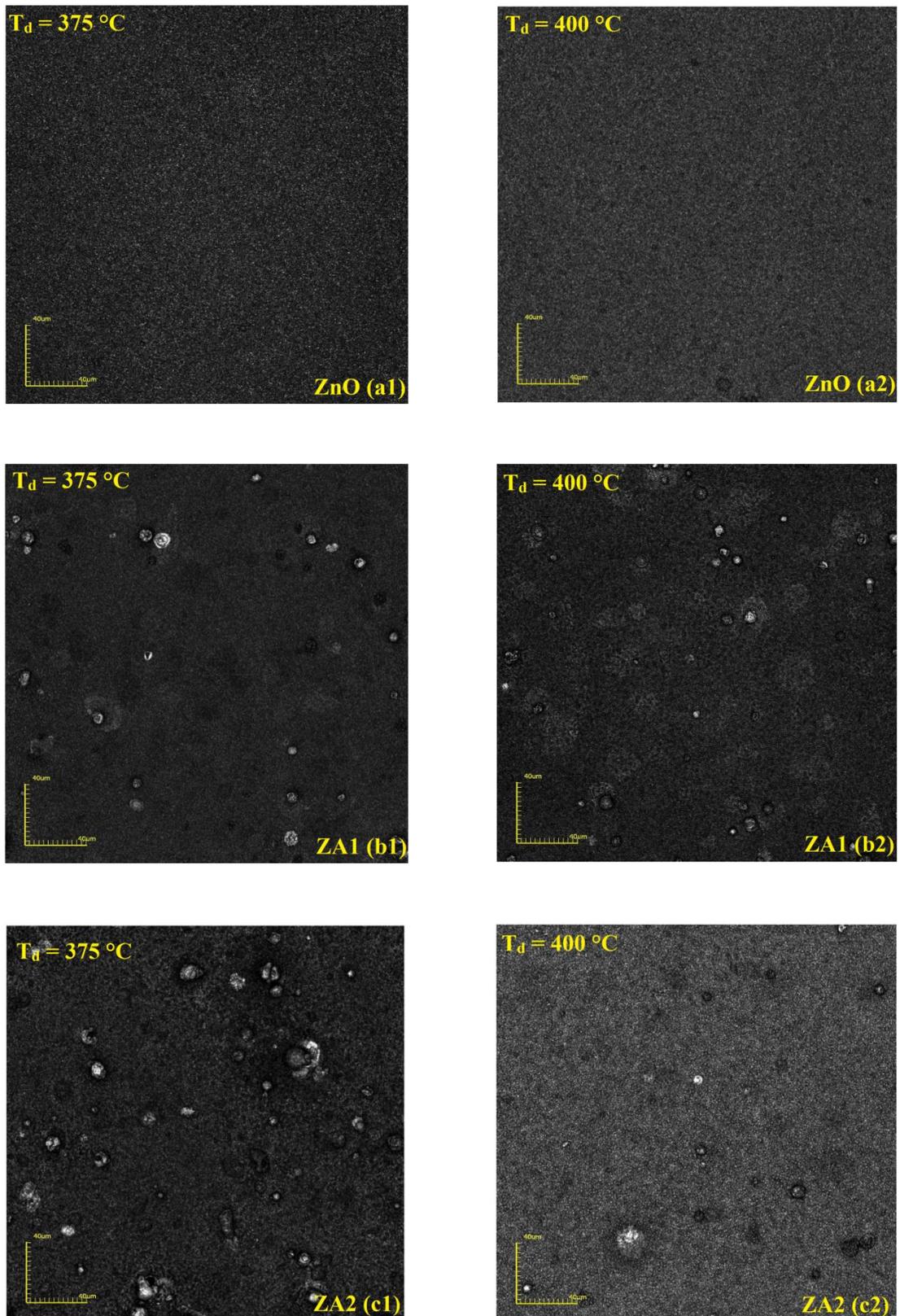


Figura 59 Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZA1 (b1 e b2) e ZA2 (c1 e c2) obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Já em relação a aumento da  $T_d$  observa-se nos filmes de ZA diminuição das manchas e aglomerados brancos, comportamento o qual já foi observado por

Sanchez, (2014). As micrografias mostram filmes sem trincas, uniformes e com excelente aderência ao substrato tanto nos filmes intrínsecos como nos dopados. Com o objetivo de mostrar o efeito do dopante e da  $T_d$  a figura 60 apresenta micrografias de filmes de ZnO intrínsecos, ZA1 e ZA2, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

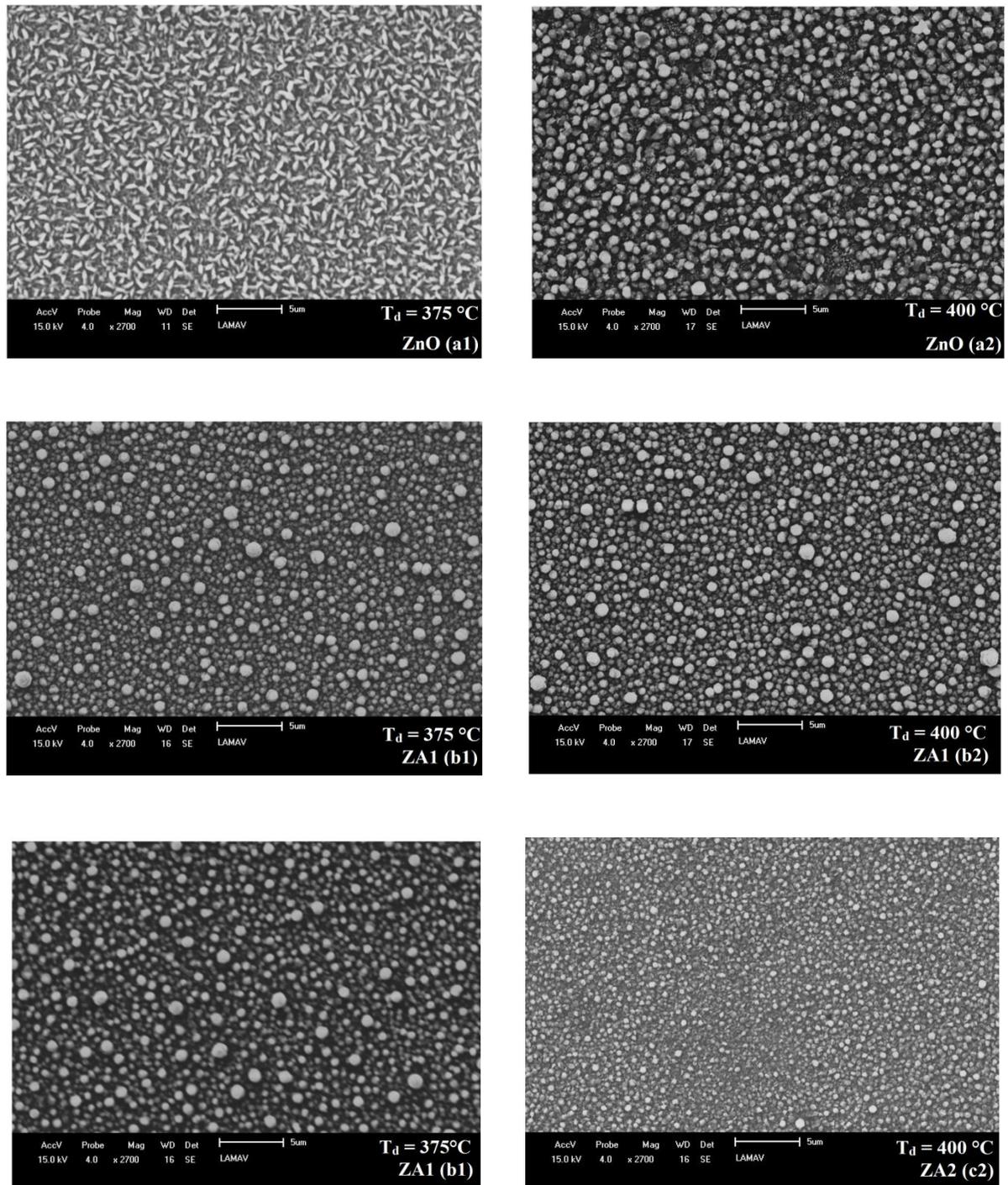


Figura 60: Micrografias obtidas por MEV, com aumento de x2700 de filmes de ZnO intrínseco (a1 e a2), ZA1 (b1 e b2) e ZA2 (c1 e c2) obtidas nas  $T_d = 375$  e  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Em relação à temperatura de deposição observa-se, nos filmes de ZnO intrínsecos ( $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ ) estruturas alongadas com forma de “grão de arroz”, conforme morfologia observada por Enigochitra et al., (2016), com comprimento calculado médio de 730,50 nm. Se incrementada a  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  a forma do grão muda para um grão com tendência a uma forma circular.

Já nos filmes de ZA1 e ZA2 em relação a concentração de dopagem observa-se a mudança da forma de grão de “arroz” para filmes com grão totalmente arredondados na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ . Se incrementada a dopagem e  $T_d$ , os filmes de ZA2 se tornam mais “suaves ou lisos” com partículas mais homogêneas, mas com incremento do tamanho médio calculado, indicando que o processo de cristalização (crescimento de grão) acontece.

Pode-se concluir com base nas micrografias das figuras 59 e 60 que filmes de ZnO quando dopados com Al (1 e 2 %at.) tem a sua estrutura morfológica afetada pela a porcentagem de dopante e temperatura de deposição, situação que é favorável para a aplicação dos filmes como sensor de gás.

#### 4.2.1.1 Efeito da temperatura de deposição na espessura dos filmes de ZA

Com o objetivo de conhecer o efeito da  $T_d$  na espessura dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 foram realizadas medições da seção transversal destes filmes com a utilização do microscópio confocal.

Na figura 61 é apresentada a micrografia da seção transversal de filmes de ZA1 depositado na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ . Já na tabela 19 são apresentados os valores médios calculados e coeficiente de variação (CV) da espessura dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos na  $T_d = 375$  e  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com o objetivo de diminuir o erro nas medições foram realizadas medidas em pontos diferentes, conseguindo assim estimar a média de cada espessura.

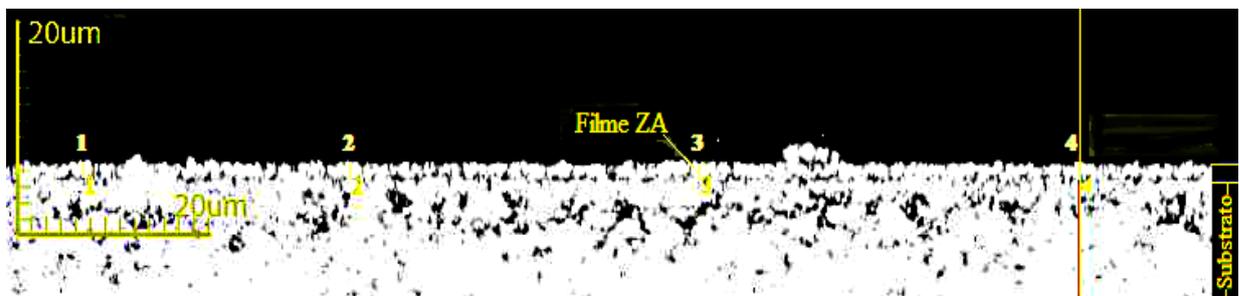


Figura 61: Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal de filmes de ZA1 com aumento de x2150 obtidos na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 19: Espessura média e coeficiente de variação (CV) calculada de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 em função da temperatura do substrato.

Temperatura do substrato (°C)	Espessura dos filmes ( $\mu\text{m}$ )					
	ZnO		ZA1		ZA2	
	Média	CV(%)	Média	CV(%)	Média	CV
375	$1,98 \pm 0,18$	9,52	$1,68 \pm 0,16$	9,55	$2,33 \pm 0,10$	4,28
400	$1,73 \pm 0,15$	9,14	$1,13 \pm 0,10$	9,08	$1,76 \pm 0,22$	13,03

A espessura média calculada dos filmes de ZnO, ZA1 e ZA2 apresentados na tabela 19 mostram a diminuição da espessura dos filmes quando incrementada a temperatura. Este é o comportamento esperado nos filmes ao se considerar as características da técnica de spray-pirólise. Se relacionada à dependência dos filmes com a porcentagem de dopagem observa-se a diminuição e posterior aumento da espessura com o aumento da porcentagem de dopagem, como já relatado, isso ocorre como consequência da diferença de raio atômico do Zn e Al. Na figura 62 podem ser observadas as curvas da variação da espessura dos filmes de ZnO intrínseco ZA1 e ZA2.

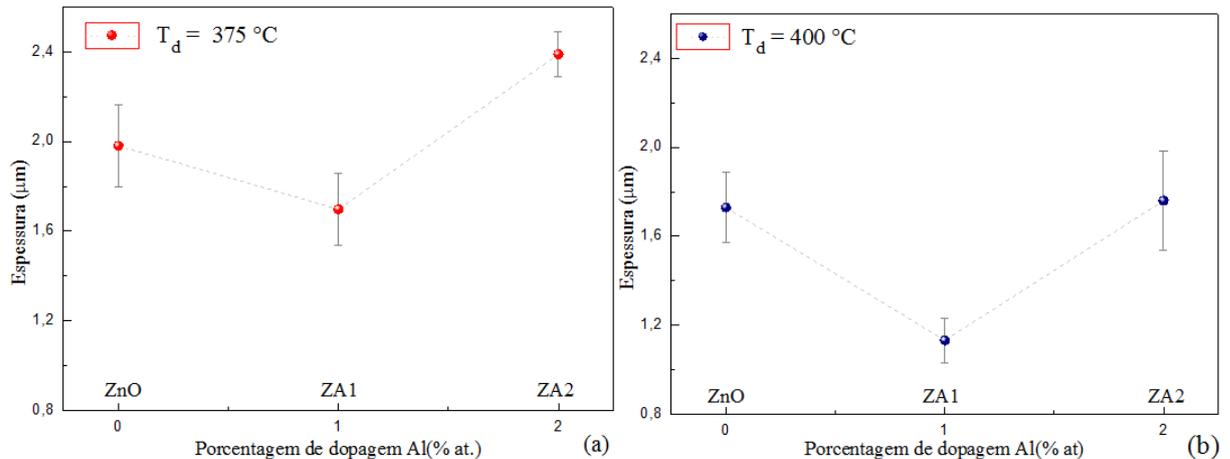


Figura 62: Gráfico das espessuras médias calculadas em função da concentração do dopante Al, em filmes de ZA1 e ZA2, obtidos na  $T_d = 375$  (a) e  $400^\circ\text{C}$  (b), respectivamente.

#### 4.2.2 Efeito da temperatura de deposição e porcentagem de dopagem na morfologia dos filmes de ZN1 e ZN2

Na figura 63 podem ser observadas micrografias da morfologia de filmes de ZN1 e ZN2 nas  $T_d = 375$  e  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente. As micrografias mostram filmes sem trincas, uniformes e com excelente aderência ao substrato. Ao contrário dos

filmes dopados com alumínio (figura 59) não foram observados aglomerados de sais não dissolvidos.

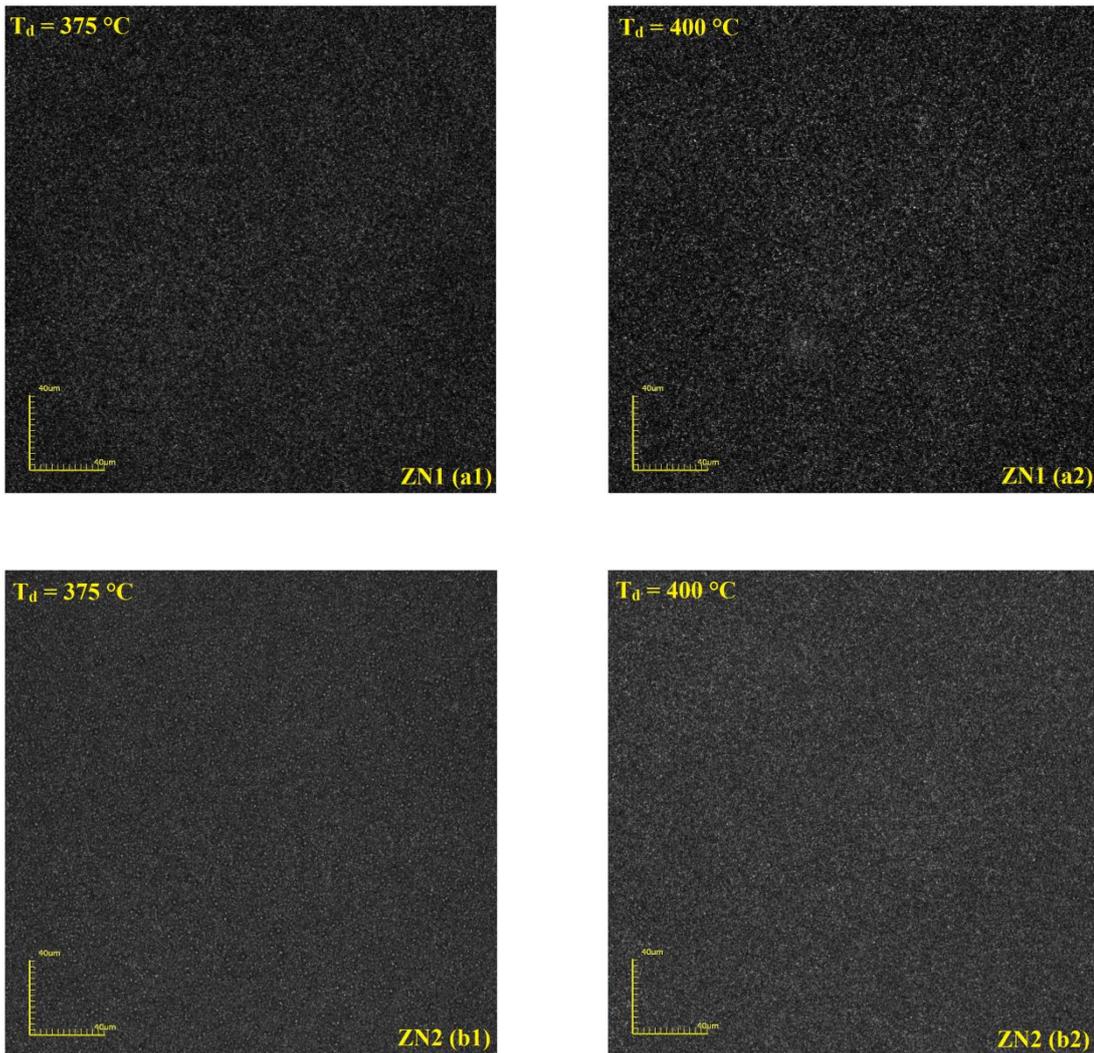


Figura 63: Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de  $\times 1075$  para filmes de ZN1 (a1-a2) e ZN2 (b1-b2) obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Quando comparados morfologicamente os filmes de ZN com os filmes de ZnO, figura 59 (a1 e a2), não se observa uma diferença significativa em relação a dopagem e a temperatura de deposição. Constata-se uma vez mais que as  $T_d = 375$  e  $400$  °C são adequadas para a deposição de filmes com a qualidade requerida para aplicação em sensores de gás.

Na figura 64 podem ser observadas micrografias de filmes de ZN1 e ZN2 obtidas por MEV, nas temperaturas de deposição de  $375$  e  $400$  °C. Na figura 64 (a1 e a2) podem ser observados os efeitos da dopagem com nitrogênio e temperatura de deposição, já que os filmes de ZN1 e ZN2 apresentam partículas com forma irregular, diferente da forma apresentada nos filmes de ZnO intrínsecos (figura 59

(a1 e a2)). Este comportamento também foi observado por Lu et al., (2016). Se incrementada a  $T_d$  não é observada variação da forma do grão nos filmes ZN1 e ZN2. No entanto, foram observados filmes mais densos, porém sem mudar sua forma irregular alongada.

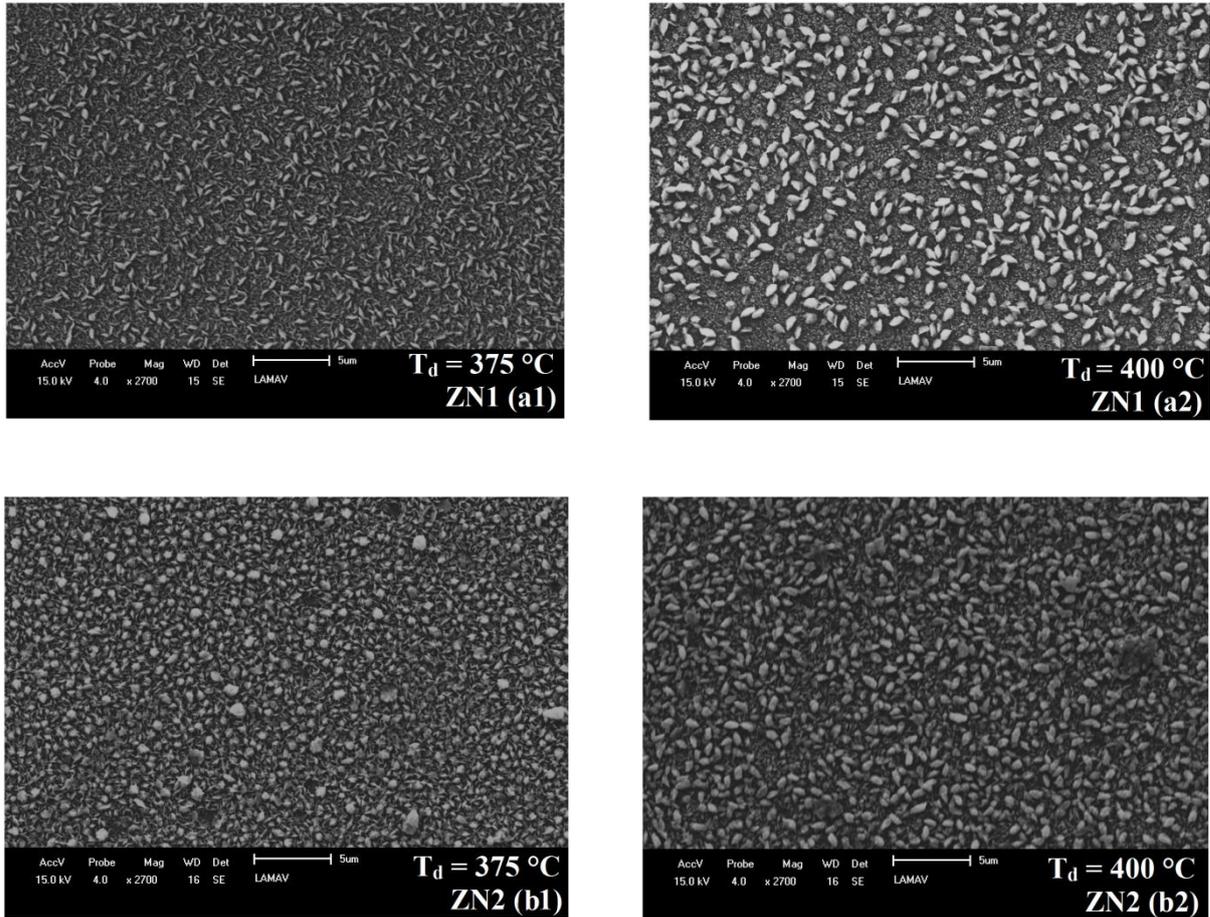


Figura 64: Micrografias obtidas por MEV, com aumento de x2700 de filmes de ZN1 (a1 e a2), ZN2 (b1 e b2) obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C respectivamente.

#### 4.2.2.1 Efeito da temperatura de deposição na espessura dos filmes de ZN

Com o objetivo de conhecer o efeito da  $T_d$  na espessura dos filmes de ZN1 e ZN2 foram realizadas medições da seção transversal destes filmes com a utilização do microscópio confocal. Na figura 65 é apresentada a micrografia da seção transversal do filme ZN2 depositado na temperatura de  $375$  °C.

Na tabela 20 são apresentados os valores médios calculados e coeficiente de variação (CV) da espessura dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na  $T_d = 375$  e  $400$  °C. Com o objetivo de diminuir a imprecisão na obtenção da espessura foram realizadas 5 medidas em pontos diferentes, conseguindo assim estimar o erro da espessura de cada filme.

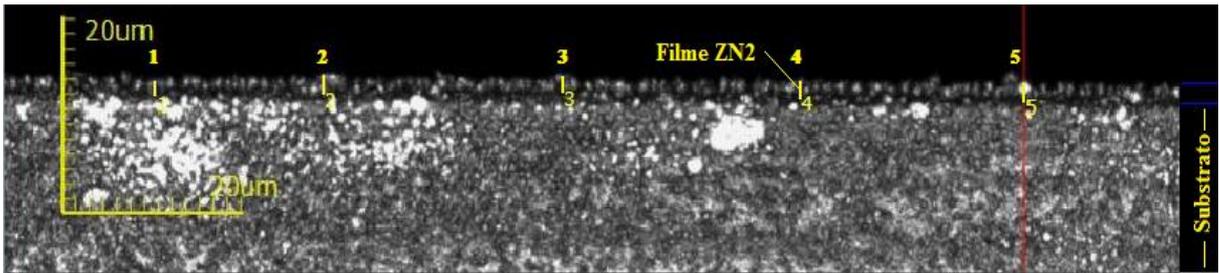


Figura 65: Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal de filme ZN2 com aumento de x2150 depositado na  $T_d = 375$  °C.

Tabela 20: Espessura média calculada e coeficiente de variação (CV) para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 em função da temperatura do substrato.

Temperatura do substrato (°C)	Espessura dos filmes ( $\mu\text{m}$ )					
	ZnO		ZN1		ZN2	
	Média	CV (%)	Média	CV (%)	Média	CV (%)
375	$1,98 \pm 0,18$	9,52	$1,13 \pm 0,10$	9,08	$2,04 \pm 0,18$	9,24
400	$1,73 \pm 0,15$	9,14	$1,04 \pm 0,15$	15,28	$1,79 \pm 0,12$	6,70

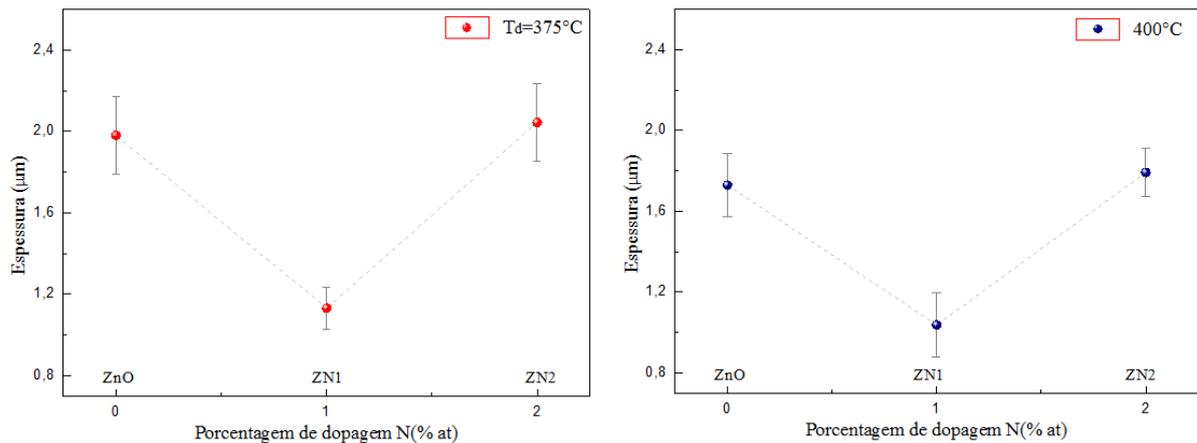


Figura 66: Gráfico das espessuras médias calculadas em função da concentração do dopante em filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Como apresentado na tabela 20 e na figura 66, observa-se a influência da temperatura de deposição nos filmes de ZN. Devido ao incremento na temperatura de deposição, uma menor quantidade de material atingirá o substrato devido a maior evaporação do solvente e ao aumento da dessorção de espécies da superfície de crescimento do filme.

#### 4.2.3 Efeito da temperatura de deposição e porcentagem de dopagem na morfologia dos filmes co-dopados de ZNA.

A figura 67 apresenta micrografias de filmes de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 com

aumento de x1075, obtidas por microscopia confocal e  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente

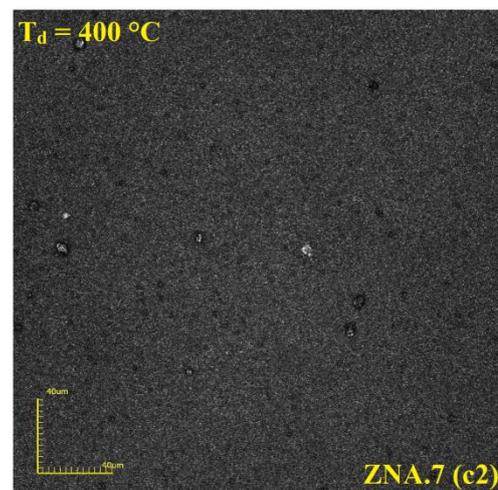
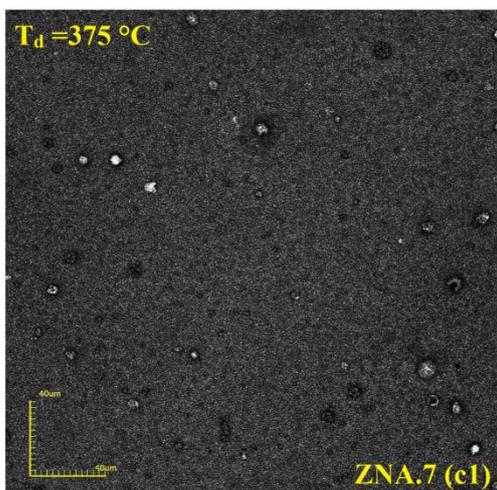
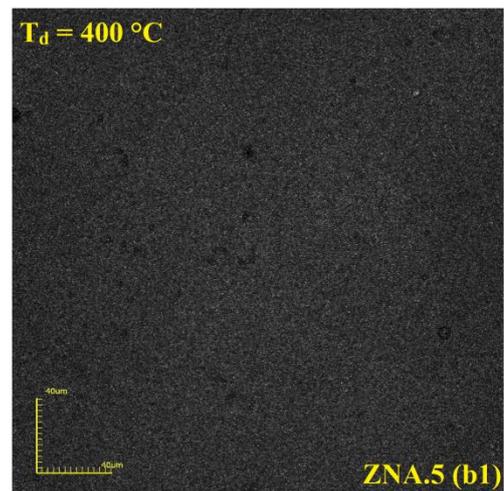
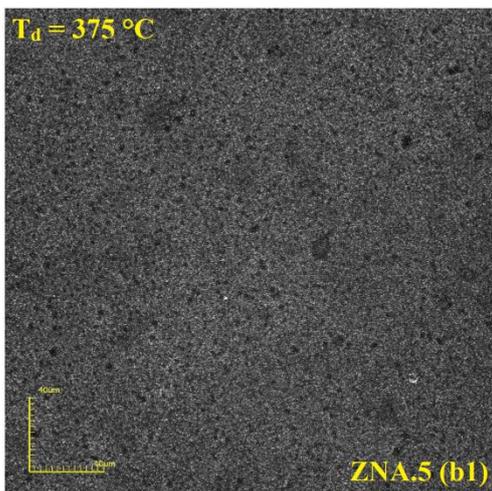
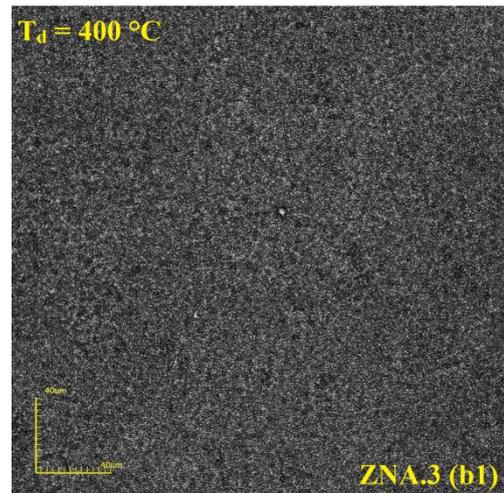
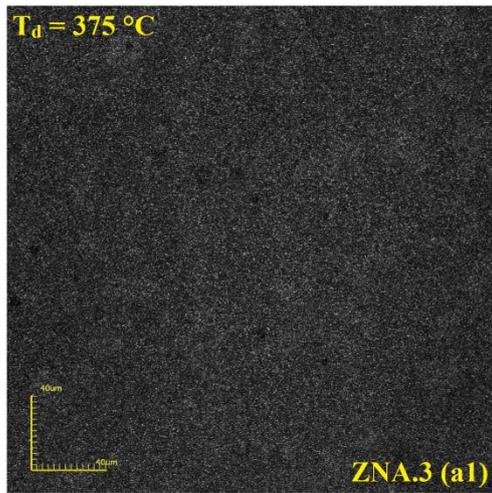


Figura 67: Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de x1075 para filmes de ZNA.3 (a1 e a2), ZNA.5 (b1 e b2) e ZNA.7 (c1 e c2) obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Como observado na figura 67, as micrografias mostram filmes lisos, uniformes e sem trincas e com aderência ao substrato. Observa-se uma maior concentração de sais no filme com maior porcentagem de dopagem (ZNA.7) em relação aos filmes ZNA.3 e ZNA.5 depositados na  $T_d = 375$  °C. Com o aumento da  $T_d$  (400 °C) foi observado à diminuição dos sais e filmes mais densos.

Na figura 68 podem ser observadas micrografias de filmes de ZNA.3; ZNA.5 e ZNA.7 obtidas por MEV nas temperaturas de deposição de 375 e 400°C, respectivamente.

Nestas micrografias pode ser observado o efeito da co-dopagem e  $T_d$  quando comparados estes filmes com os filmes da figura 60 e 64, já que a forma do grão muda para formas quase circulares com o incremento da dopagem, Na  $T_d = 375$ °C podem ser observadas o início de alguns pontos com coalescência de alguns grãos, por isso do aumento do tamanho do grão.

Nas micrografias apresentadas na figura 68 (a2, b2 e c2) pode ser observado o efeito da temperatura de deposição nos filmes de ZNA. Pois como mostrado na figura 68(a2) os filmes apresentam grãos com forma arredondada, já na figura 68(b2) se tem a coalescência dos grãos observando-se grãos sem forma definida ou aglomerados. Para a figura 68(c2) pode-se observar grãos maiores com forma circular e alguns pontos escuros que aparentemente correspondem a espaços vazios.

Pode-se concluir com resultados até aqui obtidos que temperaturas entre 375 e 400 °C, com pressão de gás de arrastre de 1,0 Kgf/cm<sup>2</sup>, são as temperaturas de deposição adequadas para se obter filmes com excelente aspecto superficial, boa aderência e uniformidade.

Foi observado o efeito que tem a amplitude da variação da  $T_d$  (25 °C) e da porcentagem de dopagem (0,2 %at.) na morfologia dos filmes de ZNA, pois a morfologia e a densidade dos filmes foram fortemente afetadas.

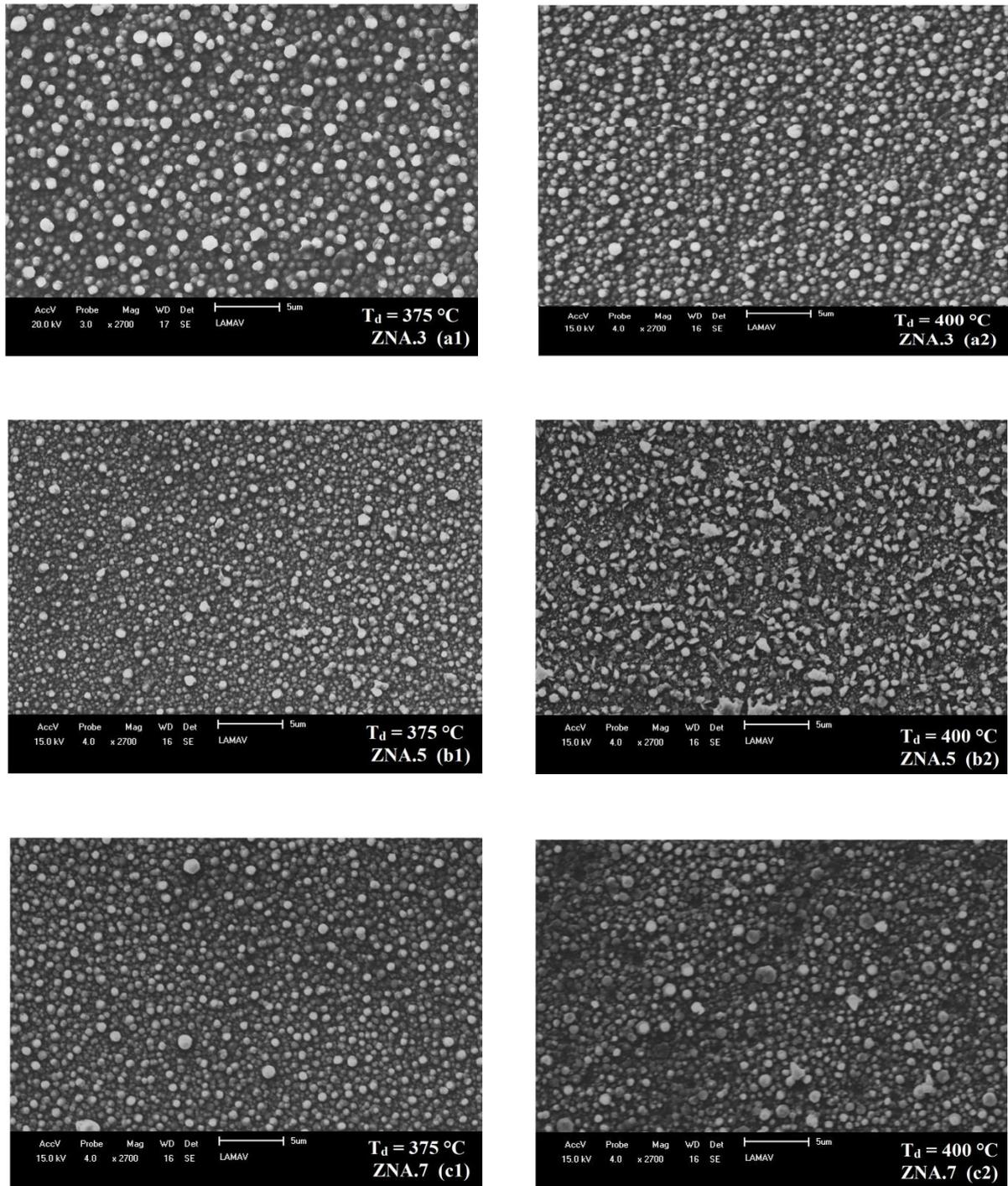


Figura 68: Micrografias obtidas por MEV com aumento de x2700 para filmes de ZNA.3 (a1 e a2), ZNA.5 (b1 e b2) e ZNA.7 (c1 e c2) obtidos nas  $T_d = 375$  e  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , respectivamente.

#### 4.2.3.1 Efeito da temperatura de deposição na espessura dos filmes de ZNA

Na figura 69 é apresentada a micrografia da seção transversal de filme de ZnO co-dopado com nitrogênio e alumínio (ZNA) na temperatura de deposição de  $400\text{ }^\circ\text{C}$ , obtida com microscópio confocal.

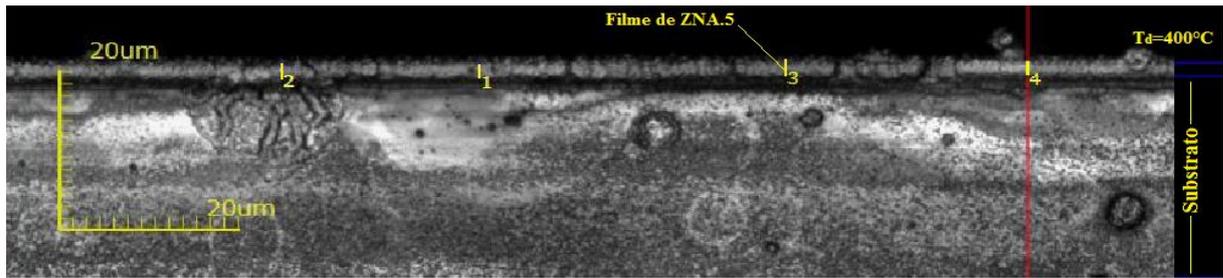


Figura 69: Micrografia obtida por microscopia confocal da seção transversal com aumento de x2150 de filme de ZNA.5 obtido na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na tabela 21 são apresentados os valores médios calculados da espessura dos filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 obtidos nas temperaturas de deposição de 375 e 400  $^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Com o objetivo de diminuir a imprecisão na obtenção da espessura foram realizadas 5 medidas em pontos diferentes, conseguindo assim estimar o erro da espessura de cada filme.

Tabela 21: Espessura média calculada de filmes de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 em função da temperatura de deposição.

Temperatura do substrato ( $^\circ\text{C}$ )	Espessura dos filmes ( $\mu\text{m}$ )					
	Filmes de ZNA					
	ZNA.3		ZNA.5		ZNA.7	
	Média	CV	Média	CV	Média	CV
375	$1,67 \pm 0,31$	18,87	$1,78 \pm 0,10$	5,87	$1,82 \pm 0,16$	8,89
400	$1,11 \pm 0,18$	16,85	$1,13 \pm 0,17$	15,71	$1,28 \pm 0,24$	18,85

Com os resultados obtidos para a espessura média de cada filme apresentados na tabela 21 e a figura 71 pode ser observada a influência da porcentagem de dopagem e temperatura de deposição nos filmes de ZNA, (com comportamento similar ao já apresentado para os filmes ZA e ZN). Com o incremento da porcentagem de dopagem observa-se diminuição da espessura para os filmes de ZNA.3, em relação aos filmes de ZnO, e posterior aumento da espessura em relação ao aumento de porcentagem de dopagem. Devido ao incremento na temperatura de deposição os filmes apresentaram diminuição da espessura.

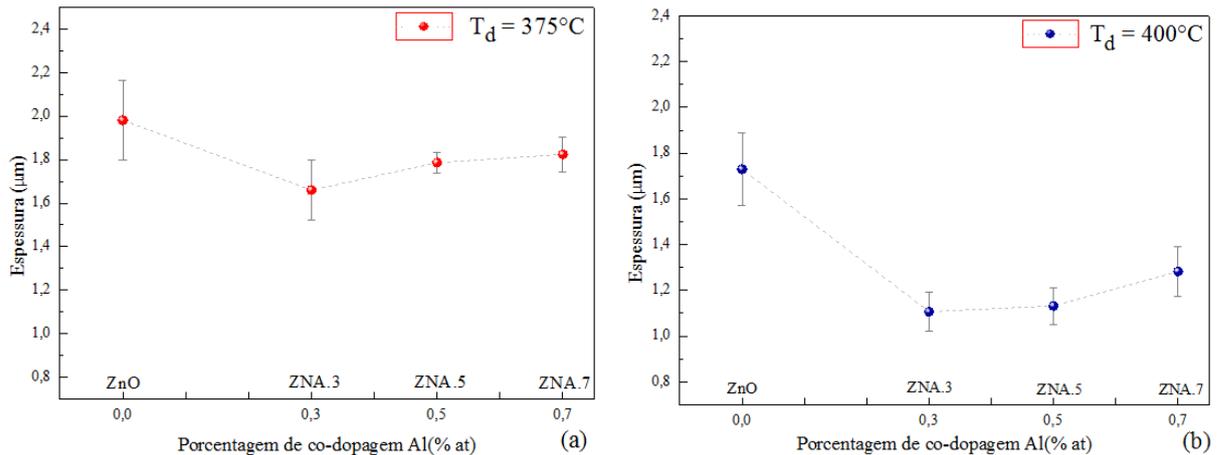


Figura 70: Gráfico das espessuras médias calculadas em função da concentração de co-dopante (Al) e temperatura de deposição de filmes de ZNA depositados na  $T_d$ : (a)  $375^\circ\text{C}$  e (b)  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente.

### 4.3 Caracterização elétrica

Para obtenção das curvas do comportamento elétrico dos filmes com a temperatura de medida foram analisados filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA depositados nas temperaturas de  $375^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$  com o objetivo de estimar-se a condutividade elétrica e energia de ativação do processo de condução. Esta caracterização foi realizada com o intuito de mostrar e comparar o comportamento elétrico dos filmes de ZN com os outros filmes.

#### 4.3.1 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2

Nas figuras 71 e 72 observa-se a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida (em graus Kelvin) para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos nas  $T_d = 375^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , respectivamente.

Com base na pesquisa realizada por Sanchez, (2014) pode-se inferir a existência de três supostas regiões, as quais foram chamadas de temperatura alta (TA) para temperaturas de medida iguais ou superiores a  $315^\circ\text{C}$ , temperatura baixa (TB) para temperaturas de medida iguais ou menores que  $250^\circ\text{C}$  e a região de transição compreendida entre as temperaturas de  $250^\circ\text{C}$  e  $315^\circ\text{C}$ .

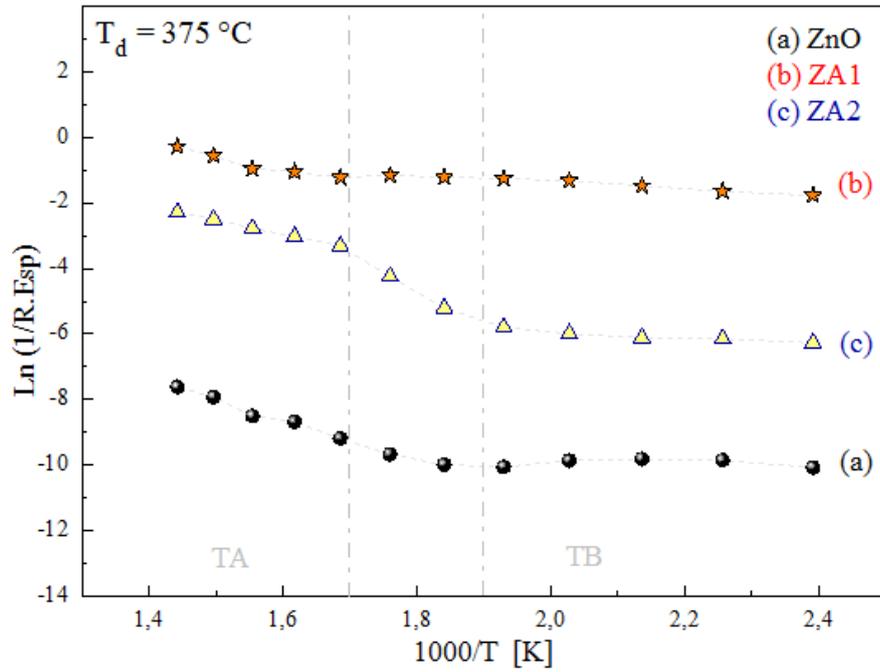


Figura 71: Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes ZnO intrínseco (a), ZA1(b) e ZA2(c) obtidos na  $T_d = 375$  °C.

Baseando-se na análise das curvas das figuras 71 e 72, os filmes de ZnO intrínsecos, ZA1 e ZA2 alumínio apresentaram comportamento típico de um semiconductor ou seja elevação da condutividade em relação ao aumento da temperatura de medida.

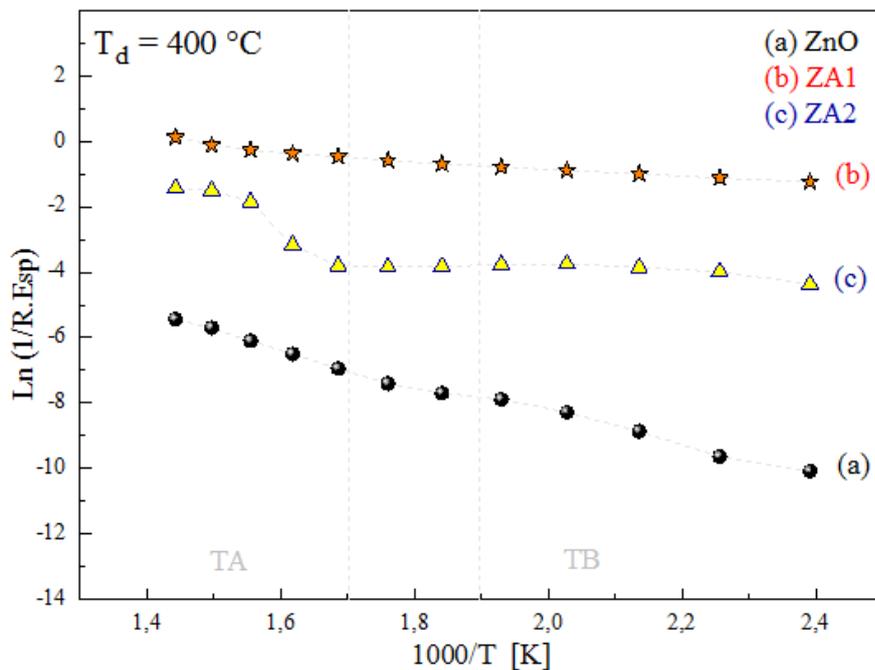


Figura 72: Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a) e ZA1(b) e ZA2(c) obtidos na  $T_d = 400$  °C.

Se comparados os filmes de ZnO intrínseco com os filmes ZA1 e ZA2 observa-se o aumento da condutividade com a dopagem, mas este aumento na condutividade não é diretamente proporcional a aumento da porcentagem de dopagem, já que os filmes ZA1 apresentaram condutividade mais elevada que os filmes de ZA2.

Este comportamento confirma que a introdução do dopante na rede do ZnO, faz com que os íons de  $Al^{3+}$  ocupem os sítios do  $Zn^{2+}$  deixando um portador livre. Porém quando incrementada a porcentagem de dopagem os átomos de Al não podem ocupar mais sítios da rede do Zn fazendo com que eles tenham a tendência a ocupar sítios intersticiais onde os íons de Al formam defeitos neutros tornando-se pouco ou nada efetivos como impureza dopante (Ajili et al., 2012). Por isso, observa-se uma condutividade menor nos filmes de ZA2 em relação a ZA1.

Na tabela 22 e figura 73 podem ser observadas as energias de ativação para as regiões TA e TB dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente

Tabela 22: Valores de energia de ativação (eV) e coeficiente de regressão linear (CRL) para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 nas regiões definidas como temperatura alta (TA) e temperatura baixa (TB) nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C.

Filme	Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)			
		Temperatura Alta (TA)	CRL	Temperatura baixa (TB)	CRL
ZnO	375	0,55	0,98	0,95	0,73
ZA1		0,33	0,91	0,09	0,80
ZA2		0,36	0,99	0,08	0,89
ZnO	400	0,54	0,99	0,42	0,98
ZA1		0,20	0,91	0,08	0,99
ZA2		0,36	0,99	0,05	0,78

Na figura 73 observa-se a diminuição e posterior aumento da energia de ativação em relação à porcentagem de dopagem nas duas regiões anteriormente definidas. Este efeito é causado pela introdução do Al na rede do ZnO como já relatado. Os menores valores calculados de energia de ativação (0,08 e 0,05 eV), na região de TB foram apresentados pelos filmes de ZA2 nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

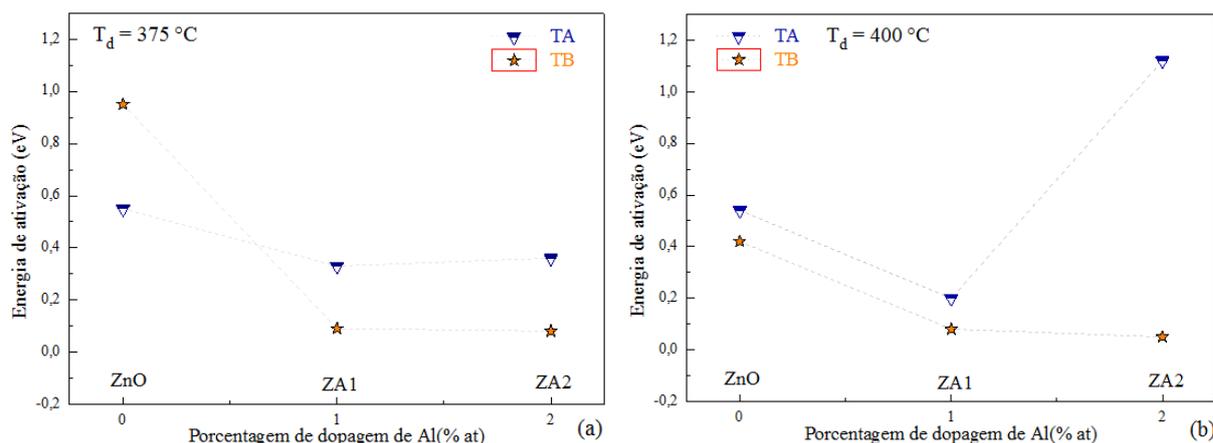


Figura 73: Gráfico dos valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 para as regiões de TA e TB nas  $T_d = 375$ (a) e  $400$  °C(b), respectivamente.

Segundo Lin et al., (2001) estes valores de energia estão relacionados com zinco intersticial como  $Zn_i^{2+}$  ou  $Zn_i^+$  para valores maiores que 0,05 eV. Já os valores  $\leq 0,05$  eV estão relacionados com as vacâncias de oxigênio  $V_o$ . Para a região de TA os menores valores (0,33 e 0,20 eV) foram apresentados pelos filmes de ZA1 nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente. Já estes valores de energia (0,33 e 0,20 eV) estão relacionados com as vacâncias de zinco ( $V_{zn^-}$  ou  $V_{zn}^0$ ).

#### 4.3.2 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2

Nas figuras 74 e 75 são apresentadas as curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida (em graus Kelvin) para filmes de ZnO intrínsecos e dopados com nitrogênio (ZN) depositados nas temperaturas de 375 e 400 °C, respectivamente. Como relatado anteriormente e com base nas pesquisas realizadas por Sanchez, (2014) e Guzzo, (2014) 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 315 °C, temperatura baixa (TB) para temperaturas de medida iguais ou menores que 250 °C e a região de transição compreendida entre as temperaturas de 250 e 315 °C.

Com base nas curvas apresentadas nas figuras 74 e 75 de forma similar a observada nos filmes de ZA, observa-se nos filmes de ZN a existência da elevação contínua da condutividade ( $\sigma$ ) com o aumento da temperatura de medida, comportamento característico dos materiais semicondutores.

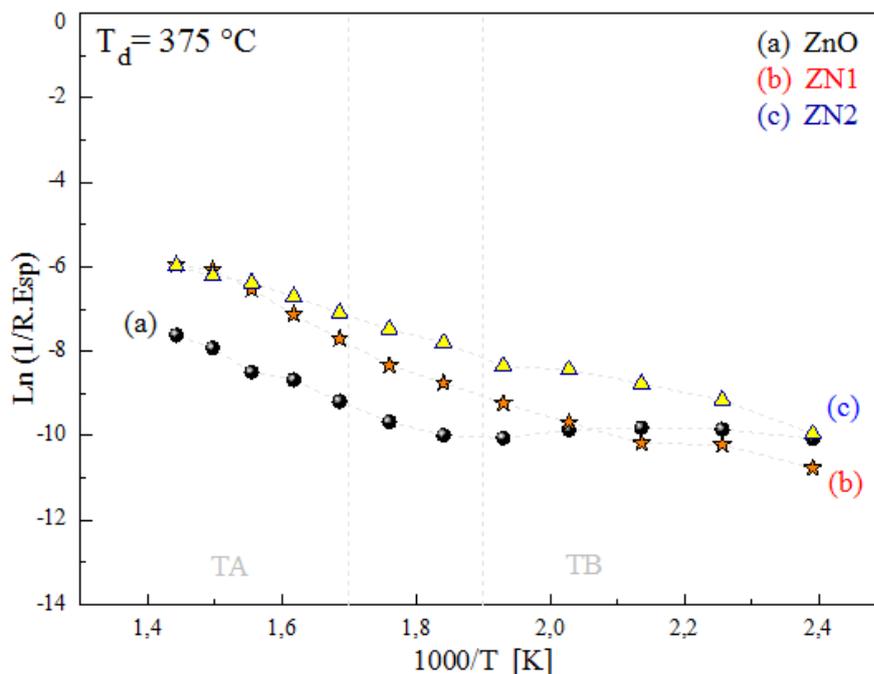


Figura 74: Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na  $T_d = 375$  °C.

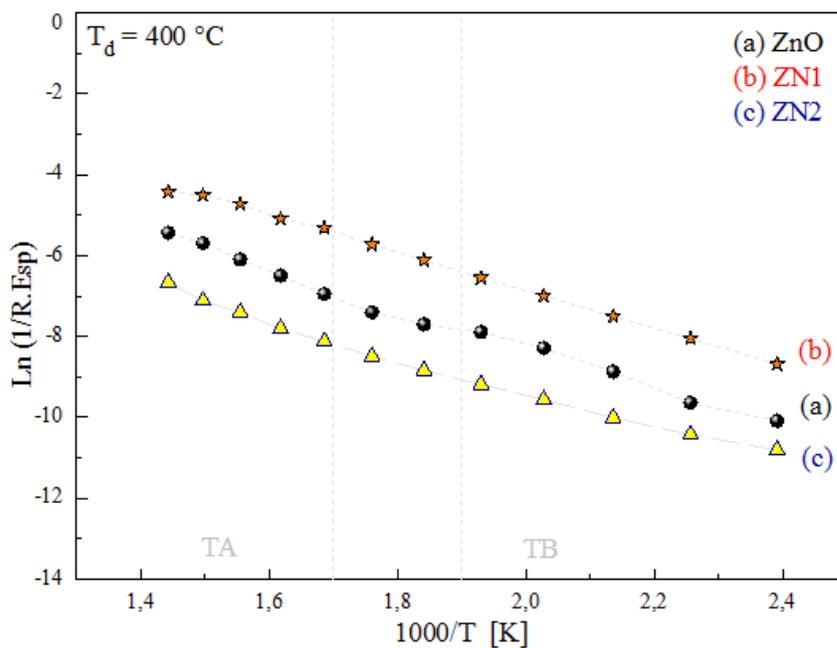


Figura 75: Curvas da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na  $T_d = 400$  °C.

Se comparada a condutividade dos filmes de ZN1 e ZN2 com os filmes de ZnO intrínsecos, pode ser observada a elevação da condutividade nos filmes com o aumento da dopagem até 1%at. de N (ver figuras 74 e 75). Quando comparadas as condutividades elétricas dos filmes de ZN1 e ZN2 em relação à temperatura de

deposição, observa-se que para a  $T_d = 375$  °C o filme de ZN2 apresentou melhor condutividade, se aumentada a  $T_d$  para 400 °C já o filme com melhor condutividade passa a ser o filme de ZN1. O comportamento também observado por Guzzo, (2014).

Na tabela 23 e figura 76 podem ser observadas as energias de ativação e o CRL para as regiões TA e TB dos filmes de ZN1 e ZN2.

Os valores calculados da energia de ativação dos filmes de ZN1 e ZN2 são apresentados na tabela 23 e figura 76.

Tabela 23: Valores de energia de ativação (eV) para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 nas regiões definidas como temperatura alta (TA) e temperatura baixa (TB) nas  $T_d = 375$  e 400 °C.

Filme	Temperatura de substrato (°C)	Energia de ativação (eV)			
		Temperatura Alta (TA)	CRL	Temperatura baixa (TB)	CRL
ZnO	375	0,55	0,98	0,95	0,73
ZN1		0,74	0,99	0,26	0,93
ZN2		0,40	0,98	0,35	0,95
ZnO	400	0,54	0,99	0,42	0,98
ZN1		0,39	0,99	0,40	0,99
ZN2		0,48	0,98	0,32	0,99

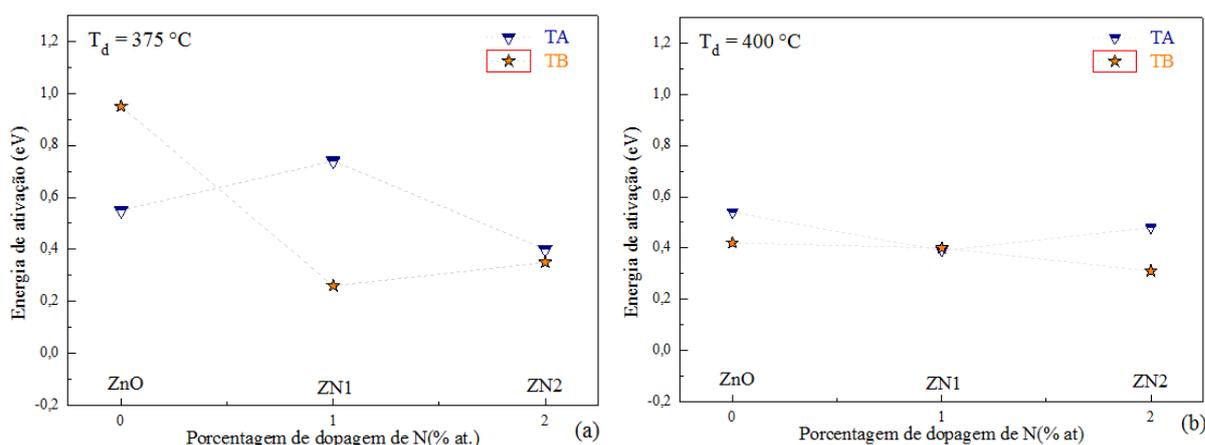


Figura 76: Gráfico dos valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 para as regiões de TA e TB nas  $T_d = 375$ (a) e 400 °C(b), respectivamente.

Os resultados mostraram que os filmes de ZN1 apresentaram o menor valor de energia de ativação (0,39 eV) na região de TA para  $T_d = 400$  °C. Já na região de TB o menor valor (0,26 eV) de energia de ativação foi apresentado pelo filme de ZN1

na  $T_d = 375$  °C. Estes valores de energia de ativação nas regiões de TA e TB dos filmes de ZN está relacionado com as vacâncias de zinco ( $V_{Zn}/V_{Zn}^0$ ) (Lin, et al., 2001). Se comparado o comportamento dos filmes de ZA com os filmes de ZN pode ser observada a diminuição na condutividade dos filmes de ZN com o aumento dos valores de energia de ativação nas duas regiões de temperatura.

#### 4.3.3 Variação da condutividade elétrica em função da temperatura de deposição dos filmes de ZNA

Nas figuras 77 e 78 observa-se a variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida (em graus Kelvin) para filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 depositados na temperatura de 375 e 400 °C, respectivamente.

Como relatado anteriormente e com base nas pesquisas realizadas por Sanchez, (2014) e Guzzo, (2014) 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 315 °C, temperatura baixa (TB) para temperaturas de medida iguais ou menores que 250 °C e a região de transição compreendida entre as temperaturas de 250 e 315 °C.

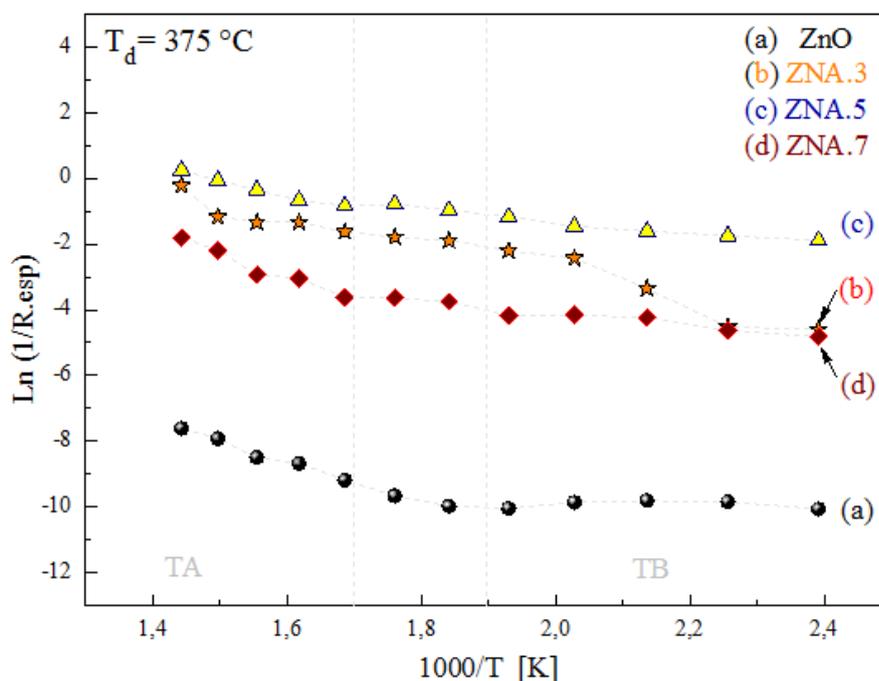


Figura 77: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) obtidos na  $T_d = 375$  °C.

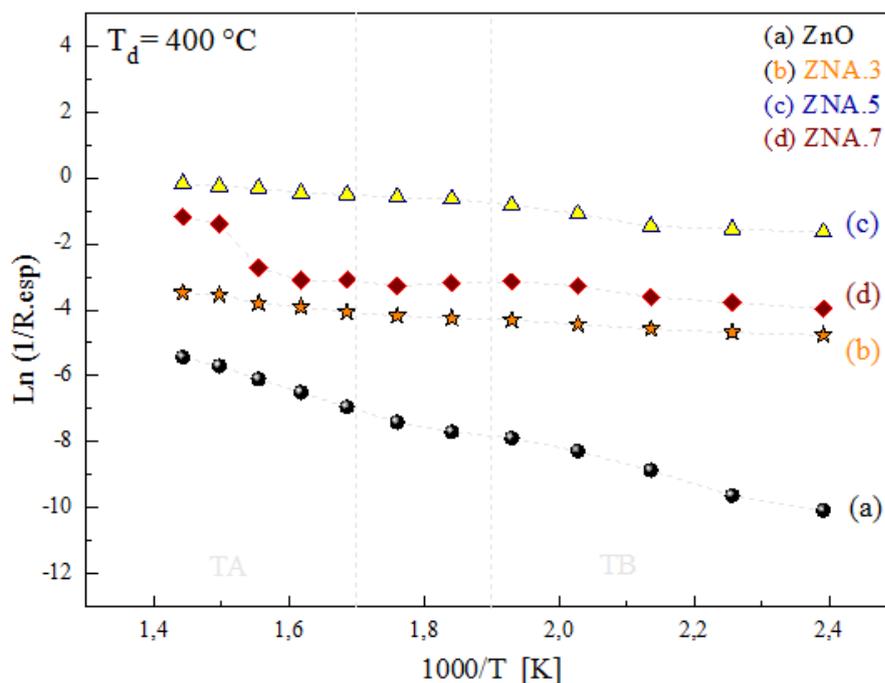


Figura 78: Gráfico da variação da condutividade elétrica em função do inverso da temperatura de medida para filmes de ZnO intrínseco (a), ZNA.3 (b), ZNA.5 (c) e ZNA.7 (d) obtidos na  $T_d = 400$  °C.

Com base nas curvas das figuras 77 e 78 pode-se afirmar que os filmes de ZNA apresentaram comportamento típico de material semiconductor já que de modo semelhante aos filmes de ZA e ZN observou-se a elevação contínua da condutividade ( $\sigma$ ) com o aumento da temperatura.

Foi observado o aumento da condutividade dos filmes de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 em relação aos filmes de ZnO intrínseco. Assim como observado nos filmes de ZA (figura 71 e 72) e ZN (figuras 74 e 75) a condutividade não é diretamente proporcional à porcentagem de co-dopagem com Al, já que os filmes de ZNA.5 (co-dopagem de Al (0,5 %at.) apresentaram melhor condutividade nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

O aumento da porcentagem de co-dopagem com Al provoca diminuição da condutividade devido a desordem provocada na rede do ZnO o qual induz o incremento na eficiência do mecanismo de dispersão de fônon e impurezas ionizadas, como já relatado (item 4.5.1), incrementando assim a resistividade.

Na tabela 24 e figura 79 são apresentados os valores das energias de ativação correspondentes às regiões TA e TB para os filmes de ZNA nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C respectivamente.

Com base nos valores calculados de energia de ativação apresentados na tabela 24 e figura 79 constata-se novamente o efeito do dopante na condutividade

dos filmes de ZNA, já que observa-se uma diminuição e posterior aumento da energia de ativação em relação à porcentagem de co-dopagem com Al. Como foi relatado este comportamento está relacionado com a substituição dos íons de  $Zn^{2+}$  pelos íons do  $Al^{+3}$ .

Tabela 24: Valores de energia de ativação (eV) e coeficiente de regressão linear (CRL) para filmes intrínsecos e de ZNA: ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 e nas regiões definidas como TA e TB. nas  $T_d = 375$  e  $400$  °C, respectivamente.

Energia de ativação (eV)					
Filme	$T_d$ (°C)	TA	CRL	TB	CRL
ZnO		0,55	0,98	0,95	0,73
ZNA.3	375	0,24	0,93	0,48	0,96
ZNA.5		0,39	0,97	0,14	0,94
ZNA.7		0,63	0,98	0,16	0,95
ZnO		0,54	0,99	0,42	0,98
ZNA.3	400	0,24	0,96	0,08	0,96
ZNA.5		0,12	0,96	0,16	0,95
ZNA.7		1,03	0,92	0,16	0,98

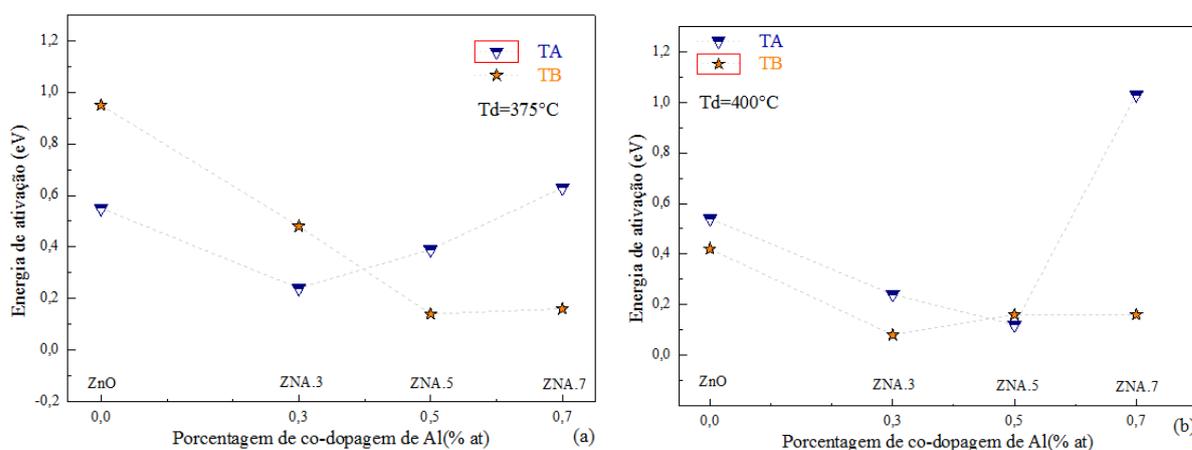


Figura 79: Gráfico dos valores de energia de ativação para filmes de ZnO intrínseco, ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 na  $T_d = 375$  (a) e  $400$  °C (b).

Com o objetivo de mostrar o comportamento da mobilidade e densidade de portadores dos filmes de ZNA em relação a porcentagem de co-dopagem são apresentadas na figura 80 curvas da mobilidade e densidade de portadores de filmes de ZNA obtidas via efeito Hall, depositados nas  $T_d = 375$  °C e  $400$  °C, respectivamente.

Todos os filmes de ZNA a exceção do filme de ZNA.3 na  $T_d = 375$  °C, apresentaram condutividade tipo p. Se relacionada a mobilidade e densidade de

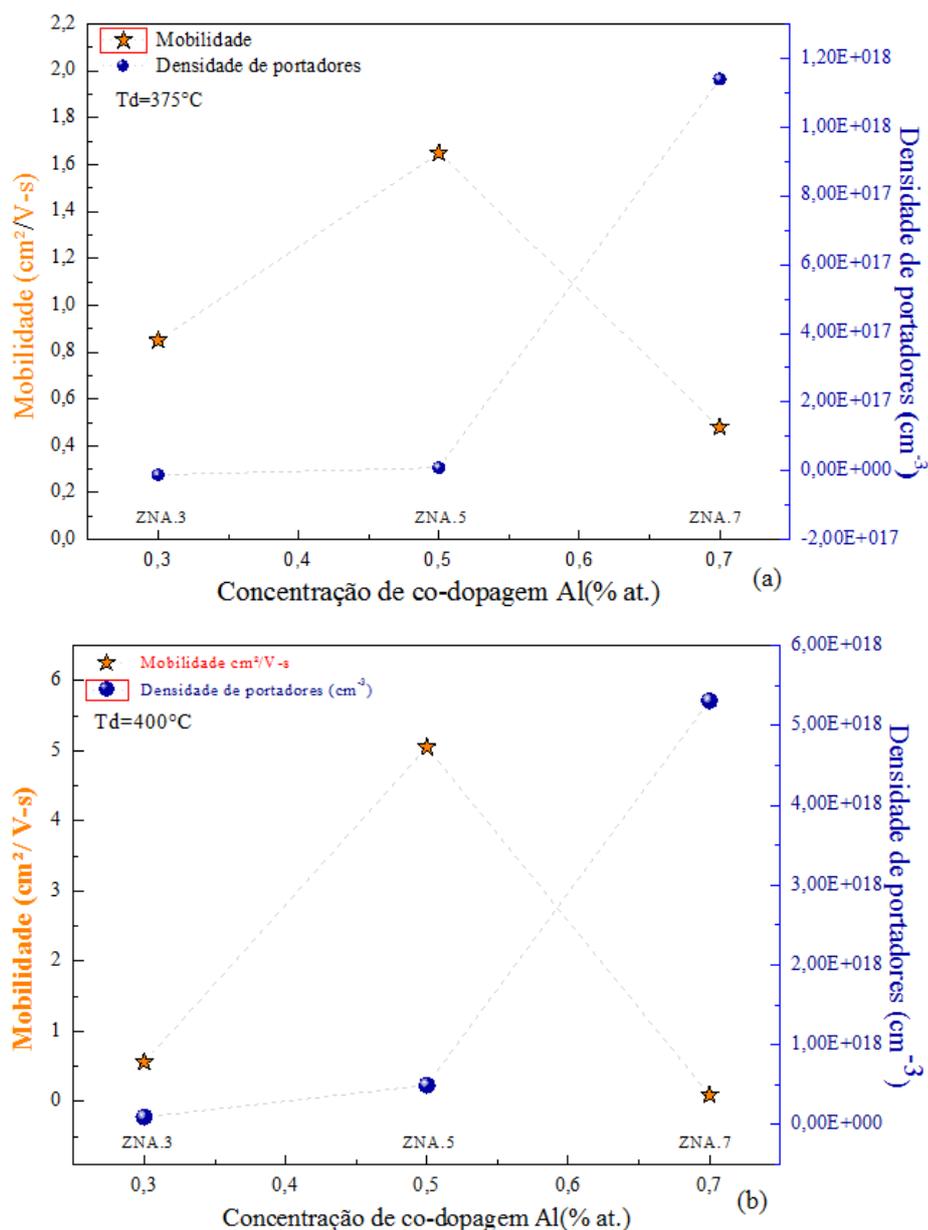


Figura 80: Variação da mobilidade e densidade de portadores em função da concentração de co-dopagem com Al em filmes de ZNA.3, ZNA.5 e ZNA.7 depositados nas  $T_d = 375$  (a) e  $400^\circ\text{C}$  (b).

portadores observa-se que quando incrementada a porcentagem de co-dopagem com Al (0,5 %at.) a densidade de portadores nas duas temperaturas de deposição experimentam um leve aumento em quanto a mobilidade tem aumento notável em relação ao ZNA.3. No entanto, se incrementada a porcentagem de Al para 0,7 %at. o comportamento apresentado pelos filmes é oposto ao apresentado na porcentagem com 0,5 %at. de Al, pois a mobilidade cai para valores abaixo dos valores iniciais e a densidade de portadores apresenta um crescimento notável.

O incremento na densidade de portadores é devido ao fato que o N se comporta como aceitador no ZnO. O comportamento na condução tipo p no ZnO é

obtido pela substituição dos átomos de oxigênio pelos de nitrogênio no ZnO. No entanto, nos filmes co-dopados com 0,3%at de Al existe um efeito de compensação, onde o Al torna os aceitadores de nitrogênio inativos (Bu, et al., 2015).

Guzzo, (2014) relatou que filmes de ZNA(1%at. de Al) obtidos pela técnica de spray-pirólise apresentaram densidade de portadores de  $4,59 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade de  $2,54 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Já Ismail e colaboradores (2015) em filmes de ZNA obtidos pela técnica de sputtering relataram valores de densidade de portadores de  $6,30 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade de  $10,5 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Para Duta e colaboradores (2015) em trabalhos realizados em filmes de ZnO co-dopados com N e In, obtidos pelas técnicas de sol gel e hidrotérmica relataram que os filmes apresentaram densidade de portadores de  $2,13 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade de  $0,2 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Para Pathak e colaboradores (2016) a densidade obtida nos filmes de ZNA depositados por spin coating foi de  $6,83 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  e mobilidade de  $1,54 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Os valores de densidade de portadores e mobilidade dos filmes de ZNA obtidos nesta tese ( $4,95 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  e  $5,05 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) pela técnica de spray-pirólise estão dentro de uma faixa de valores adequados para aplicação como sensores.

Neste item (4.3) foram observados os efeitos do incremento na porcentagem de dopagem na condutividade nos filmes de ZA e ZN, densidade de portadores e mobilidade dos filmes de ZNA.

Observou-se que o incremento na porcentagem de dopagem é inversamente proporcional a condutividade e mobilidade já quando a porcentagem é incrementada até certo valor os filmes aumentam sua condutividade, mas diminuem sua mobilidade, mas se continuar incrementando este valor os filmes se tornam cada vez menos condutores e apresentam maior mobilidade. Quando comparada a condutividade dos filmes de ZA, ZN e ZNA observou-se menor condutividade nos filmes de ZN, já nos filmes de ZNA a condutividade não foi muito diferente a apresentada pelos filmes de ZA, mas observou-se a mudança para semicondutor tipo p.

#### **4.4 Testes dos filmes de ZA, ZN e ZNA como sensor resistivo de vapor de etanol**

Com o objetivo de conhecer e comparar o comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, ZA, ZN e ZNA quando afetadas suas propriedades estruturais, morfológicas e elétricas foram realizados testes destes filmes como sensor resistivo

na presença de vapor etanol. Cabe ressaltar que não foram encontrados relatos de filmes de ZnO dopado com nitrogênio utilizado com sensor resistivo de vapor de etanol.

#### 4.4.1 Testes de filmes de ZA como sensor resistivo de vapor de etanol

Nas figuras 81 e 82 podem ser observadas as curvas de resistência e resposta do comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 depositados a  $T_d = 375\text{ °C}$  na presença de 0,04 e 0,08% de volume de vapor de etanol, respectivamente.

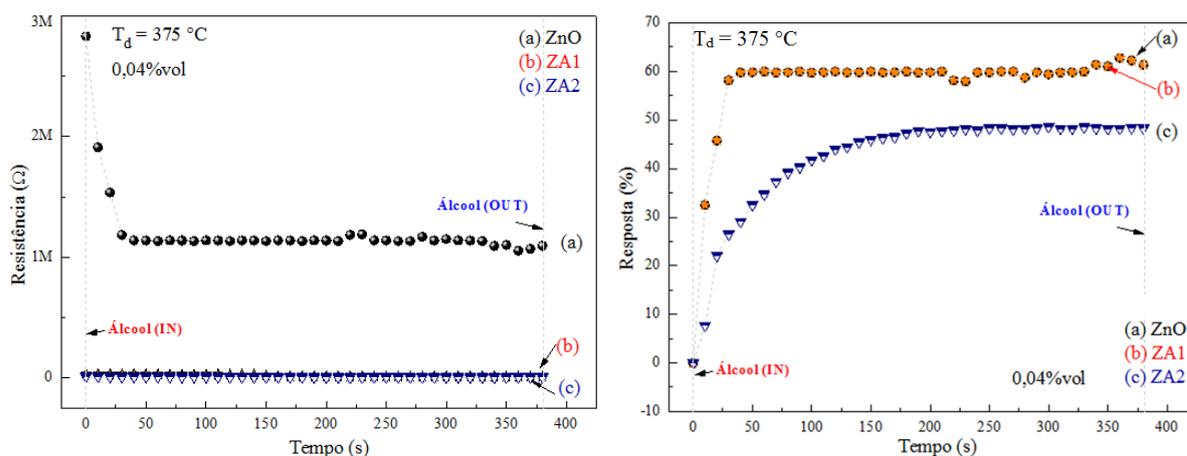


Figura 81: Gráfico da variação da resistência (a) e porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c) obtidos na  $T_d = 375\text{ °C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ °C}$  e 0,04%vol. de etanol.

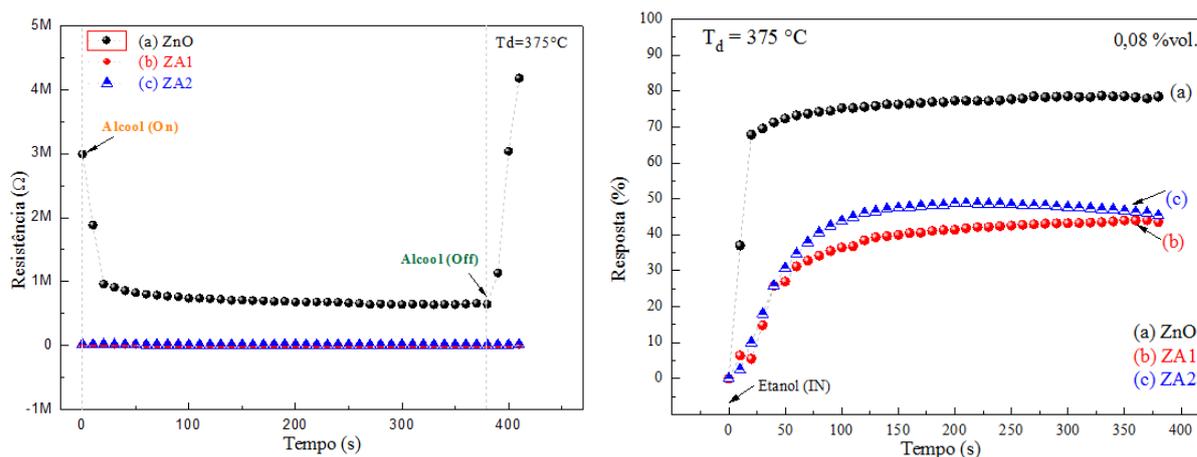


Figura 82: Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 e ZA2 obtidos na  $T_d = 375\text{ °C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ °C}$  e 0,08%vol. de etanol.

Como observado nas figuras 81 e 82 o valor da resistência dos filmes de ZnO, ZA1 e ZA2 diminui para as duas concentrações de vapor de etanol devido a iteração

das moléculas do vapor de etanol com o oxigênio previamente adsorvido na superfície do filme. Os filmes de ZnO e ZA1 apresentaram respostas similares de (63%) na concentração de 0,04%vol de vapor de etanol. Já na concentração de 0,08%vol de vapor de etanol a melhor resposta foi obtida nos filmes de ZnO intrínseco tendo valor igual a 78,68%.

Nas figuras 83 e 84 podem ser observadas as curvas da resistência e resposta do comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 depositados na  $T_d = 400\text{ °C}$  na presença de 0,04 e 0,08% de volume de vapor de etanol, respectivamente.

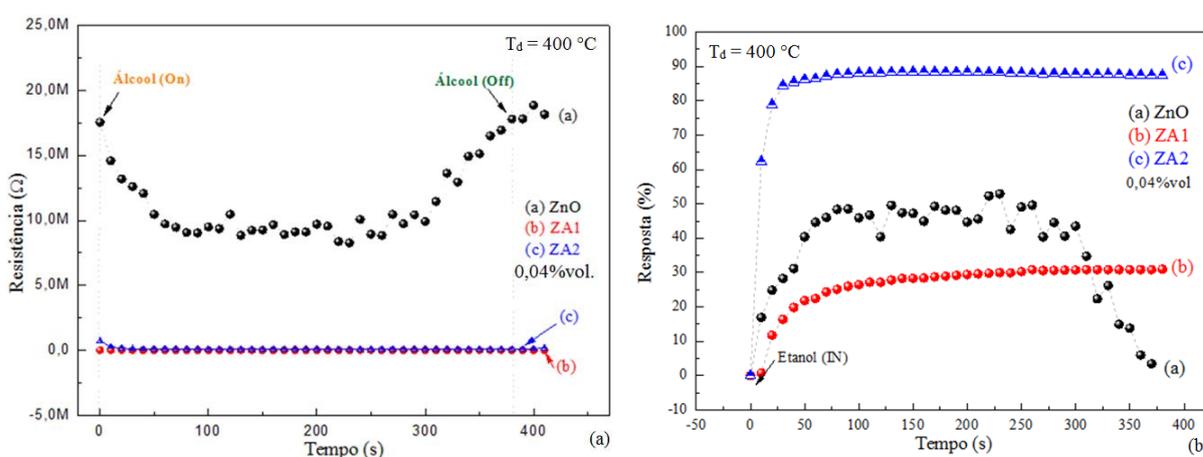


Figura 83: Gráfico da variação da resistência (a) e porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c) obtidos na  $T_d = 400\text{ °C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ °C}$  e 0,04%vol. de etanol.

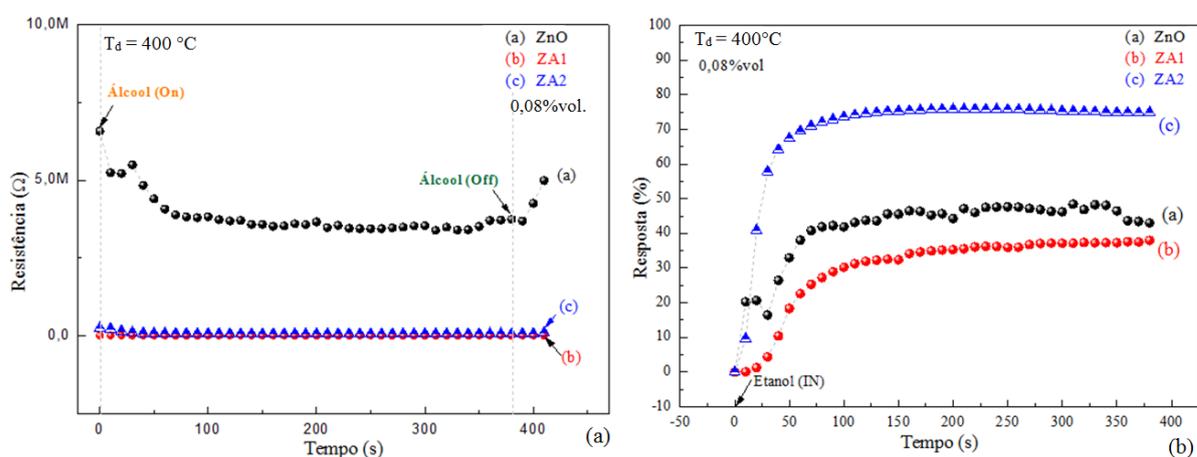


Figura 84: Gráfico da variação da resistência (a) e porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZA1 (b) e ZA2 (c) obtidos na  $T_d = 400\text{ °C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ °C}$  e 0,08%vol. de etanol.

Com base nas curvas apresentadas nas figuras 83 e 84 pode se inferir que quando incrementada a temperatura de deposição observa-se mudança na resposta dos filmes, pois os filmes que apresentaram resposta maior nas porcentagens de volume de etanol (0,04 e 0,08) foram os filmes de ZA2 ( $\approx 90$  e 75%, respectivamente)

Segundo Sahay e Nath, (2008) as melhores respostas dos filmes de ZA estão relacionadas ao tamanho reduzido do grão, mas nesta tese está afirmação não foi totalmente válida já que só para a  $T_d = 375$  e 0,04%vol de vapor de etanol os filmes (ZA1) com menor tamanho de cristalito (36,72 nm) apresentaram melhor resposta. Quando incrementada a  $T_d$  e a concentração de vapor de etanol os filmes (ZA2) com maior tamanho de cristalito (43,01 nm) apresentaram melhor resposta na presença do vapor de etanol. Este comportamento foi observado também por Sanchez, (2014) e pode estar relacionado com aos argumentos expostos no último parágrafo do item 2.1.5.3.

Zhu et al., (2018) relataram que filmes nanoestruturados de ZnO obtidos pela técnica de deposição hidrotérmica apresentaram resposta de 30,4% na presença de 400 ppm de etanol na  $T_{op} = 350$  °C. Deng et al., (2017) observaram resposta máxima de 37% na  $T_{op} = 400$  °C em filmes de ZnO dopados com NiO na presença de gás etanol.

Prajapati et al., (2013) em filmes de ZnO:Al obtidos por spray-pirólise relataram respostas dos filmes na presença de vapor etanol de  $\approx 60\%$ , já Sanchez, (2014) em filmes de ZnO:Al obtidos por spray-pirólise observou respostas de até 92,39% em filmes de ZnO:Al (2 %at.).

Cabe destacar que as respostas obtidas pelos filmes de ZA obtidas nesta tese em relação a  $T_{op}$  são excelentes já que como exposto no item 2.1.5.3 último parágrafo, em  $T_{op}$  altas os filmes de ZA tem a tendência a apresentar respostas baixas.

Na tabela 25 são apresentados os tempos de recuperação e resposta dos filmes de ZA para as concentrações de 0,04 e 0,08%vol de vapor de etanol na  $T_d = 375$  °C.

A tabela 25 e figura 85 mostram que quando comparados os filmes de ZA1 com os filmes de ZnO intrínseco em relação ao  $t_{res}$ , não foi observada a influência da porcentagem de dopagem no  $t_{res}$ , já que este tempo se manteve igual para os dois tipos de filmes

Tabela 25: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 na  $T_{op} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$  na presença de 0,04 e 0,08 %vol. de vapor de etanol.

Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e Tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) (min).			$T_d = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$	
Filme	Porcentagem de volume de etanol (%)	$t_{res}$	$t_{rec}$	
ZnO		0,46	0,28	
ZA1	0,04	0,46	0,25	
ZA2		2,00	1,73	
ZnO		0,66	0,40	
ZA1	0,08	2,33	3,00	
ZA2		1,66	1,80	

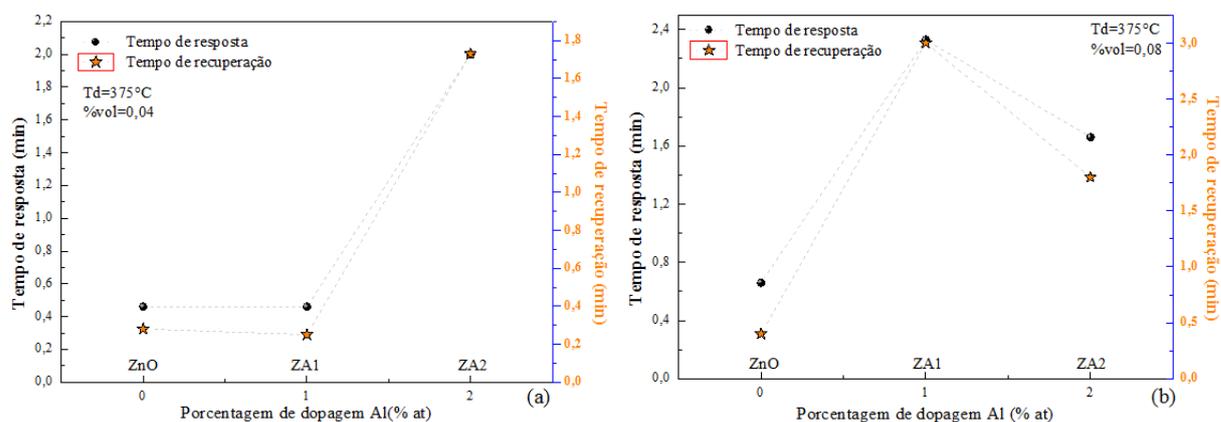


Figura 85: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 em função da porcentagem de dopagem de Al, na presença de 0,04 (a) e (b) 0,08 %vol. de etanol, obtidos na  $T_d = 375\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $T_{op} = 350\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Nos filmes de ZA2 observa-se aumento do  $t_{res}$ , em relação ao aumento da porcentagem de dopagem, este aumento no tempo poderia estar relacionado à indisponibilidade de espécies de oxigênio nos locais de detecção devido à maior cobertura superficial de moléculas de etanol no filme que impede a adsorção de oxigênio na superfície. Outra possível causa poderia estar relacionada com o aumento da resistividade dos filmes como relatado no item 4.5.1.

Para o caso do  $t_{rec}$  foi observado comportamento oposto ao do  $t_{res}$ , já que foi observado um aumento com posterior diminuição do tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) em relação à porcentagem de dopagem.

Na tabela 26 e figura 86 são apresentados os  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 para as concentrações de 0,04 e 0,08%vol de vapor de etanol

na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Os resultados dos  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  apresentados na tabela 26 mostram que quando incrementada a  $T_d$  os  $t_{res}$  dos filmes de ZA na presença de 0,04%vol. de vapor etanol aumentaram. Já na presença de 0,08%vol. de vapor de etanol observou-se diminuição dos  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  dos filmes ZA1 e ZA2.

Tabela 26: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 obtidos na  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ , na presença de 0,04 e 0,08%vol. de vapor de etanol e  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e Tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) (min).			$T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$	
Filme	Porcentagem de volume de etanol (%)	$t_{res}$	$t_{rec}$	
ZnO		1,27	0,93	
ZA1	0,04	2,16	2,00	
ZA2		0,33	3,00	
ZnO		1,5	0,56	
ZA1	0,08	0,52	1,83	
ZA2		1,00	1,23	

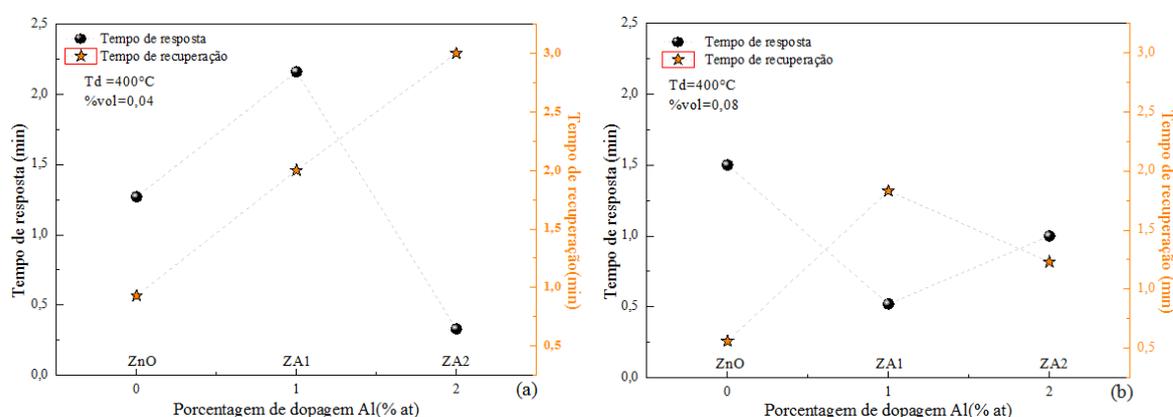


Figura 86: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZA1 e ZA2 em relação à porcentagem de dopagem de Al, na presença de 0,04 (a) e (b) 0,08%vol. de etanol, obtidos na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Hassam et al., (2017) relataram tempos mínimos de 0,37 e 0,20 min para  $t_{res}$  em filmes de ZnO intrínseco e dopado com Cr, respectivamente. Para estes mesmos autores os tempos mínimos para  $t_{rec}$  foram de 1,18 e 1,10 min para os mesmos filmes obtidos na técnica de deposição por sputtering, na presença de gás etanol. Sheeba et al., (2017) em pesquisas com filmes de ZnO:Al obtidos por evaporação

térmica, relataram que o  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  dos filmes de ZnO intrínseco foram de 1,00 e 2,58 min, respectivamente. Já para os filmes de ZnO:Al (1,5 %at.) os tempos foram de 0,75 e 2,92 min, na presença de gás LPG. Os valores obtidos nesta tese estão dentro de valores aceitáveis demonstrando a eficácia da técnica de deposição por spray-pirolise.

#### 4.4.1.1 Reprodutibilidade dos filmes de ZA

Na figura 87 são apresentadas as curvas da reprodutibilidade de filmes de ZA1 depositados na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$  e na  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  para ciclos repetitivos na concentração de 0,04%vol. de etanol.

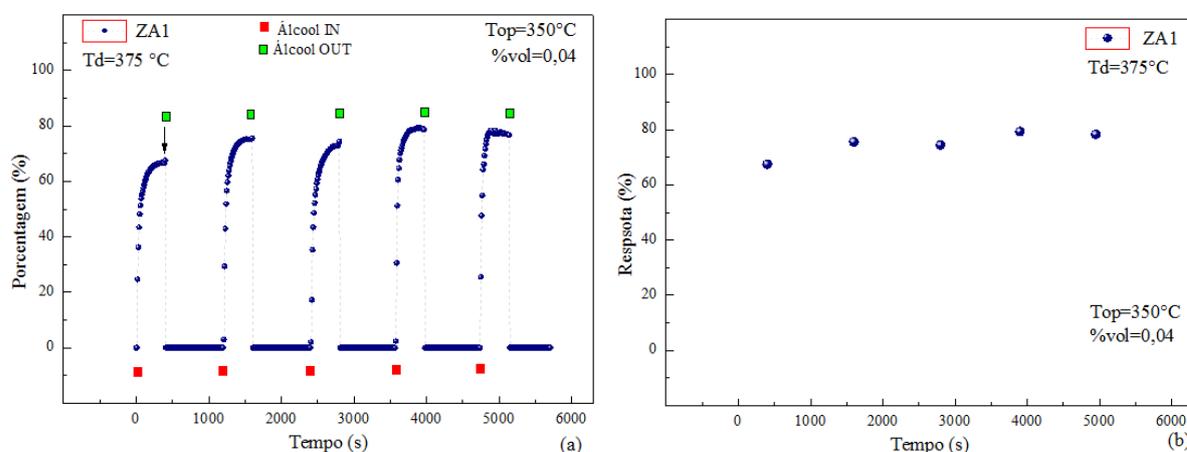


Figura 87: Curvas da reprodutibilidade da resposta em função do tempo em filmes de ZA1 na  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,04 %vol. de vapor de etanol, obtidos na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ .

As curvas da reprodutibilidade da porcentagem da resposta apresentadas na figura 88 em função do tempo, mostram como a intensidade da resposta dos filmes de ZA1 se incrementa rapidamente até atingir seu valor de equilíbrio na presença do vapor de etanol (álcool IN).

Quando introduzido o ar (álcool OUT) na câmara, a resposta dos filmes diminui até um valor base, indicando boa reversibilidade na resposta do sensor. Este comportamento se repete para os diferentes ciclos realizados através do tempo, mostrando boa reprodutibilidade nos filmes de ZA1 na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ . Na figura 87 (b) podem ser observadas as diferentes porcentagens de resposta dos ciclos na presença de álcool etanol, estes valores estão na faixa de 64 até 80%.

#### 4.4.2 Testes filmes de ZN como sensor resistivo de vapor de etanol

Nas figuras 88 e 89 podem ser observadas as curvas da resistência e resposta do comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 depositados

na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  na presença de 0,04 e 0,08% de volume de vapor de etanol, respectivamente.

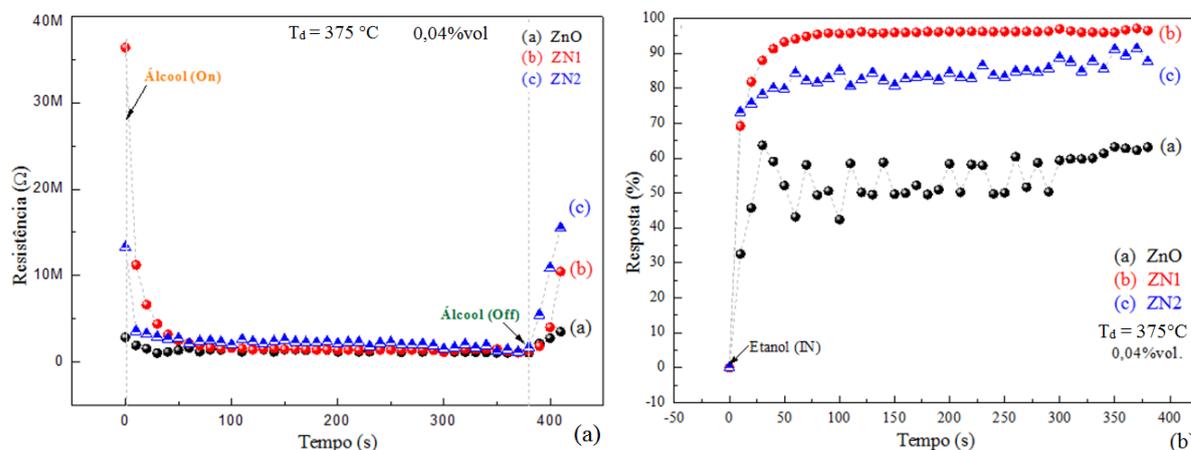


Figura 88: Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,04%vol. de etanol.

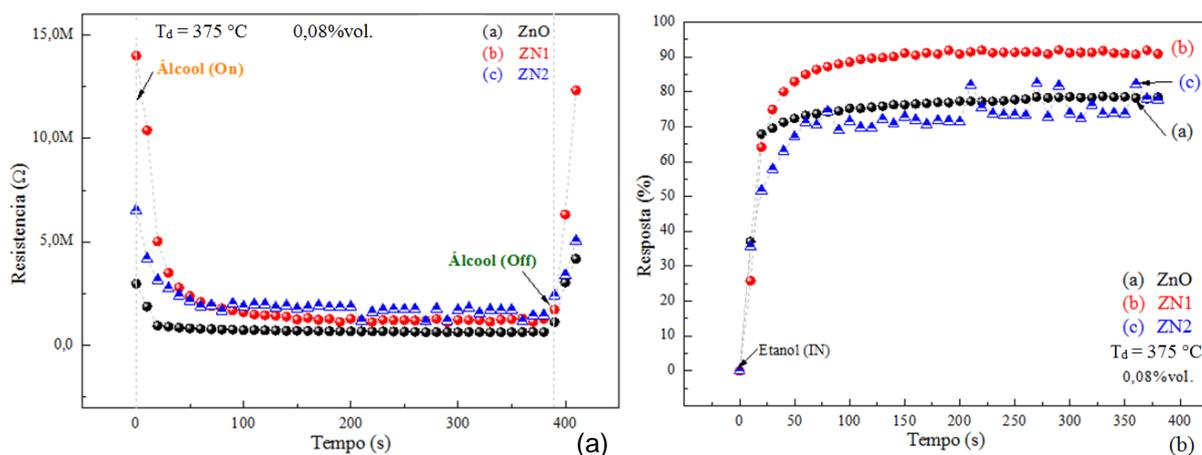


Figura 89: Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 375 \text{ }^\circ\text{C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,08%vol. de etanol.

Como mostram as curvas das figuras 88 e 89 os filmes de ZN1 apresentaram máxima resposta (96,23 e 91,90%) na presença de 0,04 e 0,08%vol. de vapor etanol, respectivamente. Nos filmes de ZN1 foi comprovada a eficácia na diminuição do tamanho do grão, já que os filmes de ZN1 com menor tamanho de grão obtiveram melhor resposta quando comparados com os filmes ZnO e ZN2.

Nas figuras 90 e 91 podem ser observadas as curvas da resistência e resposta do comportamento dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 como sensor resistivo, depositados na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  na presença de 0,04 e 0,08% de volume de vapor de etanol, respectivamente.

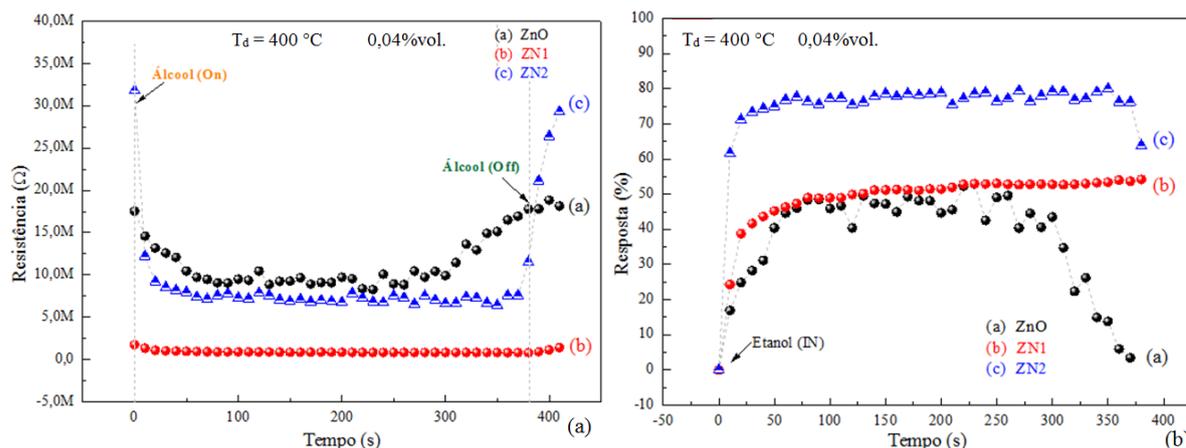


Figura 90: Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 400\text{ °C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ °C}$  e 0,04%vol. de etanol.

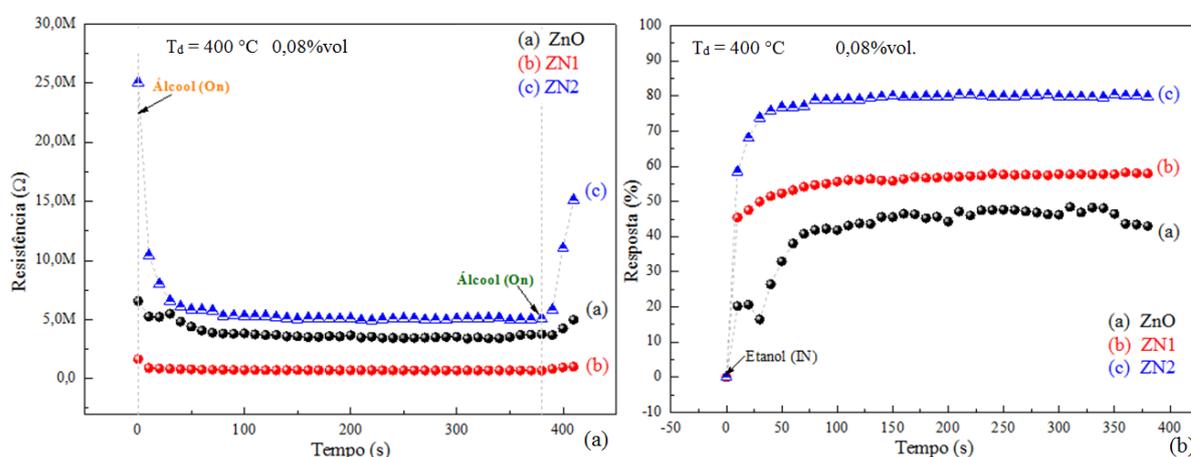


Figura 91: Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZnO intrínseco (a), ZN1 (b) e ZN2 (c), obtidos na  $T_d = 400\text{ °C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350\text{ °C}$  e 0,08%vol. de etanol.

As curvas das figuras 90 e 91 apresentam filmes de ZN2 com resposta maior ( $\approx 80\%$ ) que os filmes de ZN1 ( $\approx 52\%$ ) e ZnO ( $\approx 45\%$ ), na presença de 0,04 e 0,08 %vol. de vapor etanol. Esta mudança no comportamento da resposta dos filmes de ZN (filmes com tamanho de cristalito maior) poderia estar relacionada com a mudança na morfologia superficial devido ao aumento na temperatura de deposição, já que esta mudança permite um filme mais poroso fazendo que as moléculas do vapor de etanol interajam mais com o interior do filme.

Quando comparados os resultados dos filmes de ZA com os filmes de ZN é observado comportamento similar em relação à dopagem e temperatura de deposição, mas com uma resposta superior nos filmes de ZN quando na presença do vapor de etanol. Com o objetivo de comparar os resultados obtidos com os filmes de ZN com resultados de outros pesquisadores para filmes depositados em diversas

técnicas de deposição, foram realizadas pesquisas sem ser encontrados trabalhos que relatem experiências com filmes de ZnO dopado com nitrogênio utilizado com sensor de qualquer tipo de gás, sendo de grande importância os resultados obtidos neste trabalho quando relacionados com filmes de ZN.

Na tabela 27 e figura 92 são apresentados os tempos de resposta e recuperação dos filmes de ZN para as concentrações de 0,04 e 0,08%vol. de vapor de etanol na  $T_d = 375\text{ °C}$  e  $T_{op} = 350\text{ °C}$ .

Tabela 27: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na  $T_{op} = 350\text{ °C}$ , na presença de 0,04 e 0,08%vol. de vapor de etanol e  $T_d = 375\text{ °C}$

Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e Tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) (min).			$T_d = 375\text{ °C}$
Filme	Porcentagem de volume de etanol (%)	$t_{res}$	$t_{rec}$
ZnO		0,46	0,28
ZN1	0,04	0,50	5,40
ZN2		0,87	0,60
ZnO		0,66	0,40
ZN1	0,08	0,83	0,67
ZN2		1,33	0,46

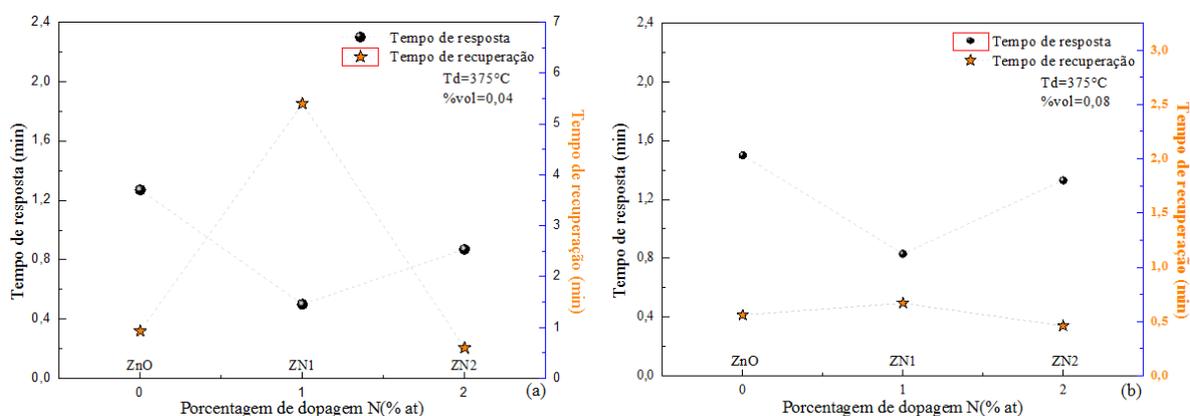


Figura 92: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 em relação à porcentagem de dopagem de N, na presença de 0,04 (a) e (b) 0,08%vol. de etanol, obtidos na  $T_d = 375\text{ °C}$  e  $T_{op} = 350\text{ °C}$ .

Com base nos resultados apresentados na tabela 27 os valores mínimos de  $t_{res}$  foram apresentados pelos filmes de ZN1 para as duas concentrações de vapor de etanol, já os tempos mínimos de  $t_{rec}$  foram apresentado pelos filmes de ZN2. Quando analisado o comportamento dos filmes de ZN em relação ao aumento de

porcentagem de dopagem com nitrogênio, observa-se a diminuição e posterior aumento do  $t_{res}$  para filmes de ZN1 e ZnO para 0,04 %vol. de vapor de etanol. Já na concentração maior de volume de etanol (0,08 %vol.) a tendência é inversa para o  $t_{res}$ , pois observa-se aumento e posterior diminuição dos  $t_{rec}$ .

Na tabela 28 e figura 93 são apresentados os tempos de resposta e recuperação dos filmes de ZN para as concentrações de 0,04 e 0,08%vol. de vapor de etanol na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tabela 28: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) dos filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 obtidos na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$ , na presença de 0,04 e 0,08 %vol. de vapor de etanol e  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e Tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) (min). $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$			
Filme	Porcentagem de volume de etanol (%)	$t_{res}$	$t_{rec}$
ZnO		1,27	0,93
ZN1	0,04	1,33	0,86
ZN2		0,50	0,60
ZnO		1,5	0,56
ZN1	0,08	0,83	1,00
ZN2		0,50	0,63

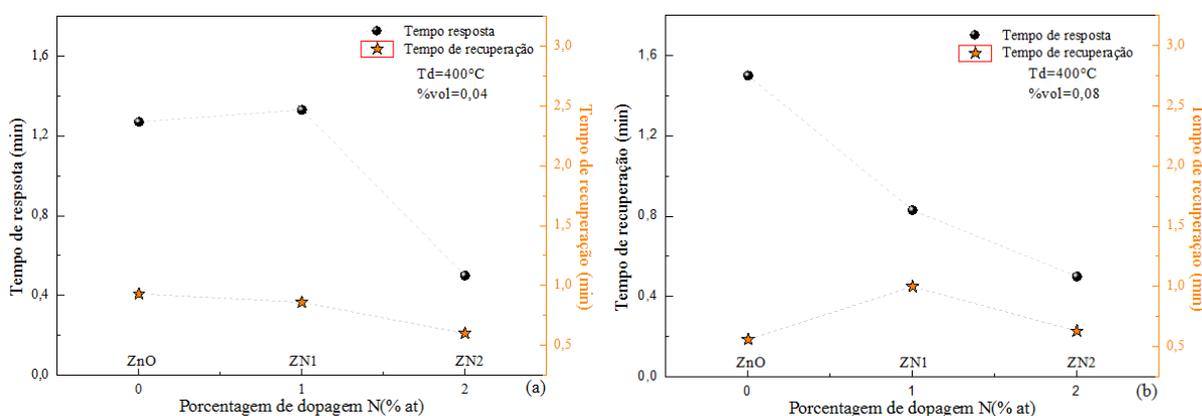


Figura 93: Tempo de resposta ( $t_{res}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de filmes de ZnO intrínseco, ZN1 e ZN2 em relação à porcentagem de dopagem de N, na presença de 0,04 (a) e (b) 0,08%vol. de etanol, obtidos na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  e  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Se comparados os valores de  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  dos filmes de ZN na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  apresentados na tabela 28 e figura 93(a) mostram que, quando comparados os  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  dos filmes de ZnO intrínseco com os filmes de ZN1 e ZN2 na concentração de 0,04%vol. de vapor etanol o valor  $t_{res}$  do filme ZN1 teve leve aumento e posterior diminuição com o aumento da porcentagem de dopagem. Já para os filmes de ZN2

a tendência foi só de redução do valor com o aumento da porcentagem de dopagem. Para a concentração maior de volume de vapor de etanol (figura 93(b)) o  $t_{res}$  e o  $t_{rec}$  tiveram comportamento inverso ao apresentado na concentração de vapor menor. Pois o  $t_{res}$  teve tendência a diminuir com o incremento da porcentagem de dopagem em quanto o  $t_{rec}$  teve leve aumento para ZN1 e diminuição para ZN2.

#### 4.4.2.1 Reprodutibilidade dos filmes de ZN

Como relatado no item 2.5.4.3 a reprodutibilidade se reflete na habilidade de produzir a “mesma” resposta para uma mesma concentração de gás. A figura 94 apresentadas curvas da reprodutibilidade de filmes de ZN1 na  $T_{op} = 350 \text{ °C}$  para ciclos repetitivos de 0,04%vol. de etanol.

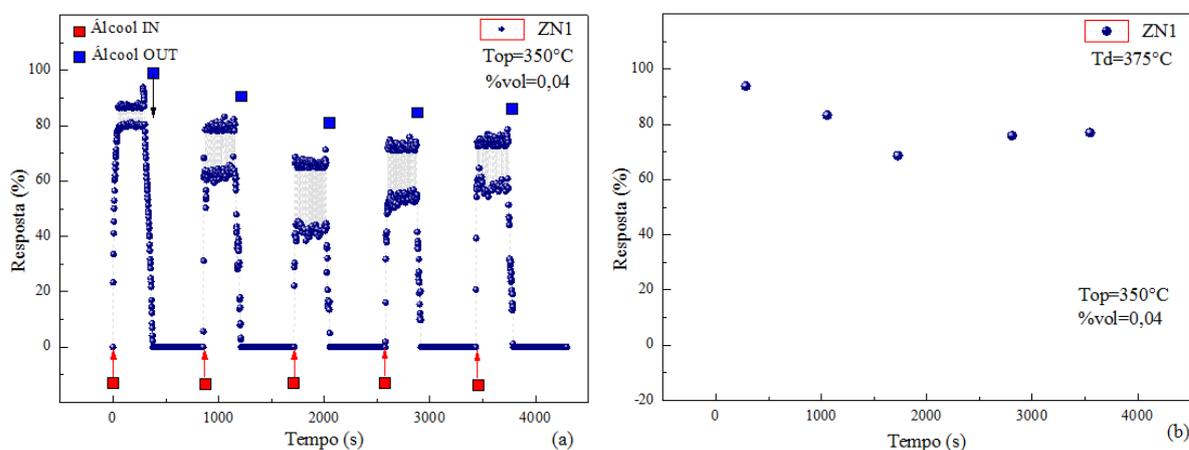


Figura 94: Curvas da reprodutibilidade da resposta em função do tempo (s) em filmes de ZN1 na  $T_{op} = 350 \text{ °C}$  e 0,04%vol. de vapor de etanol, obtidos na  $T_d = 375 \text{ °C}$ .

As curvas da reprodutibilidade apresentadas na figura 94 mostram como a intensidade da resposta dos filmes de ZN1 se incrementa rapidamente nos diferentes ciclos de entrada do vapor na câmara até atingir seu valor de equilíbrio. Quando introduzido o ar na câmara, a resposta dos filmes diminui até um valor base (70%), indicando excelente reversibilidade na resposta do sensor. Este comportamento se repete para os diferentes ciclos realizados mostrando uma excelente reprodutibilidade. Já na figura 94(b) podem ser observadas as diferentes porcentagens de resposta dos ciclos na presença de vapor de etanol, respostas com valores superiores (70 - 95 %) dos apresentados pelos filmes de ZA.

Com o objetivo de conhecer o comportamento dos filmes de ZN1 em relação à temperatura de operação são apresentadas na figura 95 curvas da resistência em relação ao tempo dos filmes de ZN1, na  $T_d = 375 \text{ °C}$ , em diferentes  $T_{op}$ .

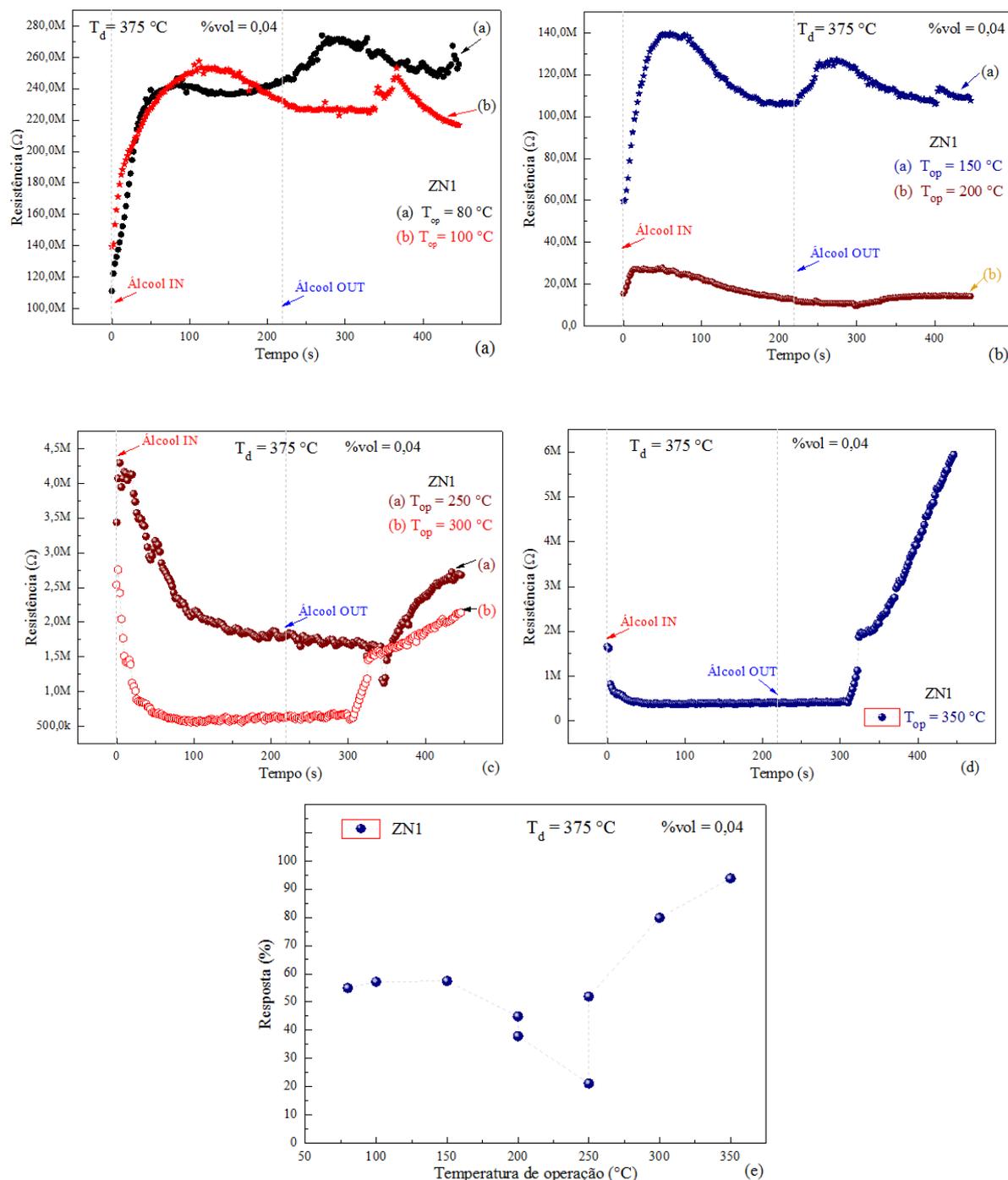


Figura 95: Curvas da resposta de filmes de ZN1 em função do tempo (s) obtidos na  $T_d = 375\text{ °C}$ , para  $T_{op} = (80\text{ e }100\text{ °C})$  (a),  $(150\text{ e }200\text{ °C})$  (b),  $(250\text{ e }300\text{ °C})$  (c),  $350\text{ °C}$  (d) e porcentagem de resposta (e).

Com base na figura 95 foi observado que, o comportamento apresentado pelos filmes de ZN1 na presença do vapor de etanol, para  $T_{op} \leq 150\text{ °C}$  foi o comportamento típico de filmes tipo p, ou seja, aumento da resistência na presença do vapor de etanol, (confirmando assim o tipo de condutividade dos filmes de ZN1).

Para temperaturas de operação compreendidas na faixa de 200 a 250 °C, durante os primeiros 30 a 40 segundos foi observado o comportamento típico de um

material tipo p (aumento da resistência) após este tempo os filmes de ZN1 passaram a apresentar comportamento típico de um material tipo n (diminuição da resistência).

Para  $T_{op} \geq 250$  °C os filmes de ZN1 na presença de 0,04%vol. de vapor de etanol apresentaram comportamento típico de um material tipo n (diminuição da resistência na presença de gás redutor).

Este tipo de comportamento já foi relatado por outros autores (Pati et al., 2013; Nisha et al., 2013; Al-Hardan et al., 2010), em filmes de ZnO nas  $T_{op} = (300$  °C), (100 - 225 °C), (350 - 380 °C), respectivamente. Estes pesquisadores relataram diversas teorias como: rompimento de alcanos e reação do oxigênio na rede do ZnO na detecção de butano, mudanças na densidade de portadores majoritários podem levar à inversão do tipo de portadores móveis na superfície e origem do tipo de condutividade tipo p relacionada com o tratamento térmico.

Este tipo de comportamento poderia estar relacionado ao incremento da temperatura de operação, fazendo que um número maior de elétrons pule para a banda de condução desde a banda de valência, fazendo que se tenha uma mudança do tipo p (dominada pelas lacunas) para o tipo n (dominado por elétrons) (Rani et al., 2008).

Outra característica que cabe ser ressaltada é o melhoramento da resposta dos filmes em relação a  $T_{op}$  já que como observado na figura 95 (e) o valor da resposta dos filmes cresce (55 – 93 %) quando incrementada a  $T_{op}$ . Cabe ressaltar que não foi encontrada literatura que explique este tipo de comportamento em filmes de ZnO:N.

#### **4.4.3 Testes dos filmes de ZNA como sensor resistivo de vapor de etanol**

Com o objetivo de conhecer o comportamento dos filmes de ZnO co-dopados com nitrogênio e alumínio (ZNA) como sensor de gás resistivo, foram escolhidos os filmes de ZNA.5, os quais foram depositados na temperatura de 400 °C. Estes filmes foram escolhidos já que apresentaram maior densidade de portadores e mobilidade quando comparados com os outros filmes de ZNA.

Na figura 96 (a e b) podem ser observadas as curvas da resistência e resposta do comportamento dos filmes de ZNA.5, como sensor resistivo, depositados na  $T_d = 400$  °C,  $T_{op} = 350$  °C na presença de 0,04%vol. de vapor de etanol.

Como observado nesta figura a resistência dos filmes diminui na presença do

vapor de etanol com comportamento contrario ao apresentado pelos filmes de tipo p. Este comportamento foi relatado no item 4.6.2.1. Já na figura 96 (b) observamos que o valor máximo de resposta dos filmes de ZNA.5 na presença de vapor de etanol foi de aproximadamente 31,55 %, valor este muito baixo quando comparado com os filmes de ZA e ZN nesta  $T_{op}$  e concentração de etanol.

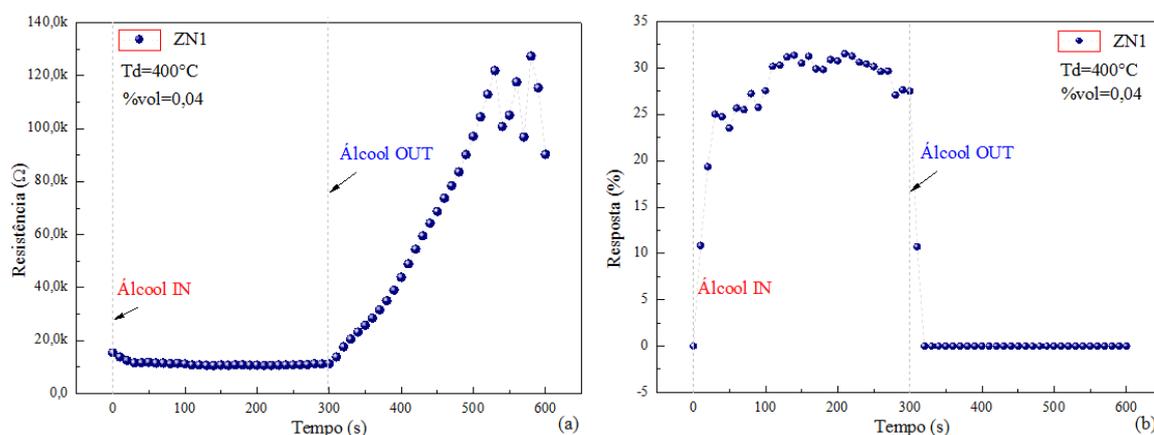


Figura 96: Gráfico da variação da resistência (a) e da porcentagem de resposta (b) de filmes de ZNA.5 obtidos na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,04%vol. de etanol.

Já os tempos destes filmes foram de 1,66 e 1,5 min para o  $t_{res}$  e o  $t_{rec}$  respectivamente. Estes valores são mais elevados que os apresentados pelos filmes de ZA e ZN. Hikku et al., (2017) relataram que filmes de ZnO co-dopados com Sn e Al apresentaram o  $t_{res}$  e o  $t_{rec}$  de 0,5 e 0,33 min, respectivamente.

#### 4.4.3.1 Reprodutibilidade dos filmes de ZNA

Na figura 97(a e b) podem ser observadas as curvas de reprodutibilidade de filmes de ZNA.5 na presença de 0,04 %vol. de etanol na  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$ .

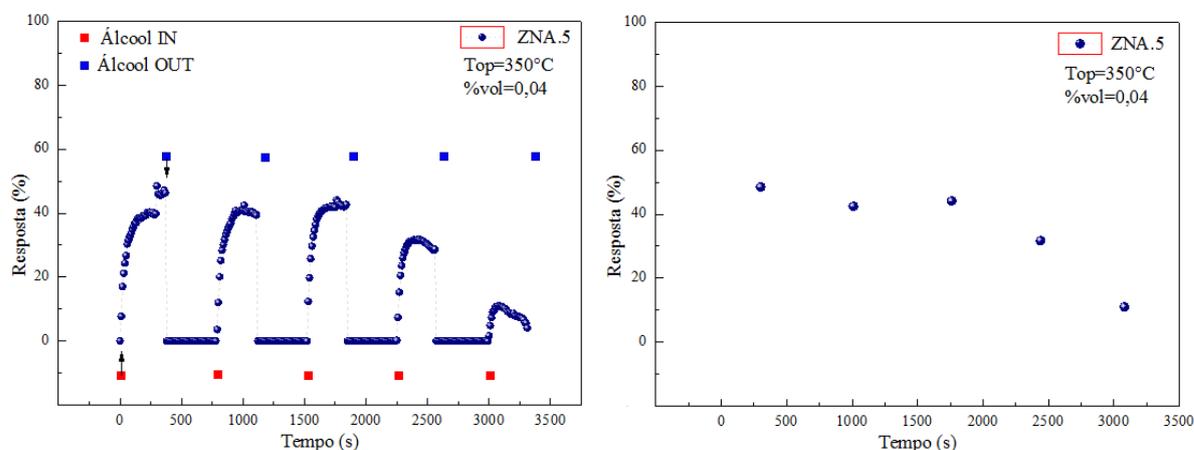


Figura 97: Gráfico da reprodutibilidade de filmes de ZNA.5 depositados na  $T_d = 400 \text{ }^\circ\text{C}$  em função do tempo (s) para  $T_{op} = 350 \text{ }^\circ\text{C}$  e 0,04 %vol. de etanol.

As curvas da reprodutibilidade apresentadas na figura 97 mostram como a intensidade da resposta dos filmes de ZNA.5 se incrementa rapidamente até atingir seu valor de equilíbrio nos tres primeiros ciclos. Já nos seguintes ciclos observa-se diminuição na resposta dos filmes sem boa reprodutibilidade. Os filmes apresentaram o comportamento típico do sensor de vapor etanol quando introduzido ar na câmara, a resposta dos filmes diminuem até um valor base, indicando boa reversibilidade na resposta do sensor. Este comportamento se repete para os diferentes ciclos realizados, mas sem se obter valores de porcentagens repetitivos aceitáveis.

Foi observado que a reprodutibilidade dos filmes de ZNA.5 não apresentaram uma reprodutibilidade suficiente para garantir respostas confiáveis dos filmes no uso como sensor de gás etanol.

## CAPITULO 5 - CONCLUSÕES

Filmes de ZnO dopados com alumínio, nitrogênio e co-dopados com nitrogênio e alumínio foram obtidos pela técnica de spray-pirólise com diferentes concentrações de dopagem. Os resultados apresentados mostraram que as condições de deposição ( $T_d$  e  $C(\%at.)$ ) são aspectos com forte influência nas propriedades dos filmes de ZA, ZN e ZNA. Assim pode-se concluir que:

- Foi encontrado que os filmes de ZA, ZN e ZNA são policristalinos com picos de difração característicos da estrutura hexagonal wurtzita com crescimento preferencial ao longo do plano (002). Não sendo encontradas fases secundárias. O tamanho médio dos cristalitos variou entre 34,73 e 55,54 nm.
- Quando analisada a morfologia dos filmes constatou-se a que as temperaturas de deposição de 375 e 400 °C são propícias para obter filmes com boa uniformidade, sem trincas e aderência ao substrato.
- Foi constatado que as curvas de variação da condutividade elétrica em função da temperatura de medida, apresentam um comportamento característico de material semiconductor, nas quais foram identificadas duas regiões, a saber: região de temperatura alta ( $T_A \geq 315$  °C) e região de temperatura baixa ( $T_B \leq 250$  °C).
- Os menores  $t_{res}$  e  $t_{rec}$  foram apresentados pelos filmes de ZnO para a concentração de 0,04 %vol. de etanol da  $T_d = 375$  °C.
- Foi observada a utilidade do sistema de medição de resposta dos filmes na presença de gás redutor para determinar o tipo de condutividade dos filmes de ZN quando não conhecida sua condutividade.
- Os filmes que apresentaram os melhores ciclos de reprodutibilidade foram os filmes de ZN1 na  $T_d = 375$  °C para 0,04%vol de etanol.
- Foi observada a mudança no tipo de condutividade dos filmes de ZN em relação a  $T_{op}$ . Já que em  $T_{op}$  inferiores a 200 °C foi observado o aumento da resistência dos filmes quando na presença do vapor de etanol. Em  $T_{op}$  superiores (250 – 350 °C) os filmes de ZN tipo p se comportaram como filmes de ZN tipo n.
- Foi comprovada a possibilidade de aplicação dos filmes de ZN como sensor resistivo de vapor etanol, pois a melhor porcentagem de resposta (96,23%) na presença de vapor de etanol (0,04%) foi apresentada pelos filmes de ZN1.

## **CAPITULO 6 SUGESTÕES**

### **Sugere-se:**

- Fabricar homojunções baseadas em filmes de ZnO, ZA, ZN e ZNA visando sua aplicação como sensor de gás.
- A construção de uma câmara de gás para o teste das homojunções como sensores de gás.
- Sugere-se o uso de outros co-dopantes como Na, ou Li para assim conhecer o comportamento destes filmes de ZnO co-dopados depositados pela técnica de spray-pirolise
- Utilização de outros gases para conhecer a seletividade dos sensores produzidos com filmes de ZnO obtidos por spray-pirólise.

**CAPITULO 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.**

Ajili M., Jebbari N., Turki K. N. and Castagné M. (2012). Effect of Al-doped on physical properties of ZnO Thin films grown by spray pyrolysis on SnO<sub>2</sub>: F/glass. *EPJ Web of Conferences* 29, 00002.

Aroutiounian V. (2007) Metal oxide hydrogen, oxygen, and carbon monoxide sensors for hydrogen setups and cells. *International Journal of Hydrogen Energy* 32. 1145 – 1158.

Arya S.K., Saha S, Ramirez-Vick.J.E., Gupta V., Bhansali S., Singhe S. P. (2012) Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: Review. *Analytica Chimica Acta* 737. 1– 21.

Aslan M.H., Oral A.Y., Mensur E., Gul A., Basaran E. (2004). Preparation of c-axis-oriented zinc-oxide thin films and the study of their microstructure and optical properties. *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 82(4), 543–552.

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

(b) Bacaksiz E., Çankaya G., Polat I., Yilmaz S., Duran C., Altunbas M. (2010). Structural and electrical characterization of ZnO-based homojunctions. *Journal of Alloys and Compounds* 496. 560–565.

Barsan N e Weimar U. (2001) Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *Journal of Electroceramics* 7. 143–167.

Bates C. H., White W. B., Roy R. (1962). New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. *Science* 137 993.

Bayvel L. e Orzechowski Z. (1993) Liquid Atomization, Taylor & Francis, Washington DC.

Beckel D., Biebele-Hutter, A., Harvey, A., Infortuna, A., Muecke, U.P., Prestat, M., Rupp, J.L.M., Gaucker, L.J. (2007). Thin films for micro solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources* 173. 325 – 345.

Bedia A., Bedia F.Z, Aillerie M., Maloufi N., Benyoucef B. (2015). Morphological and Optical properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis on glass substrates at various temperatures for integration in solar cell. *Energy Procedia* 74. 529 – 538.

Bian J., Li X., Chen L., Yao Q. (2004). Properties of undoped n-type ZnO film and N-In codoped p-type ZnO film deposited by ultrasonic spray pyrolysis. *Chemical Physics Letters* 393. 256–259.

Bilgin V., Kose S., Atay F, Akyuz I. (2005). The effect of substrate temperature on the structural and some physical properties of ultrasonically sprayed CdS films. *Materials Chemistry and Physics* 94. 1. 103-108.

- Bu I.Y.Y. (2015). Sol–gel synthesis of p-type zinc oxide using aluminium nitrate and ammonia. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 28. 91–96.
- Capone S., Forleo A., Francioso L., Rella R., Siciliano P., Spadavecchia J., Presicce D.S., Taurino A.M. (2003). *Journal Optoelectronic Advanced Materials* 5. 1335–1348.
- CACM Dias (2005). Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Matéria* (Rio J.) 11. 3.
- Caglar Y., Caglar M., Ilican S. (2012). Microstructural, optical and electrical studies on sol gel derived ZnO and ZnO:Al films. *Current Applied Physics* 12, 3. 963-968.
- Chen X., Zhang Z., Yao B., Zhang Y., Gu Y., Zhao P., Li B., Shen D. (2016). The effect of boron on the doping efficiency of nitrogen in ZnO. *Journal of Alloys and Compounds* 672. 260-264.
- Chen Z.W., Jiao Z., WuaM.H., ShekC.H., WubC.M.L., Lai J.K.L. (2011). Microstructural evolution of oxides and semiconductor thin films. *Progress in Materials Science* 56. 901–1029.
- Choy K.L. (2003). Chemical vapor deposition of coatings. *Progress in Materials Science* 48 57–170.
- Chi C-Y., Chen H-I, Chen W-C, Chang C-H., Liu W-C. (2018). Formaldehyde sensing characteristics of an aluminum-doped zinc oxide (AZO) thin-film-based sensor. *Sensors and Actuators B*. 255 3017–3024.
- Cloupeau M. e Prunet-Foch B. (1990). Electrostatic spraying of liquids: main functioning modes. *Journal Electrostatic* 25. 165–184.
- Coleman V.A. e Jagadish C. (2006). Zinc Oxide Bulk, Thin Films and Nanostructures.1-20.
- Deng X., Zhang L., Guo J., Chen Q., Ma J. (2017). ZnO enhanced NiO-based gas sensors towards ethanol. *Materials Research Bulletin* 90. 170–174.
- Ding J.J., Ma S.Y., Chen H.X., Shi X.F., Zhou T.T., Mao L.M. (2009). Influence of Al-doping on the structure and optical properties of ZnO films. *Physica B* 404. 2439–2443.
- Dulub O., Boatner L. A., Diebold U. (2002). STM study of the geometric and electronic structure of ZnO(0001)-Zn, (000-1)-O, (10-10), and (11-20) surfaces. *Surface Science* 519. 201-217.
- Duminica F.D., Maury F., Abisset S. (2007). Pyrosol deposition of anatase TiO<sub>2</sub> thin films starting from Ti(OiPr)<sub>4</sub>/acetylacetone solutions. *Thin Solid Films* 515. 7732–7739.
- Duta M., Mihaie S., Munteanu C., Anastasescu M., Osiceanu P., Marin A., Preda S., Nicolescu M., Modreanu M., Zaharescu M., Gartner M. (2015). Properties of In–N codoped p-type ZnO nanorods grown through a two-step chemical route. *Applied Surface Science* 344. 196–204.

- Enigochitra A.S., Perumal P., Sanjeeviraja C., C., Deivamani D., Boomashri M. (2016). Influence of substrate temperature on structural and optical properties of ZnO thin films prepared by cost-effective chemical spray pyrolysis technique. *Superlattices and Microstructures* 90. 313-320.
- Fan Z. e Lu J. G. (2005). Gate-refreshable nanowire chemical sensors. *Applied Physics Letters* 86. 123510.
- Filipovic L., Selberherr S., Mutinati G.C., Brunet E., Steinhauer S., Kock A., Teva J., Kraft J., Siegert J., Schrank F. (2013). Modeling Spray Pyrolysis Deposition. *Proceedings of the World Congress on Engineering Vol II*. London, UK.
- Fraden J. (2010). Handbook of Modern Sensors. Physics, Designs and Applications. Vol. 4. Springer New York. Disponível em: <www.PlentyofeBooks.net>. Acesso em: 08-11-2016.
- Francioso L., Forleo A., Taurino A.M., Siciliano P., Lorenzelli L., Guarnieri V. (2008). Linear temperature microhot plate gas sensor array for automotive cabin air quality monitoring. *Sensors and Actuators B* 134. 660-665.
- Galstyan V., Comini E., Baratto C., Faglia G., Sberveglieri G. (2015). Nanostructured ZnO chemical gas sensors. *Ceramics International* 41.14239–14244.
- Gruber D., Kraus F., Müller J. (2003). A novel gas sensor design based on CH<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O plasma etched ZnO thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical* 92. 81-89.
- Guglielmi M. e Carturan G., (1998). Precursors for sol-gel preparations. *Journal of Non-Crystalline Solids* 100. 16–30.
- Guild C., Biswas S., Meng Y., Jafari T., Gaffney A.M., Suib S.L. (2014). Perspectives of spray pyrolysis for facile synthesis of catalysts and thin films: An introduction and summary of recent directions. *Catalysis Today* 238. 87–94.
- Guo W., Liu T., Zhang H., Sun R., Chen Y., Zeng W., et al., (2012). Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology, *Sensors and Actuators B* 166–167. 492–499.
- Guzzo T.Z.L. (2014). Filmes nanoestruturados de óxido de zinco para aplicação em conversão fotovoltaica de energia. 140f. *Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência dos Materiais)* - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.
- Hassan M.M., Khan W., Mishra P., Islam S.S., Naqvi A.H. (2017). Enhancement in alcohol vapor sensitivity of Cr doped ZnO gas sensor. *Materials Research Bulletin* 93 391–400.
- Hassan H.S., Kashyout A.B., Morsi I., Nasser A.A.A. Ali I (2014). Synthesis, characterization and fabrication of gas sensor devices using ZnO and ZnO:In nanomaterials. *Beni-suef University Journal of Basic and Applied Sciences* 3. 216-221.

- Hazra S.K e Basu S. (2006). Hydrogen sensitivity of ZnO p–n homojunctions. *Sensors and Actuators B* 117. 177–182.
- Henrich V.E. e Cox P.A. (1993). *The Surface Science of Metal Oxides*, Advanced Materials Cambridge University Press, Cambridge.
- Hikku G.S., Krishna Sharma R., William R.V., Thiruramanathan P., Nagaveena S. (2017). Al-Sn doped ZnO thin film nanosensor for monitoring NO<sub>2</sub> concentration. *Journal of Taibah University for Science* 11. 576-582.
- Ho K.K., Cheol K.P., Young D.M. (1997). Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency magnetron sputtering. *Journal of Applied Physics* 81. 12, 7764-7772.
- <http://www.directvacuum.com/sputter.asp>. Acessado 28-02-2016.
- Huang X.J., Choi Y.K. (2007). Chemical sensors based on nanostructured materials. *Sensors and Actuators B* 122. 659–671
- Hubert T., Boon-Brett L., Black G., Banach U. (2011). Hydrogen sensors – A review. *Sensors and Actuators B* 157. 329– 352.
- IFS.USP. (2018). Condutividade Elétrica e Efeito Hall em semicondutores – em função da temperatura. Universidade de São Paulo Instituto de Física de São Carlos *Laboratório Avançado de Física*. Disponível em <<http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApostilas/ApEfHall-CondEletr/hall-1.pdf>>. Acessado em 15-01-2018.
- Ismail A., Abdullah M.J., Qaeed M.A. (2015). The effect of substrate temperatures on the structural, optical and electrical properties of N–Al codoped ZnO thin films. *Journal of Luminescence* 164. 69–75.
- Kamloth-P K. (2008). Semiconductor Junction Gas Sensors. *Chemical Reviews* 108, 367-399.
- Kim H-J., Choi K-II., Kim K-M., Na C.W., Lee J-H. (2012). Highly sensitive C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH sensors using Fe-doped NiO hollow spheres. *Sensors and Actuators, B: Chemicals* 171–172. 1029-1037.
- Kim II-D., Rothschild A., Tuller H. L. (2013). Advances and new directions in gas sensing devices. *Acta Materialia* 6. 974–1000.
- Kisi E., Elcombe H., M. M., (1989) Parameters for the wurtzite structure of ZnS and ZnO using powder neutron diffraction. *Acta Crystallographica Section C. Structural Chemistry* C 45. 1867.
- Kong YC, Yu DP, Zhang B, Fang W, Feng SQ. (2001). Ultraviolet-emitting ZnO nanowires synthesized by a physical vapor deposition approach. *Applied Physics Letters* 78 (4). 407-409.
- Kolhe P.S., Shinde A.B., Kulkarni S.G., Maiti N., Koinkar P.M., Sonawane K.M. (2018). Gas sensing performance of Al doped ZnO thin film for H<sub>2</sub>S detection. *Journal of Alloys and Compounds* 748. 6-11.

- Kogure T, Bando Y., (1993). *Journal of Electronic Microscopy*. 47 7903.
- Krishnamoorthy S. e Iliadis A.A. (2008). Properties of high sensitivity ZnO surface acoustic wave sensors on SiO<sub>2</sub>/(1 0 0) Si substrates. *Solid-State Electronics* 52. 1710–1716.
- Kupriyanov, L.Y. (1996). Physical chemical basics of the method of semiconductor sensors. *Semiconductor Sensors in Physico-Chemical Studies Handbook of Sensors and Actuators*. Chapter 1 - Vol 4, 5–101.
- Lin BX, Fu ZX, Jia YB. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Appliance Physics Letters* 79. 943.
- Li Z., Huang Y., Zhang S., Chen W., Kuang Z., Ao D., Liu W., Fu Y. (2015). A fast response & recovery H<sub>2</sub>S gas sensor based on  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticles with ppb level detection limit. *Journal of Hazardous Materials* 300. 167–174.
- Liu S.Y., Peng S.J., Ma J., Li G.J., Qin X.S., Li M.M., Wang Q. (2017). Structure and thermoelectric properties of Al-doped ZnO films prepared by thermal oxidization under high magnetic field. *Superlattices Microstructure* 104. 282–290.
- Look D.C., Clafin B.B., Cantwell G., Park S.J., Renlung G.M., in: Nickel N.K., Terukov E. (Eds.) (2005). Zinc oxide— A material for Applications for Micro and Optoelectronic Applications, *Springer*.
- Lu H, Zhou P., Liu H., Zhang L, Yu Y., Li Y., Wang Z. (2016). Effects of nitrogen and oxygen partial pressure on the structural and optical properties of ZnO:N thin films prepared by magnetron sputtering. *Materials Letters* 165. 123–126.
- Lu J.G., Ye Z.Z., Zeng Y.J., Zhu L.P., Wang L., Yuan J., Zhao B.H., Liang Q.L. (2006). Low resistivity stable p-type ZnO thin films realized using a Li-N dual acceptor doping method. *Journal Appliance Physics*. 100. 073714-2.
- Lung C., Toma M., Pop M., Marconi D., Pop A. (2017). Characterization of the structural and optical properties of ZnO thin films doped with Ga, Al and (Al + Ga). *Journal of Alloys and Compounds* 725. 1238 e 1243
- Lundstrom L. (1996). Approaches and mechanisms to solid state based sensing. *Sensors and Actuators B* 35-36. 11-19.
- Lupan O., Chai G., Chow L. (2007). Fabrication of ZnO nanorod-based hydrogen gas nanosensor. *Microelectronic Journal* 38. 1211-1216.
- Lupan O., Chow L., Shishiyanu S., Monaico E., Shishiyanu, Sontea V., Roldan Cuenya B., Naitabdi A., Park S., Schulte A. (2009). Nanostructured zinc oxide films synthesized by successive chemical solution deposition for gas sensor applications *Materials Research Bulletin* 44. 63–69.
- Lu J.G., Zhu L.P., Ye Z.Z., Zhuge F., Zhao B.H., Huang J.Y., Wang L., Yuan J. (2005). p-type ZnO films by codoping of nitrogen and aluminum and ZnO based p–n homojunctions. *Journal of Crystal Growth* 283. 413–417.

- Martins R., Fortunato E., Nunes P., Ferreira I., Marques A., Bender M., Katsarakis N., Cimalla V. and Kiriakidis G. (2004). Zinc oxide as an ozone sensor. *Applied Physics Letters* 96. 1398-1408.
- Matsumura S., Maekawa T., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. (1989). Role of additives on alcohol sensing by semiconductor gas sensor. *Chemical Letters* 5. 845.
- Maurity A.J.S., Lunas F.R., Carvalho C.L., Reynoso V.C.S., Aquino H.A. (2012). Construção de um sistema de caracterização das propriedades de transporte de filmes finos pelo efeito Hall. *Revista Brasileira de Ensino de Física*. 34. n.1. 1307.
- Mendelson M.I. (1969). Average Grain Size in Polycrystalline Ceramics. *Journal American Ceramics Society*. 52. 443–446.
- Miki-Yoshida M., Andrade E. (1993). Growth and structure of tin dioxide thin films obtained by an improved spray pyrohydrolysis technique. *Thin Solid Films* 224. 87–96.
- Mishra K.U., Singh J. (2008). *Semiconductor Device Physics and Design*. 1. ed. Editora Springer.
- Neri G. (2015). First Fifty Years of Chemosensitive Gas Sensors. *Chemosensors*. 3 1-20.
- Nisha R, Madhusoodanan KN, Vimalkumar TV, Vijayakumar KP. (2012). Effect of indium doping on the gas sensing behavior of zinc oxide films obtained by chemical spray pyrolysis method. *IEEE Physics and Technology Sensors (ISPTS)*: 204-7.
- Norton D.P., Heo Y.W., Ivill M.P., Ip K., Pearton S.J., Chisholm M.F., Steiner T. (2004). ZnO: growth, doping & processing. *Materials Today* 7 34-40.
- Nripasree N., Deepak K.N. (2016). Structural, optical and electrical properties of SnAN codoped p type ZnO thin films prepared by spray pyrolysis technique for diode applications. *Materials Science and Engineering B* 211. 121–127
- Ohring M. (1991). *The Materials Science of Thin Films*. 1.ed. New Jersey. Stevens Institute of Technology. 79p.
- Okuyama K., Lenggoro I.W. (2003). Preparation of nanoparticles via spray route. *Chemical Engineering Science* 58. 537–547.
- Ortega J.J., Ortiz-Hernández A.A., Berumen-Torres J., Escobar-Galindo R., Méndez-García V.H., Araiza J.J. (2016). Ag-N dual acceptor doped p-type ZnO thin films by DC reactive magnetron co-sputtering. *Materials Letters* 181. 12–15.
- Pathak T.K., Kumar V., Swart H.C., Purohit L.P. (2016). Electrical and optical properties of p-type codoped ZnO thin films prepared by spin coating technique. *Physica E* 77. 1–6
- Pati S, Maity A, Banerji P, Majumder SB. (2013). Temperature dependent donor-acceptor transition of ZnO thin film gas sensor during butane detection. *Sensors and Actuators B*. 183:172-8.
- Patil B.B., Pawar S.H., (2007). “Spray pyrolytic synthesis of samarium doped ceria

(Ce<sub>0,8</sub>Sm<sub>0,2</sub>O<sub>1,9</sub>) films for solid oxide fuel cell applications". *Applied Surface Science* 253. 4994 – 5002.

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.

Phillips J. C. (1973). Bonds and Bands in Semiconductors, *Materials science and Technology Academic*, New York.

Prajapati C.S., Kushwaha A., Sahay P.P. (2013). Effect of Al dopants on the structural, optical and gas sensing properties of spray-deposited ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics* 142 276-285.

Rani S, Bhatnagar MC, Roy SC, Puri NK, Kanjilal D. (2008). P-type gas sensing behavior of undoped SnO<sub>2</sub> thin films irradiated with a high-energy ion beam. *Sensors Actuators B*. 135: 35-9.

Ravichandran K. e Philominathan P. (2008). Investigations on microstructural and optical properties of CdS films fabricated by a low-cost, simplified spray technique using perfume atomizer for solar cell applications. *Solar Energy* 82. 11. 1062-1066.

Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U. (2006). Basics of oxygen and SnO<sub>2</sub> interaction; work function change and conductivity measurements. *Sensors and Actuators B: Chemical* 118. (1–2) 78–83.

Sahay P.P., Nath R.K. (2008). Al-doped ZnO thin films as methanol sensors. *Sensors and Actuators B* 134 654–659.

Sajeesh T.H., Warriar A.R., Kartha C.S., Vijayakumar K.P. (2010). Optimization of parameters of chemical spray pyrolysis technique to get n and p-type layers of SnS. *Thin Solid Films* 518. 4370–4374.

Sanchez, S.A.I. (2014). Preparação e Caracterização de Filmes de ZnO para utilização como sensores de Gás. 127f. *Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais)* - Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro.

Sankar R.G., Navaneethan M., Mani K.G., Ponnusamy S., Tsuchiya K., Muthamizhchelvan C., Kawasaki S., Hayakawa Y. (2017). Influence of Al doping on the structural, morphological, optical, and gas sensing properties of ZnO nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* 698. 555-564.

Sberveglieri G. (1992). Classical and novel techniques for the preparation of SnO<sub>2</sub> thin-film gas sensors. *Sensors and Actuators B*. 6. 239-247.

Schierbaum K-D. (1995). Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: recent trends. *Sensors and Actuators B* 24-25. 239-247.

Semancik, S. e Cavicchi R.E. (1992). The use of surface and thin film science in the development of advanced gas sensors. *Applied Surface Science* Vol. 70/71. 337-346.

- Siefert W. (1984(a)). Corona spray pyrolysis: a new coating technique with an extremely enhanced deposition efficiency. *Thin Solid Films* 120. 267–274.
- Siefert W. (1984(b)). Properties of thin  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{SnO}_2$  films prepared by corona spray pyrolysis, and a discussion of the spray pyrolysis process. *Thin Solid Films* 121. 275–282.
- Shao C., Chang Y., Long Y. (2014). High performance of nanostructured ZnO film gas sensor at room temperature. *Sensors and Actuators B* 204.666–672.
- Sheeba N.H., Vattappalam S.C., Okram G.S., Sharma V., Sreenivasan P.V., Mathew S., ReenaPhilip R. (2017). Studies on Photoresponse and LPG sensitivity of transparent Al doped ZnO thin films prepared by thermal evaporation technique. *Materials Research Bulletin* 93. 130–137.
- Shinde V., Gujar T., Lokhande C., Mane R., Han S. (2007). Use of chemically synthesized ZnO thin film as a liquefied petroleum gas sensor. *Materials Science Engeneering. B* 137.119-125.
- Shukla R.K., Srivastava A., Dubey K.C. (2006). Growth of transparent conducting nanocrystalline Al doped ZnO thin films by pulsed laser deposition. *Journal of Crystal Growth* 294. 2. 427-431.
- Son J.Y., LimS.J., Cho J.H., Seong W.K., Kim H. (2008). Synthesis of horizontally aligned ZnO nanowires localized at terrace edges and application for high sensitivity gas sensor. *Applied Physics Letters* 93. 053109.
- Sui Y.R., Yao B., Xiao L., Yang L.L., Cao J., Li X.F., Xing G.Z., Lang J.H., Li X.Y., Lv S.Q., MengX.W., Liu X.Y., Yang J.H. (2013). Fabrication and characterization of P–N dual acceptor doped p-type ZnO thin films. *Applied Surface Science* 287. 484– 489.
- Sun, Y., Zhao, Z., Li, P., Li G., Chen Y., Zhang W., Hua, J. (2015). Er-doped ZnO nanofibers for high sensibility detection of ethanol. *Applied Surface Science* 356. 73–80.
- Swapna R., Santhosh Kumar M.C. (2013).Deposition of Na–N dual acceptor doped p-type ZnO thin films and fabrication of p-ZnO:(Na, N)/n-ZnO:Eu homojunction. *Materials Science and Engineering B* 178. 1032– 1039.
- Tang H.X., Yan M., Zhang H., Li S.H., Ma X.F., Wang M., Yang D.R. (2006).A selective  $\text{NH}_3$  gas sensor based on  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ –ZnO nanocomposites at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical. B* 114 910-915.
- Trinh T.T., Tuc H.N., Le H.H., Ryu K.Y., Lec K. B., Pillar K., Yi J. (2011). Improving the ethanol sensing of ZnO nano-particle thin films—The correlation between the grain size and the sensing mechanism. *Sensors and Actuators B* 152. 73–81.
- Tsai S-Y, Hon M-H, Lu Y-M. (2011). Annealing effect on conductivity behavior of Li-doped ZnO thin film and its application as ZnO-based homojunction device. *Journal of Crystal Growth* 326.85–89.
- 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.

Wan Q., Li Q.H., Chen Y.J., Wang T.H. (2004). Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Appliance Physics Letters*. 84. 3654–3656.

Wang H., Li K., Tao Y., Li J., Li Y., Gao L.-L., Jin G.-Y., Duan Y. (2017) Smooth ZnO:Al-Ag NWs composite electrode for flexible organic light-emitting device. *Nanoscale Research Letters*. 12. 1–7.

Wei A., Pan L., Huang W. (2011). Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors. *Materials Science and Engineering B* 176 1409– 1421.

WHO <http://www.who.int/médiacentre/news/releases/2014/air-pollution/es/> acessado 20-01-2014

Wohltejen H. (1985). A Vapor-Sensitive Chemiresistor Fabricated with Planar Microelectrodes and a Langmuir-Blodgett Organic Semiconductor Film. *IEEE Transactions on Electron Devices*, vol ed-32. No7. 1170-1174.

Xia Q.X, Hui K.S., Hui K.N., Hwang D.H., Singh J, Cho Y.R., Lee S.K., Zhou W., Wan Z.P., Thuc C-N. H, Son Y.G. (2012) High quality p-type N-doped AZO nanorod arrays by an ammonia-assisted hydrothermal method. *Materials Letters* 78. 180–183.

Xu C.N., Tamaki J., Miura N., Yamazoe N. (1991). Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sensors and Actuators B* 3. 147-155

Ye Z-Z., Zhu-Ge F., Lu J-G., Zhang Z-H., Zhu L-P., Zhao B-H., Huang J-Y. (2004)Preparation of p-type ZnO films by Al+N-codoping method. *Journal of Crystal Growth* 265.127–132.

Yamazoe N. (2005). Toward innovations of gas sensor technology. *Sensors and Actuators B* 108. 2–14.

Yu M., Wu R., Chavali M. (2011). Effect of ‘Pt’ loading in ZnO–CuO heterojunction material sensing carbon monoxide at room temperature. *Sensors and Actuators B* 153 321–328.

Yu P.Y e Cardona M. (2010). *Fundamentals of Semiconductors Physics and Materials Properties*. 4. ed. Editora Springer.

Zi-qiang X., Hong D., Yan L., Hang C. (2006). Al-doping effects on structure, electrical and optical properties of c-axis-orientated ZnO:Al thin films. *Materials Science in Semiconductor Processing* 9. 132–135.

Zhang Z., Huang J., Chen S., Pan X., Chen L., Ye Z. (2018). P-type single-crystalline ZnO films obtained by (Na,N) dual implantation through dynamic annealing process. *Journal of Crystal Growth* 483. 236–240.

Znaidi L. (2010). Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. *Materials Science and Engineering B* 174 18–30.

Zhou J., Xu N.S., Wang Z.L. (2006) Dissolving behavior and stability of ZnO wires in biofluids: a study on biodegradability and biocompatibility of ZnO nanostructures. *Advanced Materials* 18. 2432–2435.

Zhu L., Li Y., Zeng W. (2018). Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like ZnO nanostructure and its enhanced ethanol gas-sensing properties. *Appliance Surface Science* 427. 281–287.

## ANEXOS

## ANEXO 1

## Padrão de difratograma da estrutura do ZnO (JCPDS# 01-079-0207).

**Name and formula**

Reference code: **01-079-0207**  
 Mineral name: Zincite, syn  
 ICSD name: Zinc Oxide  
 Empirical formula: OZn  
 Chemical formula: ZnO

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2,82049	36,981	57,1
2	0	0	2	2,60626	40,146	41,6
3	1	0	1	2,48062	42,274	100,0
4	1	0	2	1,91416	55,720	21,0
5	1	1	0	1,62841	66,640	29,1
6	1	0	3	1,47933	74,410	25,1
7	2	0	0	1,41024	78,735	3,8
8	1	1	2	1,38101	80,740	20,3
9	2	0	1	1,36130	82,158	10,0
10	0	0	4	1,30313	86,696	1,6
11	2	0	2	1,24031	92,306	3,0
12	1	0	4	1,18297	98,252	1,5
13	2	0	3	1,09497	109,556	5,8

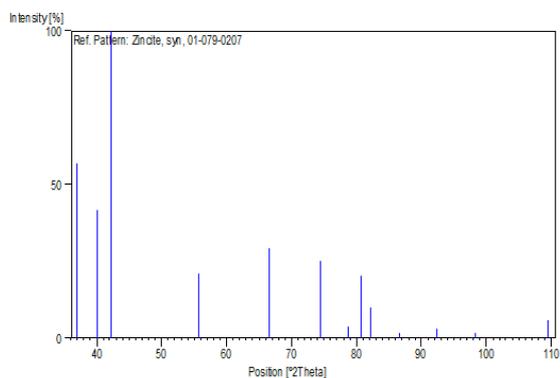
**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63mc  
 Space group number: 186

a (Å): 3,2568  
 b (Å): 3,2568  
 c (Å): 5,2125  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000

Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,64  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 47,88  
 Z: 2,00

RIR: 5,26

**Stick Pattern****Status, subfiles and quality**

Status: Diffraction data collected at high or low temperature  
 Subfiles: Inorganic  
 Mineral  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Pharmaceutical  
 ICSD Pattern  
 Calculated (C)  
 Quality:

**Comments**

Additional pattern: See PDF 79-208.  
 ICSD collection code: 065121

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++* (1997)  
 Structure: Albertsson, J., Abrahams, S.C., Kvick, A., *Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science* **45**, 34, (1989)

## ANEXO 2

## Padrão de difratograma da estrutura do ZA (JCPS#01-080-0074)

**Name and formula**

Reference code: 01-080-0074  
 ICSD name: Zinc Oxide  
 Empirical formula: ZnO  
 Chemical formula: ZnO

**Peak list**

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]
1	1	0	0	2,81761	37,020	56,4
2	0	0	2	2,60755	40,125	41,4
3	1	0	1	2,47894	42,304	100,0
4	1	0	2	1,91378	55,732	21,6
5	1	1	0	1,62675	66,717	30,7
6	1	0	3	1,47945	74,403	27,0
7	2	0	0	1,40881	78,831	4,1
8	1	1	2	1,38019	80,797	22,2
9	2	0	1	1,36006	82,249	10,7
10	0	0	4	1,30378	86,642	1,7
11	2	0	2	1,23947	92,387	3,4
12	1	0	4	1,18324	98,222	1,7
13	2	0	3	1,09451	109,624	6,9

**Crystallographic parameters**

Crystal system: Hexagonal  
 Space group: P63mc  
 Space group number: 186

a (Å): 3,2535  
 b (Å): 3,2535  
 c (Å): 5,2151  
 Alpha (°): 90,0000  
 Beta (°): 90,0000  
 Gamma (°): 120,0000

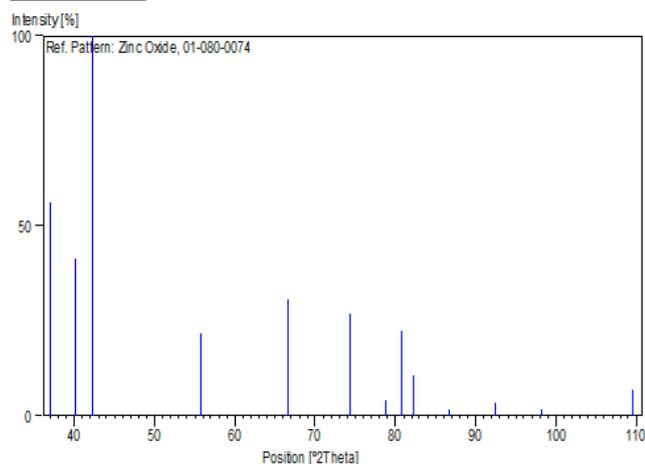
Calculated density (g/cm<sup>3</sup>): 5,65  
 Volume of cell (10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>): 47,81  
 Z: 2,00

RIR: 5,44

**Subfiles and Quality**

Subfiles: Inorganic  
 Alloy, metal or intermetallic  
 Corrosion  
 Pharmaceutical  
 ICSD Pattern  
 Calculated (C)

Quality: Calculated (C)

**Stick Pattern****Comments**

ICSD collection code: 067848

**References**

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Garcia-Martinez, O., Rojas, R.M., Vila, E., Martin de Vidales, J.L., *Solid State Ionics* **63**, 442, (1993)

## ANEXO 3

## Padrão de difratograma da estrutura do ZnO:N (JCPDS#01-089-1397)

Reference Pattern: 01-089-1397			
<b>Name and formula</b>		<b>Comments</b>	
Reference code:	01-089-1397	ICSD collection code:	086254
ICSD name:	Zinc Oxide	<b>References</b>	
Empirical formula:	OZn	Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12++</i>
Chemical formula:	ZnO	Structure:	Schulz, H., Thiemann, K.H., <i>Solid State Commun.</i> , <b>32</b> , 783, (1979)
<b>Crystallographic parameters</b>		<b>Peak list</b>	
Crystal system:	Hexagonal	No.	h k l d [Å] 2Theta [deg] I (%)
Space group:	P63mc	1	1 0 0 2,81718 37,026 57,0
Space group number:	186	2	0 0 2 2,60650 40,142 41,5
a (Å):	3,2530	3	1 0 1 2,47842 42,313 100,0
b (Å):	3,2530	4	1 0 2 1,91322 55,749 21,2
c (Å):	5,2130	5	1 1 0 1,62650 66,728 30,8
Alpha (°):	90,0000	6	1 0 3 1,47896 74,432 26,5
Beta (°):	90,0000	7	2 0 0 1,40859 78,845 4,1
Gamma (°):	120,0000	8	1 1 2 1,37988 80,819 22,0
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	5,66	9	2 0 1 1,35982 82,266 10,9
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	47,77	10	0 0 4 1,30325 86,686 1,6
Z:	2,00	11	2 0 2 1,23921 92,412 3,4
RIR:	5,43	12	1 0 4 1,18282 98,269 1,6
		13	2 0 3 1,09423 109,666 6,7
<b>Subfiles and Quality</b>		<b>Stick Pattern</b>	
Subfiles:	Inorganic Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern Calculated (C)	Intensity [%]	
Quality:		Ref. Pattern: Zinc Oxide, 01-089-1397	

## ANEXO 4.

## Padrão de difratograma da estrutura do ZNA (JCPDS#01-075-1526)

Reference Pattern: 01-075-1526		Comments																																																																																												
Reference code:	01-075-1526	Additional pattern:	See PDF 36-1451.																																																																																											
Mineral name:	Zincite, syn	ICSD collection code:	031052																																																																																											
ICSD name:	Zinc Oxide	Test from ICSD:	No R value given. At least one TF missing. Calc. density unusual but tolerable.																																																																																											
Empirical formula:	OZn																																																																																													
Chemical formula:	ZnO																																																																																													
<b>Crystallographic parameters</b>		<b>References</b>																																																																																												
Crystal system:	Hexagonal	Primary reference:	<i>Calculated from ICSD using POWD-12** (1997)</i>																																																																																											
Space group:	P63mc	Structure:	Aminoff, G., <i>Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.</i> <b>56</b> , 495, (1921)																																																																																											
Space group number:	186	<b>Peak list</b>																																																																																												
a (Å):	3,2200	<table border="1"> <thead> <tr> <th>No.</th> <th>h</th> <th>k</th> <th>l</th> <th>d [Å]</th> <th>2Theta [deg]</th> <th>I [%]</th> </tr> </thead> <tbody> <tr><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>0</td><td>2,78860</td><td>37,419</td><td>56,2</td></tr> <tr><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>2</td><td>2,60000</td><td>40,246</td><td>40,4</td></tr> <tr><td>3</td><td>1</td><td>0</td><td>1</td><td>2,45753</td><td>42,690</td><td>100,0</td></tr> <tr><td>4</td><td>1</td><td>0</td><td>2</td><td>1,90166</td><td>56,118</td><td>20,0</td></tr> <tr><td>5</td><td>1</td><td>1</td><td>0</td><td>1,61000</td><td>67,503</td><td>28,3</td></tr> <tr><td>6</td><td>1</td><td>0</td><td>3</td><td>1,47212</td><td>74,837</td><td>25,7</td></tr> <tr><td>7</td><td>2</td><td>0</td><td>0</td><td>1,39430</td><td>79,814</td><td>3,6</td></tr> <tr><td>8</td><td>1</td><td>1</td><td>2</td><td>1,36881</td><td>81,611</td><td>19,0</td></tr> <tr><td>9</td><td>2</td><td>0</td><td>1</td><td>1,34673</td><td>83,243</td><td>9,6</td></tr> <tr><td>10</td><td>0</td><td>0</td><td>4</td><td>1,30000</td><td>86,957</td><td>1,5</td></tr> <tr><td>11</td><td>2</td><td>0</td><td>2</td><td>1,22876</td><td>93,434</td><td>2,8</td></tr> <tr><td>12</td><td>1</td><td>0</td><td>4</td><td>1,17826</td><td>98,783</td><td>1,5</td></tr> </tbody> </table>		No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]	1	1	0	0	2,78860	37,419	56,2	2	0	0	2	2,60000	40,246	40,4	3	1	0	1	2,45753	42,690	100,0	4	1	0	2	1,90166	56,118	20,0	5	1	1	0	1,61000	67,503	28,3	6	1	0	3	1,47212	74,837	25,7	7	2	0	0	1,39430	79,814	3,6	8	1	1	2	1,36881	81,611	19,0	9	2	0	1	1,34673	83,243	9,6	10	0	0	4	1,30000	86,957	1,5	11	2	0	2	1,22876	93,434	2,8	12	1	0	4	1,17826	98,783	1,5
No.	h	k	l	d [Å]	2Theta [deg]	I [%]																																																																																								
1	1	0	0	2,78860	37,419	56,2																																																																																								
2	0	0	2	2,60000	40,246	40,4																																																																																								
3	1	0	1	2,45753	42,690	100,0																																																																																								
4	1	0	2	1,90166	56,118	20,0																																																																																								
5	1	1	0	1,61000	67,503	28,3																																																																																								
6	1	0	3	1,47212	74,837	25,7																																																																																								
7	2	0	0	1,39430	79,814	3,6																																																																																								
8	1	1	2	1,36881	81,611	19,0																																																																																								
9	2	0	1	1,34673	83,243	9,6																																																																																								
10	0	0	4	1,30000	86,957	1,5																																																																																								
11	2	0	2	1,22876	93,434	2,8																																																																																								
12	1	0	4	1,17826	98,783	1,5																																																																																								
b (Å):	3,2200	<b>Stick Pattern</b>																																																																																												
c (Å):	5,2000	Intensity [%]																																																																																												
Alpha (°):	90,0000																																																																																													
Beta (°):	90,0000	Ref. Pattern: Zincite, syn, 01-075-1526																																																																																												
Gamma (°):	120,0000	Position [2Theta]																																																																																												
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	5,79																																																																																													
Measured density (g/cm <sup>3</sup> ):	5,70																																																																																													
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	46,69																																																																																													
Z:	2,00																																																																																													
RIR:	5,32																																																																																													
<b>Subfiles and Quality</b>																																																																																														
Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion Pharmaceutical ICSD Pattern Calculated (C)																																																																																													
Quality:																																																																																														