UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

ARIADNE CRISTINA CATTO

**Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como
sensores de gás**

São Carlos
2016

ARIADNE CRISTINA CATTO

Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como sensores de gás

Versão corrigida
original na unidade

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Doutora em Ciências.

Área de concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais.

Orientador: Valmor Roberto Mastelaro

**São Carlos
2016**

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

CATTO, Ariadne Cristina.
C696s Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como sensores de gás. / Ariadne Cristina Catto ; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2016.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais e Área de Concentração em Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais)-- Escola de Engenharia de São Carlos da Universidade de São Paulo, 2016.

1. Óxido de zinco. 2. Filmes finos. 3. Materiais nanoestruturados.
4. Sensor de gás. 5. Ozônio. I. Título.

FOLHA DE JULGAMENTO

Candidata: Licenciada **ARIADNE CRISTINA CATTO**.

Título da tese: "Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como sensores de gás".

Data da defesa: 01.12.2016.

Comissão Julgadora:

Resultado:

Prof. Associado **Valmor Roberto Mastelaro**
(Presidente)
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

APROVADO

Prof. Dr. **Marcelo Ornaghi Orlandi**
(Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP - Araraquara)

APROVADO

Prof. Associado **Antonio Ricardo Zanatta**
(Instituto de Física de São Carlos/IFSC)

Aprovado

Prof. Dr. **Santiago José Alejandro Figueroa**
(Laboratório Nacional de Luz Síncrotron/LNLS)

Aprovado

Prof. Dr. **Waldir Avansi Junior**
(Universidade Federal de São Carlos/UFSCar)

Aprovado.

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais:

Prof. Titular **Antonio José Felix de Carvalho**

Presidente da Comissão de Pós-Graduação:
Prof. Associado **Luis Fernando Costa Alberto**

À memória de meu pai, Edson José Catto, minha referência, meu grande incentivador, e que em mim soube despertar o interesse pelas ciências exatas.

Ao meu noivo, Luís Fernando, com amor, admiração e gratidão por sua presença e inestimável auxílio ao longo do período de elaboração deste trabalho.

***À minha irmã Ariane, minha mãe Luci e meu padrasto Oscar,
por todo amor e carinho***

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida e por me amparar em todas as situações

Ao Prof. Valmor Roberto Mastelaro, pela atenção e apoio durante o processo de definição e orientação.

Ao Dr. Luís Fernando da Silva que nos anos de convivência, muito me ensinou, contribuindo para meu crescimento científico e intelectual.

Aos professores Khalifa Aguir e Sandrine Bernardini pela amizade e contribuição no desenvolvimento deste trabalho e a todos os membros do grupo de microsensores, na universidade de Aix –Marseille III, em Marseille, França.

À todos os colegas do grupo de crescimento de cristais, em especial aos funcionários Inês, Geraldo, Érica, Manoel, Luiz, Cássio pela amizade e por toda ajuda. Ao colega Wagner Correr pelas imagens de microscopia de força atômica (AFM).

Aos amigos Rorivaldo e Ricardo agradeço pela amizade e obtenção das imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV), e a todos os amigos do LIEC.

Ao Prof Marcelo Orlandi, pela disponibilização do sistema de detecção de gás e pelas contribuições científicas para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Prof Ricardo Zanatta pela disponibilidade e ajuda na preparação dos filmes obtidos pela técnica de RF-Sputtering.

Aos professores Elson Longo (Liec-UFSCar), Jean Claude M'Peko (IFSC-USP), e Waldir Avansi Jr (DF-UFSCar) pela amizade, discussões científicas e contribuições.

Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) pela disponibilização da linha de luz XAFS. Ao laboratório de microfabricação (LMF), em Campinas, pela estrutura disponível para a preparação dos eletrodos interdigitados, e pela atenção e auxílio dos funcionários Angelo, Maria Helena, e Rui. Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pelas medidas de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela concessão da bolsa de doutorado para o desenvolvimento deste projeto de pesquisa. (Processo: 2012/15170-6)

Enfim, a todos que de uma forma ou outra estiveram envolvidos na realização deste trabalho e na participação desta etapa da minha vida, os meus sinceros agradecimentos.

Muito obrigada a todos!

RESUMO

CATTO, A. C. **Síntese e caracterização de filmes finos e espessos de ZnO: aplicação como sensores de gás.** 126p. Tese (Doutorado) –Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

O desenvolvimento de novos materiais que possam ser aplicados como sensores resistivos de gás torna-se mais importante a cada dia devido sua importância no monitoramento ambiental, controle de emissão industrial e aplicações médicas. Desta forma, esforços têm sido realizados a fim de desenvolver dispositivos funcionais que apresentem uma alta sensibilidade, seletividade e baixo consumo de energia operando em temperaturas próximas a temperatura ambiente. O composto ZnO nanoestruturado puro e/ou dopado exibindo diferentes morfologias têm sido apontado como um candidato promissor na detecção de diferentes tipos de gases devido suas propriedades eletrônicas e da alta razão superfície/volume que facilitam a adsorção de espécies gasosas sobre sua superfície. Adicionalmente, diferentes estudos tem mostrado que o desempenho de sensores resistivos pode ser melhorado através da inserção de dopantes na rede ou na superfície do material sensor. Motivados por essas considerações, neste trabalho, filmes finos e espessos de composição ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanoestruturados obtidos através dos métodos dos precursores poliméricos, RF sputtering e tratamento hidrotermal foram avaliados visando sua aplicação como sensor dos gases O_3 , NO_2 e CO. O estudo das propriedades estruturais de longo alcance investigadas através da técnica de difração de raios X mostrou que a adição de cobalto causa uma diminuição da intensidade dos picos de difração. Medidas do espectro de absorção de raios-X indicaram que nas amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos e RF sputtering, respectivamente, os átomos de Co assumem predominantemente o estado de valência $2+$ e $3+$. A composição química da superfície das amostras foi analisada através da técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) enquanto as propriedades microestruturais foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Medidas da resistência elétrica das amostras foram utilizadas para avaliar as propriedades sensoras das amostras, como a sensibilidade, a seletividade, o tempo de resposta e de recuperação quando expostos a diferentes concentrações dos gases O_3 , CO e NO_2 . As medidas de resistência elétrica quando os filmes foram expostos a estes gases mostrou que as três metodologias de síntese foram eficientes na obtenção de amostras que apresentam um grande potencial para serem aplicadas como sensores de gás. Entretanto, a amostra obtida por RF-sputtering apresentou as melhores propriedades de detecção ao gás ozônio com, valor de resposta quarenta (40) vezes maior, que foi atribuído a sua alta rugosidade e as características microestruturais apresentadas por essa amostra. As amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas pelo método dos precursores poliméricos exibiram uma maior sensibilidade ao ozônio e uma menor temperatura de trabalho em relação a amostra ZnO, preparada por esse mesmo método. Além disso, a adição de cobalto contribuiu para a seletividade do composto. A melhora das propriedades sensoras foram atribuídas a uma melhor atividade catalítica causada pelos íons Co e a presença de defeitos na superfície do material, que favoreceu a adsorção das moléculas de oxigênio na superfície da amostra

Palavras-chave: Óxido de zinco. Filmes finos. Materiais nanoestruturados. Sensor de gás. Ozônio.

ABSTRACT

CATTO, A. C. **Synthesis and characterization of ZnO nanostructures for application as gas sensors** 126f. Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2016.

The development of new materials to be applied as gas resistive sensors has become increasingly important regarding environmental monitoring, industrial emission control and medical applications. Pure or doped ZnO nanostructured compounds that exhibit different morphologies have been identified as promising candidates for the detection of different types of toxic gases due to their electronic properties and high surface/volume ratio, which facilitates the adsorption of gaseous species on their surface. Studies have shown the performance of resistive sensors can be improved by the doping or presence of defects in the network or at the surface of the sensor material. The present doctoral thesis addresses the evaluation of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanostructured films obtained by the polymeric precursor method, RF sputtering deposition and hydrothermal treatment and their application as O_3 , NO_2 and CO gas sensors. Their long-range order structure investigated by the X-ray diffraction technique showed the addition of cobalt decreases the intensity of diffraction peaks. Measurements of X-ray absorption spectra at Co K-edge indicated Co atoms in the samples obtained by the RF sputtering technique and polymeric precursor method predominantly assume the 2+ and 3+ oxidation state. Measurements of electrical resistance were used in the evaluation of ZnO and $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanostructured films sensing properties such as sensitivity, selectivity, response and recovery times under different concentrations of O_3 , CO and NO_2 gases. The electrical resistance of the films exposed to those gases showed the three methodologies of synthesis effectively obtained samples to be applied as gas sensors. However, the sample obtained by the RF-sputtering deposition technique exhibited the best detection properties towards ozone gas and a forty-time higher response value, attributed to greater roughness and microstructural features. $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ samples obtained by the polymeric precursor method exhibited higher sensitivity and a lower working temperature in relation to ozone gas. Such characteristics were attributed to a better catalytic activity promoted by the addition of Co ions and the presence of defects on the surface of the material, which favors the adsorption of oxygen molecules on the sample surface

Keywords: Zinc oxide. Thin film. Nanostructured materials. Gas sensor. Ozone.

Sumário

1 Introdução	17
2 Revisão bibliográfica.....	21
2.1 O composto ZnO.....	21
2.2 O composto ZnO aplicado como sensor de gás	22
2.2.1 Efeito do método de síntese nas propriedades do composto ZnO.....	23
2.2.2 Efeito de adição de dopantes nas propriedades do composto ZnO	24
2.3 Métodos de síntese empregados na obtenção da fase ZnO	25
2.3.1 O Método dos Precursores Poliméricos	25
2.3.2 Síntese Hidrotermal.....	25
2.3.3 Deposição de filmes finos por RF <i>Sputtering</i>	26
2.4 Objetivos da presente tese doutorado.....	27
3 Materiais e Métodos	31
3.1 Métodos de síntese empregados.....	31
3.1.1 Filmes finos de ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidos através do Método dos precursores poliméricos	31
3.1.2 Síntese da fase ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ através da síntese Hidrotermal	32
- Síntese de nanobastões do composto ZnO sobre o substrato contendo a camada semente da fase ZnO	32
3.1.3 Deposição da fase ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ através da técnica de <i>RF-Sputtering</i>	34
3.2 Técnicas de caracterização.....	35
3.2.1 Difração de raios-X	35
3.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS).....	35
3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura- <i>Field Emission Gun</i> (MEV-FEG).....	36
3.2.4 A técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS).....	36
3.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)	36
3.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS).....	37
3.2.7 Avaliação do desempenho das amostras como sensor de gás	37
4. Resultados e Discussão	43
4.1 Amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas através do método dos precursores poliméricos	43
4.1.1 Efeito da adição de cobalto nas propriedades sensoras ao gás ozônio	53
4.1.2 Efeito da adição de cobalto nas propriedades sensoras das amostras Spin00 e Spin05 em relação aos gases CO e NO ₂	60
4.2 Filmes de ZnO obtidos através do método Hidrotermal	63

4.2.1 Caracterização morfológica e estrutural: Composto ZnO	63
4.2.2 Caracterização morfológica e estrutural da amostra Hidro _{cobalto} _10	73
4.2.3 Caracterização das propriedades sensoras da amostra Hidro_10	76
4.3 Amostras Zn _{1-x} Co _x O obtidas através da técnica de RF <i>Sputtering</i>	80
4.3.1 Medida de sensibilidade aos gases ozônio, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio das amostras obtidas por <i>RF-sputtering</i>	93
4.4. Comparação entre os desempenhos das amostras Spin05, Hidro_10 e RF02_00 como sensores de gás ozônio.	99
5 Conclusão	105
5.1 Conclusões finais.....	105
5.2 Proposta para trabalhos futuros	107
REFERÊNCIAS	109
APÊNDICES	119
APÊNDICE A - <i>Deconvolução do espectro de XPS na região do nível O 1s das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos</i>	121
APÊNDICE B - <i>Medidas in-situ dos espectros XANES realizadas na borda k do Co</i>	123
APÊNDICE C – <i>Análise de XPS na região dos níveis O 1s, Zn 2p das amostras obtidas por RF-sputtering.</i>	127
Apêndice D - <i>Artigos publicados</i>	129

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1 Introdução

O ar atmosférico o qual respiramos contém diferentes tipos de espécies químicas de origem natural ou artificial. Algumas delas são vitais para a nossa vida, enquanto outras vêm a ser nocivas. Alguns exemplos de espécies químicas prejudiciais à saúde humana e de importante monitoramento são NO_2 , NO , CO , NH_3 e O_3 . A maior parte destas substâncias estão presentes na atmosfera na forma gasosa, e são produzidas principalmente em decorrência de atividades industriais, agrícolas e queima de combustíveis fósseis. A presença destas espécies químicas acima de certas concentrações pode causar danos a saúde, e até mesmo, a morte dos seres vivos. Portanto, se torna cada dia mais importante o desenvolvimento de sensores de gás de alto desempenho, que apresentem uma alta sensibilidade, seletividade e que possam ser utilizados em temperaturas próximas à ambiente. Os valores de referência, de alguns destes gases, para a qualidade do ar definido pela organização mundial da saúde (OMS) estão apresentados na Tabela 1, junto com o tempo de exposição máximo recomendado por dia. Entretanto, segundo o documento, esses valores são apenas de referência e podem variar de um indivíduo para outro, podendo ser ainda menores para pessoas com a saúde fragilizada.

Tabela 1- Os valores de referência para a qualidade do ar definido pela organização mundial da saúde

Substância	Valor de referência	Exposição máxima recomendada
Dióxido de Nitrogênio	0,06 ppm	24 horas
	0,26 ppm	10 min
Ozônio	0,05 ppm	8 horas
Monóxido de carbono	87,3 ppm	15 min
	52,4 ppm	30 min
	26,2 ppm	1 hora
	8,7 ppm	8 horas

Fonte: http://www.who.int/phe/health_topics/outdoorair_aqg/en/index.html>. Acesso em: outubro 2016.

É importante ressaltar que estes dispositivos sensores não se restringem apenas à detecção e quantificação de gases nocivos. É possível existir em uma residência vários tipos de sensores de gás os quais são utilizados para monitorar, por exemplo, a qualidade do ar, níveis de umidade, ou ainda como detector de fumaça^{1,2}. Na área da agricultura, os sensores

de gás também tem importante papel, devido ao uso de grandes quantidades de fertilizantes nitrogenados, o que implica na volatilização de parte do nitrogênio contribuindo para a geração do gás NO_x (NO₂ e NO), os quais são gases poluentes presentes na atmosfera ³. Os sensores de gás também têm sido empregados na área médica, em especial para testes clínicos não invasivos, como por exemplo, os sensores de vapor de acetona que vêm sendo aplicados com sucesso para o monitoramento da diabetes em seres humanos ^{4,5}.

Dentre os diversos tipos de sensores de gases, os que utilizam óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados, como por exemplo, óxido de zinco (ZnO), óxido de titânio (TiO₂), óxido de ferro (Fe₂O₃), dióxido de estanho (SnO₂), óxido de índio (In₂O₃), óxido de tungstênio (WO₃) e titanato de estrôncio (SrTiO₃) têm sido extensivamente estudados devido a sua versatilidade, simplicidade de funcionamento e baixo custo ⁶⁻¹². Dentre os compostos óxidos metálicos, o composto ZnO nanoestruturado é um candidato promissor para detecção de diferentes tipos de gases devido a sua alta mobilidade de elétrons, boa estabilidade química/térmica, e a alta razão superfície/volume que pode ser obtida em amostras ZnO nanoestruturadas que facilitam a adsorção das espécies gasosas na superfície da amostra ¹³⁻¹⁵. Trabalhos recentes mostram que a fase ZnO apresentando morfologias na forma de nanotubos, nanofios e nanofitas apresentaram uma boa sensibilidade a diferentes tipos de gases como por exemplo CO, NO_x e O₃ ¹⁶⁻¹⁸. No entanto, devido a sua baixa seletividade e alta temperatura de trabalho, existe a necessidade de que estudos adicionais sejam realizados a fim de melhorar tais propriedades de detecção e assim superar as limitações existentes em relação a aplicação do composto ZnO em dispositivos comerciais ⁵.

Diferentes estudos têm sido realizados com o intuito de melhorar o desempenho em relação à sensibilidade, detecção seletiva e temperatura de operação dos sensores baseados no óxido de zinco. De acordo com a literatura, o mecanismo de detecção de gás dos metais óxidos semicondutores são ditados por reações de superfície que ocorrem entre o analito e o material. Segundo Wang, e colaboradores ¹⁹ o desempenho desses materiais pode ser otimizado através de modificações na composição química do material, ou ainda por meio da inserção de partículas metálicas que podem melhorar a atividade catalítica da superfície do material. Outro método apontado nesse trabalho que pode ser utilizado com o objetivo de melhorar o desempenho destes materiais sensores é a otimização de suas propriedades microestruturais. Segundo os autores são essas propriedades que determinam a eficiência com que as interações químicas são convertidas em sinais elétricos, e portanto, estão diretamente relacionadas com os valores de respostas apresentados por estes materiais ¹⁹.

Capítulo 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2 Revisão bibliográfica

2.1 O composto ZnO

O ZnO é um semiconductor de gap direto com energia de 3,37 eV à temperatura ambiente. A fase ZnO com estrutura hexagonal (grupo espacial $C6mc$) do tipo *Wurtzita*, consiste em tetraedros de ZnO_4 orientados em uma só direção, com camadas ocupadas por íons de zinco que se alternam com camadas ocupadas por íons de oxigênio ao longo do eixo c (Figura 1)^{20,21}. As cargas opostas dos íons, cargas positivas de Zn (0001) e negativas de O (000 $\bar{1}$) produzem uma superfície polar que resulta em um momento dipolar normal e uma polarização espontânea ao longo do eixo c . Os outros planos comumente observados são planos não-polares (01 $\bar{1}$ 0) e (2 $\bar{1}$ $\bar{1}$ 0), que apresentam uma menor energia de superfície em comparação com o plano basal polar^{22,23}.

Figura 1- Estrutura do ZnO do tipo Wurtzita

Um grande número de métodos de síntese têm sido empregado na síntese do composto ZnO, tanto na forma de pó quanto na forma de filmes finos e espessos, como por exemplo, sol gel²⁴, hidrotermal²⁵, método dos precursores poliméricos⁶ entre outros. É bem estabelecido que os métodos de síntese bem como modificações no processo de síntese desempenham um papel fundamental nas propriedades microestruturais como tamanho, morfologia, grau de aglomeração das partículas e, conseqüentemente, nas propriedades do material. Neste aspecto, diferentes trabalhos tem estudado o efeito das diferentes morfologias do composto ZnO nanoestruturado em diferentes aplicações, como por exemplo, sensores de gás, fotocatalise e

células solares ^{26,27}. Adicionalmente, o composto ZnO também é encontrado em abundância na natureza apresentando assim um relativo baixo custo, não-toxicidade, alta estabilidade química e facilidade de incorporação de impurezas ^{19,28,29}.

2.2 O composto ZnO aplicado como sensor de gás

A sensibilidade química em relação a diferentes tipos de gases tóxicos e não tóxicos tem tornado o composto ZnO um dos óxidos metálicos mais estudados para a detecção de vários tipos de gases, tais como o NO₂, NO, H₂, CO, CO₂, etanol, etc ^{18,30-34}.

Historicamente, o óxido de zinco foi um dos primeiros materiais a ser estudado como um sensor de gás devido principalmente à alta mobilidade dos elétrons de condução e a boa estabilidade química e térmica em condições de operação⁶. Entretanto, esse material ainda apresenta uma baixa seletividade bem como elevada temperatura de operação^{7,8}, portanto, diferentes estudos têm sido realizados com o intuito de melhorar o desempenho em relação à sensibilidade, detecção seletiva e temperatura de operação dos sensores baseados no óxido de zinco ³⁵⁻³⁷.

De acordo com a literatura, o mecanismo de detecção de gás está baseado na reação entre as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do material e as moléculas do gás a ser detectado ¹⁹. Portanto, a morfologia das partículas representa um fator determinante na eficiência desses dispositivos. Neste aspecto, diversos trabalhos têm sido realizados com a finalidade de desenvolver novos métodos de síntese da fase ZnO com diferentes propriedades morfológicas com potencial aplicação na detecção de gás ³⁸. Em um estudo recente, Li Zan e colaboradores³⁹ constataram que através do controle das condições experimentais no tratamento hidrotérmico é possível controlar convenientemente as propriedades morfológicas de nanoestruturas do composto ZnO dopado com Al. Os autores correlacionaram as diferentes morfologias obtidas com as propriedades sensoras do material e, constataram que aquelas com maior área superficial exibem melhores propriedades de detecção. Além disso, segundo os autores, nanoestruturas com maior exposição das faces polares (0001) apresentaram também maior resposta devido ao maior número de sítios ativos para a adsorção das moléculas de oxigênio presentes nas faces polares em relação às apolares.

Adicionalmente, alguns trabalhos têm mostrado que as nanoestruturas também podem ser funcionalizadas através da adição de determinados tipos de dopantes, as quais podem modificar as morfologias obtidas ou ainda desempenhar um importante papel catalítico nas

reações químicas de superfície, melhorando o desempenho do material para determinadas aplicações tecnológicas ^{40,41}. Embora o papel dos dopantes no processo de detecção de gases não seja ainda bem compreendido, diferentes trabalhos têm mostrado que a adição de dopantes pode ser considerada um meio eficaz para melhorar a condutividade elétrica dos materiais, melhorando assim seu desempenho como sensores de gases ⁴²⁻⁴⁴. As estratégias para a otimização das propriedades sensoras utilizadas no decorrer desse trabalho serão discutidas a seguir.

2.2.1 Efeito do método de síntese nas propriedades do composto ZnO

Nos últimos anos, pesquisas têm mostrado que a utilização de diferentes métodos de síntese bem como modificações em seus parâmetros podem induzir alterações estruturais e morfológicas no material, as quais podem ser acompanhadas de mudanças nas outras propriedades do material ⁴⁵⁻⁴⁸.

O tratamento hidrotérmico é um método conhecido pela versatilidade na síntese de materiais exibindo diferentes morfologias ^{49,50}. Diferentes autores têm mostrado que o tratamento hidrotermal pode ser utilizado com sucesso na obtenção de nanopartículas de ZnO com alto grau de cristalinidade, com dimensão e morfologia controláveis ⁵¹⁻⁵³. Savu e colaboradores²⁵ sintetizaram o óxido de zinco pelo método hidrotermal e constataram que a taxa de resfriamento no processo de síntese exerce uma importante influência nas características cristalinas e morfológicas do composto.

O efeito do método de síntese sobre as propriedades sensoras do ZnO foi investigado por Shouli e colaboradores ³⁸ que sintetizaram o ZnO através de diferentes métodos obtendo diferentes morfologias. Através deste trabalho, observaram que os sensores baseados em estruturas de ZnO na forma de “lápiz” apresentaram maior eficiência, devido a alta relação superfície/volume destas estruturas. Os autores puderam enfatizar a dependência da sensibilidade, da seletividade e do tempo de resposta do sensor em relação a morfologia da fase ZnO.

Os métodos físicos de deposição como por exemplo, deposição física de vapor ⁵⁴, evaporação por feixe de elétrons, RF sputtering ⁵⁵ também tem sido utilizados na obtenção da fase ZnO pura ou dopada. De uma maneira geral, essas técnicas permitem a obtenção de filmes uniformes com uma boa adesão ao substrato apresentando como principais vantagens a

facilidade com que os parâmetros de deposição podem ser controlados além de possibilitar a obtenção de compostos com diferentes níveis de dopagem. Chang e colaboradores¹⁷ estudaram a influência da espessura de filmes finos nas propriedades sensoras do composto ZnO:Al obtidos via RF-*sputtering*. A partir dos resultados obtidos, os autores concluíram que o tamanho médio dos grãos aumentou com o aumento na espessura dos filmes obtidos a partir de diferentes tempos de deposição. Os autores constataram que as propriedades sensoras apresentaram uma forte correlação com as características microestruturais das amostras obtidas, de maneira que os melhores resultados foram obtidos para os filmes que apresentaram uma menor espessura e consequentemente, um menor tamanho de grão.

2.2.2 Efeito de adição de dopantes nas propriedades do composto ZnO

A adição de dopantes ou de partículas metálicas que atuam como catalisadores tem sido uma das estratégias para se melhorar a eficiência dos materiais sensores^{43,44,56}. Estes processos podem ser usados para modificar a atividade catalítica do material sensor, favorecendo a formação de fases ativas ou ainda levar à formação de novos sítios de adsorção e estados eletrônicos de superfície^{57,58}. A interação do gás com o material sensor é determinada pelas propriedades químicas e físicas da superfície do material sensor. A presença de outros tipos de átomos ou de nanopartículas na superfície do material sensor pode levar a uma melhor reatividade química e fazer com que o sensor apresente uma maior eficiência a temperaturas relativamente mais baixas.

Embora o papel dos dopantes no processo de detecção de gás ainda não seja bem compreendido, nos últimos anos foram reportados diferentes trabalhos na literatura que mostram uma melhora das propriedades sensoras de diferentes materiais quando dopados com Co¹⁹. Por exemplo, nanopartículas de cobalto depositadas sobre a superfície do composto WO₃ produziram uma alteração importante na sua condutividade⁵⁹. Além disso, a adição de cobalto alterou o processo de condução do sensor passando de tipo n para tipo p⁵⁹. Adicionalmente, Liu e colaboradores⁴³ observaram que comparado ao composto ZnO puro na forma de nanofibras, o composto ZnO dopado com cobalto exibiu propriedades superiores em relação a detecção de acetona a 360 °C⁴³. Além disso, nanofibras de ZnO dopadas com cobalto apresentam uma melhor seletividade em relação a acetona, etanol e metanol. Dessa maneira, a utilização do cobalto como dopante mostrou ser uma opção interessante para poder gerar modificações nas propriedades físicas e químicas da fase ZnO visando sua aplicação

como sensor de gás. Vale ressaltar que, embora a sensibilidade do composto $Zn_{1-x}Co_xO$ a diferentes gases como CO, acetona e etanol tenha sido avaliada, não foi encontrado nenhum trabalho na literatura que reportasse a utilização deste composto na detecção do gás ozônio^{60,61}.

2.3 Métodos de síntese empregados na obtenção da fase ZnO

2.3.1 O Método dos Precursores Poliméricos

Dentre as diferentes rotas químicas de síntese, o método dos precursores poliméricos vem sendo utilizado com sucesso na síntese de diferentes óxidos policatiônicos na forma de pó e filmes finos^{62,63}. No processo químico, a técnica de deposição via solução é um método comumente utilizado na deposição de filmes finos por ser um método rápido, de baixo custo e de fácil controle estequiométrico, apresentando certas vantagens em relação às técnicas de deposição física. Este método consiste na quelação dos cátions por um ácido hidroxicarboxílico (comumente o ácido cítrico), podendo a fonte de cátions ser diversificada. O processo de quelação ocorre durante a mistura dos cátions e do ácido cítrico em solução aquosa. Em seguida, ocorre a polimerização dos quelatos através de uma reação de poliesterificação com um poliálcool (comumente o etileno glicol), ocorrendo assim a formação de uma resina polimérica.

Uma das principais vantagens deste método é a distribuição aleatória dos cátions a nível atômico na resina polimérica a qual pode ser depositada no substrato através da técnica escolhida, *dip-coating*, *spin-coating* ou *spray-coating*. No processo de formação do filme, inicialmente é realizada a remoção dos compostos orgânicos presentes na amostra, em seguida para concluir o processo de formação do filme, um tratamento térmico é realizado a fim de promover sua cristalização sobre o substrato escolhido⁶⁴.

2.3.2 Síntese Hidrotermal

Mais recentemente, o método de síntese hidrotermal tem sido muito utilizado na obtenção de uma larga gama de materiais pelo fato de permitir o controle do tamanho, da morfologia e da cristalinidade dos materiais através da alteração dos diferentes parâmetros de

síntese como, por exemplo, o material precursor utilizado, a temperatura de síntese e principalmente, a utilização ou não de micro-ondas^{49,65}.

O tratamento hidrotérmico envolve o aquecimento de soluções homogêneas ou (hidro) suspensões de óxidos em alta pressão produzindo pós de alta pureza. Diferentes autores têm mostrado que o processo hidrotermal pode ser utilizado com sucesso na obtenção de nanopartículas do composto ZnO com alto grau de cristalinidade, com um tamanho e forma controlável e baixa aglomeração^{51–53,66}. Um dos mecanismos mais representativos e aceitos para o crescimento de estruturas anisotrópicas baseia-se na teoria das faces polares do cristal⁶⁷. Estruturalmente, todos os materiais são caracterizados por planos polares e apolares com maior e menor energia de superfície, respectivamente. Durante a síntese hidrotérmica, a taxa de crescimento é maior na direção dos planos polares, os quais tendem a sofrer rearranjos rapidamente a fim de minimizar sua energia²⁰. Em condições de equilíbrio termodinâmico, as faces com maior energia superficial (polares) apresentam usualmente uma menor área enquanto que faces com menor energia possuem maiores áreas. No caso da fase ZnO, as faces não polares correspondem em 80% da área total da superfície do material²³. A adição de catalisadores ou inibidores da taxa de crescimento durante o processo de síntese pode ser utilizado de modo a controlar ainda mais a taxa de crescimento entre os diferentes planos cristalinos.

Outro resultado importante que tornou este método muito atrativo nesta área de pesquisa está relacionado à possibilidade de realizar um crescimento “*in-situ*” de filmes espessos crescidos diretamente a partir da solução precursora pela introdução do substrato dentro do recipiente onde ocorre a reação⁶⁸.

2.3.3 Deposição de filmes finos por RF *Sputtering*

Dentre as vantagens deste método podemos citar a facilidade com que os parâmetros de deposição podem ser controlados além de possibilitar a obtenção de compostos com diferentes níveis de dopagem. Além disso, esta técnica permite uma boa adesão do filme ao substrato o que a torna ainda mais interessante no desenvolvimento desse trabalho por possibilitar a utilização dos filmes obtidos como uma camada de nucleação para os filmes crescidos através do tratamento hidrotermal.

O *sputtering* é um método de processamento físico de filmes que consiste na remoção física de material (átomos) de um alvo metálico ou cerâmico, por meio de íons de argônio

(Ar) acelerados em um campo elétrico. Inicialmente, um gás inerte é confinado em uma câmara de vácuo e o processo é induzido por correntes contínuas (DC) ou por sinais de radio frequência (RF), que ionizam o gás. Neste processo, os íons de Ar são acelerados contra o alvo e os átomos liberados se deslocam até a superfície do substrato dando origem ao filme.

Filmes finos e espessos de ZnO puro e/ou dopado têm sido obtidos com sucesso pelo método *RF sputtering* ⁶⁹. Essa técnica permite a obtenção de filmes uniformes com boas propriedades ópticas e elétricas, as quais são fortemente dependentes dos parâmetros de deposição utilizados. Assim, dependendo das condições de deposição empregadas, filmes com diferentes características estruturais e morfológicas podem ser obtidos.

2.4 Objetivos da presente tese doutorado

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo estudar a influência do método de síntese empregado na obtenção da fase ZnO, bem como o papel da adição de cobalto sobre suas propriedades estruturais, de curto e longo-alcance, propriedades morfológicas, de superfície, e em sua performance como sensor de gás.

Para isso, os compostos ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ na forma de filmes finos e espessos foram obtidos através de três diferentes métodos: o método dos precursores poliméricos, síntese hidrotermal e *RF sputtering*.

As amostras foram caracterizadas através das técnicas de difratometria de raios-X, espectroscopia de absorção de raios X (XAS), espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia de força atômica (AFM). Além disso, a eficiência quanto a sua sensibilidade aos gases ozônio (O_3), monóxido de carbono (CO) e dióxido de nitrogênio (NO) foi analisada através de medidas da variação da resistência elétrica do material sensor.

Capítulo 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3 Materiais e Métodos

Neste capítulo, apresenta-se os materiais utilizados e os procedimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa, seguido das técnicas utilizadas na caracterização das amostras.

3.1 Métodos de síntese empregados

3.1.1 Filmes finos de ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidos através do Método dos precursores poliméricos

Neste trabalho, a fase ZnO foi sintetizada através do método dos precursores poliméricos utilizando $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (pureza > 99%, Sigma Aldrich) como materiais precursores. As amostras foram obtidas na forma de filmes finos, depositados através da técnica de *spin-coating*. A mesma metodologia de síntese foi empregada na preparação das resinas precursoras do composto do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = 0,025$, e $0,05$).

Quantidades estequiométricas dos precursores foram pesadas de forma que a quantidade de ácido cítrico respeitasse a proporção de um mol de metal para três mol do mesmo ácido em todas as sínteses. A relação entre a quantidade em massa de ácido cítrico e do etilenoglicol utilizada foi de 60/40, considerado o estudo encontrado na literatura sobre a otimização do processo de síntese do material⁷⁰. O ácido cítrico e os respectivos precursores foram dissolvidos em aproximadamente 200 ml de água sob constante agitação a 100 °C por aproximadamente quinze minutos, obtendo assim uma solução homogênea. Em seguida, adicionou-se o etilenoglicol e a temperatura foi elevada para 150°C. Essa solução foi mantida sob agitação e aquecimento com o objetivo de evaporar o excesso de água a fim de ajustar a viscosidade para a deposição dos filmes.

Os filmes da fase ZnO e do sistema $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ foram depositados por *spin-coating* sobre substrato de borossilicato (lâmina de microscópio), silício e substrato de medidas elétricas (Si/SiO₂/Pt). Após a deposição de cada camada, o conjunto filme mais substrato foi colocado em uma mufla e tratado inicialmente a 300°C por 30 min a uma taxa de aquecimento de 1°C/min e posteriormente, a 500°C a uma taxa de 5°C/min permanecendo nesta temperatura por 2 horas. A viscosidade e a velocidade utilizada nas deposições foram respectivamente de 11,4 cP e 10000 rpm. A amostra ZnO foi denominada de Spin00 enquanto

as amostras do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ foram nomeadas como Spin02, e Spin05, para as composições nominais correspondentes a $x=0,025$ e $0,05$.

3.1.2 Síntese da fase ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ através da síntese Hidrotermal

- Síntese de nanobastões do composto ZnO sobre o substrato contendo a camada semente da fase ZnO

Para a obtenção dos filmes de ZnO através do tratamento hidrotermal, foram utilizados como reagentes os compostos $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e hexametilenotetramina (HMTA - $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$). O interesse na utilização do composto HMTA durante a síntese hidrotermal deve-se à função que este exerce como agente direcionador de crescimento (ADC) das nanoestruturas de óxido de zinco. Sugunan e colaboradores reportaram que o fato do HMTA ser um derivado da amina terciária não iônica “*non ionic tertiary amine derivative*” e um agente quelante não polar, se liga preferencialmente as faces não polares do cristal de ZnO, contribuindo para um crescimento preferencial das nanoestruturas de ZnO na direção (0002)⁷¹.

O nitrato de zinco e o agente ADC foram diluídos em água destilada e deionizada, e mantidos em agitação constante separadamente por 5 minutos. Posteriormente, ambas as soluções foram misturadas e colocadas no recipiente hidrotermal. Vayssieres e colaboradores⁶⁸ reportaram a importância da presença da camada semente no crescimento das nanoestruturas 1-D de ZnO. De acordo com os autores, o efeito “semente” de um filme fino de ZnO cristalino contribui para reduzir a barreira termodinâmica aumentando os sítios de nucleação. Além disso, a camada semente de ZnO aumenta a rugosidade da superfície do substrato, promovendo a aderência e crescimento das nanoestruturas de ZnO através do tratamento hidrotermal⁶⁸. Desta forma, o substrato foi inicialmente recoberto com a camada fina do composto ZnO, conforme descrito na seção 3.1.1, que atua como semente e sobre a qual ocorrerá o crescimento dos nanobastões. O substrato contendo esta camada foi colocado na posição horizontal em um suporte que foi inserido no recipiente reacional, de maneira que a camada semente ficasse exposta e com a face para o lado de baixo.

Finalmente, o recipiente reacional contendo o sistema (solução + substrato) foi devidamente fechado e inserido em um forno elétrico a 110°C por tempos pré determinados. A Figura 2a mostra o recipiente utilizado, o suporte e o substrato onde ocorre o crescimento *in-situ* da fase ZnO. A fim de investigar o papel das condições de tratamento hidrotérmico no

crescimento das estruturas, diferentes parâmetros foram utilizados durante o desenvolvimento do trabalho. Os parâmetros utilizados, bem como a nomenclatura empregada para cada amostra estão apresentados na Tabela 2.

Figura 2- Foto do recipiente reacional (a) antes e (b) após o tratamento hidrotérmico ainda inserido no forno elétrico.

Tabela 2- Parâmetros utilizados, bem como a nomenclatura empregada para cada amostra obtida através do tratamento hidrotérmico.

Nome da amostra	Taxa de aquecimento	Precursor de zinco	Concentração do precursor de zinco	Concentração do precursor de cobalto	Concentração de HMTA
Hidro_1	1 °C/min	Nitrato de Zinco	0,055 M	-	0,1 M
Hidro_5	5°C/min	Nitrato de Zinco	0,055 M	-	0,1 M
Hidro_10	10°C/min	Nitrato de Zinco	0,055 M	-	0,1 M
Hidro_{Cobalto}_10	10°C/min	Nitrato de zinco	0,05225 M	0,00275 M	0,1 M
Hidro2_10	10°C/min	Nitrato de Zinco	0,027 M	-	0,1 M
Hidro3_10	10°C/min	Nitrato de zinco	0,11 M	-	0,1 M
Hidro_Ace	10°C/min	Acetato de zinco	0,055 M	-	0,1M
Hidro_Sul	10°C/min	Sulfato de zinco	0,055 M	-	0,1 M

3.1.3 Deposição da fase ZnO e Zn_{1-x}Co_xO através da técnica de *RF-Sputtering*

A deposição dos filmes da fase ZnO e Zn_{1-x}Co_xO através da técnica de RF sputtering foi realizada em colaboração com o Professor Antonio Ricardo Zanatta do Grupo de Filmes finos do Instituto de Física de São Carlos (IFSC/USP)

Os filmes de composição ZnO e Zn_{1-x}Co_xO foram depositados em atmosfera de argônio utilizando uma pressão de 0,15 mtorr e fluxo de 2 sccm. Os parâmetros de deposição são apresentados mais detalhadamente na Tabela 3. Em todas as deposições, foi utilizado um alvo de Zn de 5” de diâmetro. Para a obtenção das amostras contendo cobalto, o alvo de zinco foi parcialmente recoberto com pequenos pedaços de Co metálico cuja quantidade foi determinada em função da quantidade de cobalto desejada. Os demais parâmetros de deposição foram mantidos constantes. Neste caso, o processo de deposição é denominado de *co-sputtering* e a concentração do segundo elemento (cobalto neste caso) é determinada pela razão entre a área recoberta (A_{cobalto}) e as respectivas eficiência de pulverização, ou *sputtering yields*, Y , de acordo com a equação:

$$\frac{[\text{Ccobalto}]}{[\text{Czinco}]} = \frac{A_{\text{Co}}Y_{\text{Co}}}{A_{\text{Zn}}Y_{\text{Zn}}} \quad 3.1$$

O valor da área utilizada nas deposições, estimada através da Equação 3.1, está indicada na Tabela 4.

Tabela 3- Condições de deposição

Pressão de deposição	Fluxo de Ar	RF bias	RF Power
0,15 mtorr	2 sccm	1.3 kv	100 w

Tabela 4- Valores da concentração estimado e área do alvo de cobalto

	Nome da amostra	[Co] estimado	$A_{\text{cobalto}} (\text{mm}^2)$
1ºDeposição	RF1_01	2,3%	1250
	RF1_02	5%	2500
2ºDeposição	RF2_01	5%	2500
	RF2_02	10%	4375

3.2 Técnicas de caracterização

3.2.1 Difração de raios-X

A difração de raios X (DRX) é uma importante ferramenta utilizada na caracterização estrutural dos materiais que vem sendo utilizada em diversas áreas do conhecimento. A análise detalhada dos difratogramas permite a identificação das fases cristalinas presentes no material uma vez que os planos de difração e suas distâncias interplanares são características específicas e únicas de cada sistema cristalino⁷². As medidas de difração de raios X foram realizadas a temperatura ambiente com ângulo de incidência rasante em um difratômetro da marca Rigaku, modelo Ultima IV do Instituto de Física de São Carlos. A radiação utilizada foi de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5405\text{\AA}$), com detecção em 2θ variando 20 a 80°, com velocidade de 2°/min e passo de 0,02°/min. Os difratogramas das amostras foram comparados aos padrões existentes na base de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Database) para a confirmação da(s) fase(s) cristalina(s) presente(s).

3.2.2 Espectroscopia de absorção de raios X (XAS)

A fim de investigar as propriedades estruturais de curto-alcance bem como a estrutura eletrônica das amostras estudadas, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) foram realizadas^{73,74}.

Neste trabalho, medidas do espectro XANES foram realizadas na linha D04B-XAS2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS). O anel de armazenamento foi operado a 1,36 GeV com uma corrente variando de 220 a 160 mA. Os espectros de XANES foram coletados na borda K do átomo de Zn (9659 eV) e do átomo de Co (7709 eV) utilizando o modo de fluorescência. Os espectros foram coletados no intervalo de 9600 a 9750 eV (borda K do Zn) e 7620 a 7800 eV (borda K do Co) com passo de 0,3 eV em torno da borda. Os espectros das amostras de referência foram adquiridos em modo transmissão, para isso as amostras foram depositadas em uma membrana polimérica. A análise dos dados de XANES foi realizada utilizando o pacote de programas computacionais MAX (*Multiplatform Applications for XAFS code*)⁷⁵.

3.2.3 Microscopia eletrônica de varredura- *Field Emission Gun* (MEV-FEG)

As imagens apresentadas nesta tese foram obtidas no Laboratório Interdisciplinar Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), utilizando um microscópio eletrônico de varredura contendo um canhão de emissão por campo (FEG), da marca FEI-Philips, modelo XL30. Para a realização das imagens, os filmes depositados sobre vidro ou silício foram devidamente colados com uma fita adesiva de carbono sobre o porta-amostra (*stub*), em seguida foi realizado um contato elétrico através da aplicação de uma tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato.

3.2.4. A técnica de espectrometria de energia dispersiva de raios-X (EDS)

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) permite a identificação e quantificação dos elementos presentes na amostra. Neste trabalho, a técnica foi utilizada para verificar a incorporação do cobalto nos filmes obtidos através das três técnicas, além de possibilitar a quantificação dos elementos. As medidas de EDS foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise, CTMH da USP em São Carlos/SP, utilizando um equipamento modelo Apollo X SDD (EDAX) acoplado a um microscópio de varredura, Modelo da FEI Inspect F50.

3.2.5 Microscopia de força atômica (AFM)

Os filmes finos de composição $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ depositados sobre silício cristalino foram caracterizados através da técnica de microscopia de força atômica (AFM) com o objetivo de verificar a morfologia dos grãos presentes na superfície, homogeneidade e rugosidade em função da adição de cobalto e da técnica de deposição. As medidas de AFM foram realizadas no Laboratório de Microscopia e Microanálise, CTMH da USP em São Carlos/SP. Os dados coletados foram analisados com o software Gwyddion versão 2.45, disponível para download.

3.2.6 Espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS)

As análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foram realizadas com a finalidade de obter informações referentes à composição química da superfície das amostras bem como o estado de oxidação dos elementos presentes. Os experimentos foram realizados no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (Campinas, SP), utilizando um espectrômetro de fotoelétrons de raios X (XPS) Thermo Scientific (modelo K-Alpha).

3.2.7 Avaliação do desempenho das amostras como sensor de gás

3.2.7.1 Medidas de detecção

As medidas de detecção de gás foram realizadas em uma câmara que permite o controle da temperatura da amostra bem como a variação da concentração de diferentes tipos de gases. A sensibilidade das amostras foi avaliada em relação aos gases ozônio (O_3), monóxido de carbono (CO) e dióxido de nitrogênio (NO_2). A obtenção da linha de base foi realizada com ar sintético (gás vetor) em um fluxo constante de 500 ml.min^{-1} .

Para a realização das medidas elétricas, as amostras analisadas foram depositadas sobre um substrato de SiO_2/Si ($1\mu\text{m}$ de SiO_2) contendo eletrodos interdigitados de Pt (Figura 3), os quais foram fabricados no laboratório de microfabricação (LMF) no LNLS em Campinas-SP. Estes eletrodos foram depositados por *sputtering* utilizando o processo de litográfica, com um espaçamento de $50 \mu\text{m}$ entre os eletrodos e uma espessura de 100 nm .

Figura 3- Imagem ilustrativa do filme depositado sobre o substrato de SiO_2/Si ($1\mu\text{m}$ de SiO_2) contendo eletrodos interdigitados de Pt.

Durante a realização das medidas, a amostra foi colocada sobre uma placa de aquecimento a qual permite a variação de temperatura de 25 a 350°C. A medida do valor da resistência elétrica da amostra foi realizada pela aplicação de uma corrente e uma tensão DC igual a 1V. A linha de base foi obtida com ar sintético (gás vetor) em um fluxo constante de 500 mL.min⁻¹, sendo que a medida da resistência elétrica na presença dos gases O₃, NO₂ e CO foram realizadas após o valor da resistência ter atingido um valor praticamente constante. A amostra a ser analisada foi colocada em contato com diferentes concentrações dos gases e em diferentes temperaturas de trabalho permitindo assim avaliar os diferentes aspectos de detecção em relação às diferentes condições de operação. Como fonte de gás O₃, utilizou-se uma lâmpada de UV para a oxidação das moléculas de O₂ provenientes de uma fonte de ar sintético. A lâmpada de UV encontra-se armazenada em uma campânula fechada com a abertura graduada e devidamente calibrada que permite a obtenção de diferentes concentrações do gás. Como fonte dos gases NO₂ e CO foram utilizados cilindros de gás. Os fluxos de gás foram diluídos em ar sintético nas devidas proporções afim de obter as concentrações dos gases desejadas.

3.2.7.2 Investigação das características sensoras.

As principais características de desempenho do sensor de gás semicondutor são a sensibilidade, seletividade, tempo de resposta e tempo de recuperação. O valor da sensibilidade dos sensores resistivos baseados em óxidos metálicos semicondutores é mensurável a partir de mudanças na resistência do material, chamamos este parâmetro de resposta do sensor, e é definida pela Equação 3.2, no caso de gás oxidante e pela equação 3.3 para gases redutores.

$$\text{Resposta}_{\text{oxidante}} = \frac{R_{\text{Gas}}}{R_{\text{ar}}} \quad (3.2)$$

$$\text{Resposta}_{\text{reductor}} = \frac{R_{\text{ar}}}{R_{\text{Gas}}} \quad (3.3)$$

onde, R_{ar} é o valor da resistência inicial de equilíbrio no ar e $R_{\text{gás}}$ é a resistência na presença do gás analisado. A capacidade do sensor em medir um único tipo de gás na presença de outros é conhecida como a sua seletividade, e é definida pela razão da resposta obtida para os gases de interesse em comparação a outros gases sob as mesmas condições.

Finalmente, o tempo de resposta é considerado o tempo necessário para um sensor chegar a um valor de resistência estável após a amostra estar em contato com o gás. É geralmente expresso como o tempo no qual a resistência atinge 90% do seu valor final. O tempo de recuperação é definido como o tempo que o sensor leva para apresentar novamente 90% do valor de resistência inicial após o fluxo de gás que estava sendo detectado ser interrompido.

Capítulo 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4. Resultados e Discussão

4.1 Amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas através do método dos precursores poliméricos

A Figura 4 apresenta os difratogramas de raios X das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x=0,0, 0,025$ e $0,05$) na forma de filmes finos obtidas através do método dos precursores poliméricos e depositadas via *spin-coating*. Como pode ser observado, para todas as concentrações de cobalto, ocorreu a formação da fase cristalina ZnO, que de acordo com a ficha JCPDS: 36-1451, pode ser atribuída a estrutura hexagonal *wurtzita*. É possível também constatar que, dentro do limite de detecção da técnica de DRX, não ocorreu a formação de fases secundárias contendo cobalto. Diferentes trabalhos na literatura reportam os principais fatores que podem influenciar a solubilidade do Co na fase ZnO, tais como, a temperatura de síntese e o tamanho de partícula^{76,77}. Mandal e coautores⁷⁷ estudaram a influência da temperatura de síntese no limite de solubilidade de diferentes metais de transição em nanopartículas de ZnO. Segundo os autores, os resultados sugerem que a 500°C , mesma temperatura de tratamento térmico utilizada nas amostras deste trabalho, a solubilidade é de 10% em massa atômica. Em nosso trabalho, a maior concentração de cobalto utilizada foi de 5 mol% e portanto, a não observação de fases secundárias contendo cobalto nos difratogramas de raios X está em bom acordo com os resultados da literatura.

Uma análise mais detalhada dos difratogramas de raios X mostra que com o aumento da concentração de cobalto, ocorre a diminuição da intensidade dos picos de difração, o que pode estar relacionado a uma diminuição no grau de cristalinidade da amostra⁷⁸. Além disso, é possível observar um pequeno deslocamento do pico de difração de raios X referente ao plano (002) para maiores ângulos à medida que a quantidade de íons Co^{+2} aumenta. Este deslocamento está relacionado ao fato do raio iônico do Co^{+2} ($0,58\text{\AA}$) ser inferior ao raio iônico do Zn^{+2} ($0,6\text{\AA}$)⁷⁹, indicando que está ocorrendo a substituição do Zn^{+2} pelo Co^{+2} na estrutura do ZnO⁸⁰. M. Arshad e co-autores⁸¹ reportaram resultados semelhantes ao estudar a influência da adição de cobalto na fase ZnO obtida via sol-gel. Segundo os autores, a substituição do Zn^{2+} por íons de Co^{+2} produz defeitos ao redor do dopante devido à diferença de tamanho entre os íons de forma que estes defeitos tendem a mudar a estequiometria do material^{81,82}.

Figura 4- Difratogramas de raios X das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 obtidas através do método dos precursores poliméricos e depositadas via *spin-coating*.

A fim de estudar o efeito da adição do cobalto na ordem local e na estrutura eletrônica da matriz do óxido de zinco, medidas de espectroscopia de absorção de raios X (XAS) na região da borda de absorção (XANES) foram realizadas. O espectro XANES corresponde ao conjunto pré-borda mais borda de absorção e uma análise mais detalhada dessa região, fornece importantes informações sobre simetria local e estado de oxidação do átomo absorvedor.

É bem estabelecido que a energia da borda de absorção depende da valência do átomo absorvedor, de maneira que, quanto maior o estado de oxidação maior será a energia da borda de absorção. Adicionalmente, a transição na região da pré-borda tem sido associada à transição eletrônica $1s \rightarrow 3d$, cuja intensidade depende da simetria local do íon Co^{83} . É bem estabelecido que um composto com íons de cobalto em coordenação tetraédrica exibirá maior intensidade na região da pré-borda em comparação a íons de cobalto em coordenação octaédrica onde essa transição raramente é observada devido a sua posição centrossimétrica⁸⁴.

Inicialmente, a fim de determinar o estado de oxidação dos átomos de cobalto presentes nas amostras do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$, os espectros XANES na borda K do Co das amostras foram comparados com espectros de dois compostos comerciais utilizados como

referência. Neste caso, foram utilizados como padrões os compostos CoO e LaCoO_3 onde os átomos de Co estão presentes em diferentes estados de oxidação, $2+$ e $3+$, respectivamente. A análise dos espectros obtidos apresentados na Figura 5 mostra que a borda de absorção das amostras corresponde a energia de absorção do óxido padrão CoO , levando a concluir que os átomos de Co incorporados na matriz do ZnO assumem predominantemente o estado de valência $2+$.

Figura 5- Espectro XANES na borda-K do cobalto das amostras padrões de óxido de cobalto (CoO e LaCoO_3) em comparação com as amostras Spin02 e Spin05 depositadas por *spin-coating*.

Para determinar a simetria local dos átomos de cobalto inseridos na matriz do ZnO , um estudo mais detalhado da região da pré-borda do espectro XANES foi realizado. A Figura 6 apresenta a região da pré-borda de diferentes amostras padrão nas quais os íons de cobalto apresentam diferentes simetrias locais e estados de oxidação. Nas Figuras 6(a) e (b) os compostos possuem os átomos de cobalto predominantemente em uma coordenação tetraédrica, enquanto nas Figuras 6(c), (d) e (e) os compostos possuem os íons de cobalto em coordenação octaédrica. É possível observar, Figura 6(a), que no composto CoAl_2O_4 , onde os átomos de Co^{2+} são coordenados tetraedricamente por átomos de alumínio e oxigênio⁸⁵, a transição da pré-borda é mais acentuada quando comparada, por exemplo, com a transição da

amostra padrão CoCO_3 mostrado na Figura 6(d), onde os átomos de Co apresentam o mesmo estado de oxidação (2+) mas em coordenação octaédrica.

Figura 6- Região da pré-borda do espectro XANES na borda-K do cobalto das amostras padrões (a) CoAl_2O_4 , (b) Co_3O_4 , (c) CoO , (d) CoCO_3 e (e) LaCoO_3 .

Com o objetivo de determinar a simetria local dos átomos de Co presentes nas amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos, na Figura 7 são apresentados os espectros XANES na borda K do Co das amostras juntamente com os espectros de duas amostras padrões. Foram utilizados os compostos padrão CoO e o CoAl_2O_3 , nos quais os íons de Co tem o mesmo estado de oxidação (2+) mas ocupam diferentes sítios de coordenação, octaédrico e tetraédrico respectivamente. Como foi citado anteriormente, a intensidade da transição na região da pré-borda depende da simetria local do íon Co. A presença de uma pré-borda nos espectros XANES das amostras Spin02 e Spin05 com intensidade comparável a da amostra padrão CoAl_2O_3 sugere que os íons de cobalto nas amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos substituem os íons de Zn^{2+} em sua maioria localizados em sítios tetraédricos.

Figura 7- (a) Espectros XANES na borda K do cobalto e (b) detalhe da região da pré borda das amostras padrões CoO e CoAl_2O_4 e das amostras Spin02 e Spin05.

O efeito da adição de cobalto na ordem local do átomo de Zn foi também investigado por espectroscopia de absorção de raios x na borda K do Zn. Os espectros XANES das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 apresentados na Figura 8 são semelhantes ao espectro da amostra comercial de ZnO, indicando que a simetria local e a distância média do átomo de Zn não é afetada pela adição de íons de cobalto inseridos em sua estrutura.

Figura 8- Espectros XANES na borda K do zinco da amostra comercial de óxido de zinco e das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 obtidas pelo método dos precursores poliméricos.

Na Figura 9 são apresentadas as imagens de MEV-FEG da superfície dos filmes $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com diferentes concentrações de cobalto. Através da análise das imagens pode-se constatar que a microestrutura dos filmes é formada por grãos arredondados distribuídos de forma uniforme sobre a superfície do substrato, evidenciando que a adição de cobalto não altera a característica microestrutural dos filmes finos. Além disso, não foi observada a presença de trincas (“cracks”) nas regiões analisadas. Utilizando uma maior magnificação [Figura 9 (a-II), (b-II) e (c-II)], é possível visualizar também a existência de um alto grau de coalescência, revelado pela presença de pescoços (“necks”) entre os grãos. O tamanho médio de grão para cada amostra foi estimado a partir das imagens apresentadas com o auxílio do *software ImageJ*, realizando a contagem de aproximadamente 350 grãos para cada amostra. A faixa de distribuição dos tamanhos de grãos bem como os valores médios obtidos para cada amostra são apresentados na Tabela 5. Em relação ao tamanho dos grãos, observa-se que embora a amostra Spin00 apresente tamanho médio de grão ligeiramente maior, a faixa da distribuição dos tamanhos de grãos se encontram praticamente no mesmo intervalo para todas as amostras, indicando que a adição de cobalto não influencia de maneira significativa o tamanho das microestruturas obtidas.

Tabela 5- Faixa de distribuição e valores médios dos tamanhos de grão das amostras contendo diferentes concentrações de cobalto.

Amostra	Contração de Co (% em mol)	Tamanho médio (nm)	Faixa de distribuição (nm)
Spin00	0%	35	10 – 75
Spin02	2,5 %	29	10 – 65
Spin05	5 %	28	10 – 65

Figura 9- Micrografia eletrônica de varredura dos filmes depositados por *spin-coating* das amostras (a-I e a-II) Spin00, (b-I) e (b-II) Spin02 e (c-I) e (c-II) Spin05 obtidas através do método dos precursores poliméricos.

É bem estabelecido que a superfície do material, por ser a primeira interface entre o material e o gás a ser detectado, desempenha um importante papel no desempenho dos materiais sensores. Diferentes estudos têm explorado a relação entre a rugosidade superficial e as propriedades sensoras do ZnO^{86,87}. Estes estudos mostram que as propriedades sensoras podem ser melhoradas através do aumento da rugosidade uma vez que existe uma relação linear entre a rugosidade e área superficial. Desta forma, análises de microscopia de força atômica das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ foram realizadas e são apresentadas na Figura 10. Os valores de rugosidade obtidos para uma área de $4\mu\text{m}^2$ foram 1,6, 1,2, e 1,8 nm para $x=0$, 2,5% e 5% de cobalto respectivamente, indicando que a adição de cobalto não alterou de forma significativa a rugosidades da superfície do filme.

Figura 10- Microscopia de força atômica (AFM) das amostras (a) Spin00, (b) Spin02 e (c) Spin05 depositadas por *spin-coating*

Ainda em relação à análise da superfície das amostras, a técnica de espectroscopia de fotoelétrons de raios X apresenta uma grande potencialidade no estudo de materiais sensores de gás e tem sido amplamente utilizada, uma vez que permite avaliar a composição e o estado eletrônico das espécies químicas que se encontram na superfície do material sensor. Na Figura 11 é apresentado o espectro de XPS de ampla varredura em baixa resolução das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com $x=0,0$ e $0,05$. É possível observar os picos relativos aos níveis Zn 2p, O 1s, C 1s bem como o Co 2p no caso da amostra contendo cobalto. Adicionalmente, os picos de transição *Auger* são também identificados na figura.

Figura 11- Espectro de XPS de ampla varredura das amostras Spin00 e Spin05 depositadas por *spin-coating*.

O espectro de alta resolução do nível Zn $2p$ de todas as amostras apresentado na Figura 12(a) é caracterizado pela presença de um *dublete* devido ao acoplamento spin órbita. É possível observar que os picos estão centrados em 1021,4 e 1044,4 eV e a energia de separação entre os *dubletos* é de 23eV. Estes valores estão em bom acordo com valores encontrados na literatura para o óxido de zinco ⁸⁸. Na Figura 12(b) são apresentados os espectros de alta resolução do nível Co $2p$ das amostras Spin02 e Spin05. É possível identificar a presença de *dubletos* referentes às transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ centrados respectivamente em 780,7 e 796,4 eV. A observação de dois picos satélites de menor intensidade em energias ligeiramente maiores neste mesmo espectro permite associar os íons cobalto ao estado de oxidação $2+$ ^{89,90}. Além disso, a diferença em energia entre os *dubletos* de 15,7 eV entre às transições $2p_{3/2}$ e $2p_{1/2}$ é também característica ao íon Co^{2+} ^{82,91}.

Figura 12- Espectro de XPS em alta resolução: (a) na região do Zn 2p das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 e (b) na região do Co 2p das amostras Spin02 e Spin05.

A região do nível O 1s foi também analisada em alta resolução e o espectro obtido está apresentado na Figura 13. A deconvolução do espectro em duas componentes Gaussianas sugere a presença de diferentes espécies de oxigênio^{78,92}, denominadas O_{1s(1)} e O_{1s(2)}. É bem estabelecido que átomos de oxigênio ligados a metais de transição (O-M) apresentam energia

de ligação entre 529-530 eV. Portanto, podemos atribuir a componente centrada em 530,1 eV aos anions de oxigênio (O^{2-}) estruturais ligados aos cátions metálicos (Zn^{2+} ou Co^{2+} substitucional). Por outro lado, a segunda componente em aproximadamente 531,2 eV têm sido associada a ligações fracas de espécies de OH e espécies de carbonato presente na superfície do material^{89,93,94}. Entretanto, variações desta componente têm sido atribuídas na literatura a vacâncias de oxigênio presentes na superfície do material ou ainda a deficiência de oxigênio na matriz do ZnO^{95,96}. Os espectros deconvoluidos na região do nível O 1s são apresentados no APÊNDICE A.

Figura 13- Espectro de XPS em alta resolução, na região do nível O 1s das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 depositadas por *spin-coating*.

4.1.1 Efeito da adição de cobalto nas propriedades sensoras ao gás ozônio

Inicialmente, a fim de investigar o efeito da adição de cobalto nos valores de resistência das amostras, medidas elétricas em função da temperatura sem a exposição ao gás foram realizadas e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 14 juntamente com a curva traçada de $(\ln R)$ em função do inverso da temperatura.

Figura 14- (a) Comportamento elétrico em função da temperatura e (b) curva de ($\ln R$) em função do inverso da temperatura para obtenção da energia de ativação, das amostras Spin00, Spin02 e Spin05.

Na Figura 14(a), conforme esperado, é possível observar que a resistência das amostras Spin02 e Spin05 diminui em função do aumento da temperatura assim como ocorre para a amostra Spin00, indicando que a adição do cobalto não alterou a natureza semicondutora do ZnO⁷⁹. Entretanto, fica evidente que a adição de cobalto, aumenta a resistência do composto ZnO, principalmente em temperaturas mais baixas, este

comportamento tem sido atribuído a distorções na estrutura da matriz e a presença de centros de dispersões causada pela incorporação do Co ⁷⁸. Adicionalmente, a energia de ativação pode ser calculada a partir da variação do valor de σ , ρ ou R com a temperatura. Uma vez que as dimensões permanecem constantes durante as pequenas variações de temperatura, a dependência da condutividade com a temperatura para um material semiconductor pode ser simplificada para a resistência conforme a equação a seguir ⁹⁷:

$$R = R_0 e^{\left(\frac{E_a}{2kT}\right)} \quad (4.1)$$

onde k_B é a constante e Boltzmann, T é a temperatura em Kelvin, R_0 é a resistências quando $T \rightarrow \infty$ e E_a é a energia de ativação do processo condutivo e pode ser obtida por meio do coeficiente angular da curva traçada de $(\ln R)$ em função do inverso da temperatura apresentada na Figura 14(b). Usualmente, em aplicações como sensores de gás, a melhora da sensibilidade e bem como a diminuição da temperatura de trabalho do material sensor têm sido atribuída a menores valores de energias de ativação ^{98,99}. Os valores encontrados para as amostras Spin00, Spin02 e Spin05 foram respectivamente 0,23, 0,49 e 0,59 eV, que estão próximos aos encontrados na literatura para energia de ativação do ZnO:Co ⁷⁹.

A fim de investigar a influência da adição de cobalto nas propriedades sensoras do óxido de zinco ao gás ozônio, amostras com diferentes concentrações de cobalto foram depositadas por *spin-coating* sobre um substrato próprio para medidas elétricas (SiO₂/Si/Pt). O comportamento elétrico dessas amostras quando expostas ao gás ozônio bem como suas propriedades sensoras foram investigadas e são apresentas seguir.

Na Figura 15 são apresentadas as curva de sensibilidade versus temperatura das amostras Spin00, Spin02, e Spin05 quando expostas a 0,1 ppm de ozônio durante 30 segundos, as quais foram utilizadas para definir a temperatura de máxima sensibilidade para cada uma das amostras analisadas. É possível observar que a resposta ao gás ozônio aumenta com o aumento da temperatura até alcançar um valor máximo a partir do qual, o valor da resposta diminui. Este comportamento da resposta em função da temperatura é similar para todas as amostras e é usualmente explicado com base no mecanismo e cinética dos processos de adsorção e desorção do gás na superfície de óxidos metálicos semicondutores como o ZnO ⁵⁰. Em baixas temperaturas, a ativação química da amostra é baixa, resultando em um valor de resposta menor. Com o aumento da temperatura, acima de um valor máximo de resposta, as moléculas do gás deixam a superfície antes mesmo da reação de adsorção se completar devido

a maior energia de ativação, o que consequentemente, diminui a resposta ao gás ozônio^{50,100}. Assim, o valor máximo da sensibilidade está relacionado à competição entre o processo de adsorção e desorção do gás¹⁰¹.

Figura 15- Variação da resposta em função da temperatura de trabalho das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 depositadas por *spin-coating* quando expostas a 0,1 ppm de O₃

A análise da Figura 15 mostra que a adição de cobalto causou um aumento da sensibilidade acompanhado por uma diminuição da temperatura de trabalho de 250°C para 200°C. Assim, a 200°C a amostra Spin05 apresentou um valor de sensibilidade 15 vezes maior em relação a amostra Spin00.

Baseados nesses resultados, a temperatura de 200°C foi definida como a temperatura trabalho. A Figura 16 mostra a resposta quando as amostras foram expostas a diferentes concentrações de ozônio (42 a 560 ppb). Para testar a reprodutibilidade das medidas, as amostras foram submetidas a três ciclos de 60 s em cada uma das concentrações de gás ozônio.

Figura 16- Resposta em função da concentração de ozônio das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ depositada por *spin-coating*: (a) Spin00, (b) Spin02 e (c) Spin05.

É possível observar na Figura 16 que os filmes contendo cobalto apresentam uma resposta maior para todas as concentrações de gás ozônio. Em termos numéricos, quando exposta a uma concentração de 42 ppb de ozônio, a amostra Spin05, apresentou uma resposta 5 vezes maior que a amostra Spin00. Em relação aos níveis de saturação, não foi observado um processo de saturação das amostras para o tempo e concentrações avaliadas, mesmo para a maior quantidade de gás ozônio. Os valores de tempo de resposta e retorno a linha de base obtidos para as amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ sob estas condições são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6- Tempo de resposta e recuperação das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ expostas a diferentes concentrações de ozônio a 200°C.

	Concentração de ozônio (ppb)							
	42		84		290		560	
Amostra	τ_{resp} (s)	τ_{reco} (s)	τ_{resp} (s)	τ_{reco} (s)	τ_{resp} (s)	τ_{reco} (s)	τ_{resp} (s)	τ_{reco} (s)
Spin00	38±1	520±26	49,1±0.8	880±8	49,6±0.5	857±17	50,8±0.4	1160±150
Spin02	44,8±0.4	378±26	49,6±0.8	657±15	52±1	769±43	50±1	952±13
Spin05	46,0±0.4	360±1	49±1	449±23	52,0±0.2	549±6	54±1	731±35

Observa-se de uma maneira geral que o tempo de resposta obtido é similar para todas as amostras, sendo de aproximadamente 40 s quando a amostra foi exposta a 42 ppb de ozônio. Por outro lado, observou-se uma diminuição em média de 40% no tempo de recuperação com o aumento da concentração de cobalto. Esses resultados indicam que a capacidade de dessorção pode ter sido favorecida devido ao papel catalítico desempenhado pelos íons cobalto¹⁰².

Nos últimos anos, diferentes trabalhos na literatura mostraram uma melhora das propriedades sensoras do composto ZnO com a adição de metais de transição⁵⁷. Essa melhora tem sido atribuída às mudanças nas propriedades microestruturais causadas pela adição destes metais de transição. No entanto, em nosso trabalho, através da análise por microscopia eletrônica de varredura e de força atômica, observou-se que a adição do cobalto não alterou de maneira significativa o tamanho dos grãos bem como não exerceu uma influência na rugosidade superficial das amostras. Entretanto, uma melhora nas propriedades sensoras foi observada nas amostras contendo o cobalto, indicando que a adição do cobalto atua de alguma forma nas propriedades de superfície da fase ZnO. Resultados semelhantes foram reportados na literatura por Zhu e colaboradores¹⁰⁰ ao estudarem a influência da adição do cobalto na detecção do gás 1, 2 – dicloroetano por microesferas de óxido de zinco obtidas por tratamento hidrotermal. Estes autores também não observaram mudanças significativas nas propriedades microestruturais e desta forma, atribuíram a melhora das propriedades sensoras a um maior número de sítios ativos presentes nas amostras com cobalto. Em relação a energia de ativação, ainda que trabalhos publicados na literatura evidenciem que menores energias de ativação possam ser relacionadas com a otimização da temperatura de trabalho e a um aumento da sensibilidade do material sensor, em nosso trabalho, as amostras com maiores energias de ativação (Spin02 e Spin05) apresentaram respectivamente melhores propriedades sensoras. É importante ressaltar que a observação de um aumento da energia de ativação com a adição de cobalto na matriz do óxido de zinco está em bom acordo com valores reportados na literatura⁷⁹.

É bem aceito na literatura que a adição de cobalto possa introduzir defeitos na rede, como por exemplo, vacâncias de oxigênio, aumentando assim o número de sítios de adsorção na superfície e, portanto contribuir na melhora das propriedades sensoras^{40,60,100}. Estudos teóricos tem mostrado o papel da vacância de oxigênio na melhora das propriedades sensoras de amostras ZnO nanoestruturadas. An e colaboradores¹⁰³ analisaram a reação entre diferentes gases e a superfícies de nanotubos de ZnO com e sem vacâncias de oxigênio. Através desse estudo, eles constataram que defeitos como vacâncias de oxigênio além de

atuar como sítios de absorção adicionais, também fortalecem a interação entre a superfície do material e as moléculas do gás.

Uma vez que a estabilidade do sensor por longos períodos de tempo é um parâmetro importante quando da aplicação do material como sensor de gás, a estabilidade das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ foram analisadas durante 9 meses quando expostas a 290 ppb de ozônio a 200°C. É bem estabelecido que a estabilidade do sensor é fortemente influenciada por parâmetros ambientais que, com o tempo, podem resultar na mudança da estabilidade e sensibilidade do sensor. Na Figura 17 é possível observar somente uma pequena variação na resposta do sensor de gás, demonstrando uma boa estabilidade da amostra por um período de tempo relativamente longo. Esses resultados evidenciam a alta potencialidade das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas através do método dos precursores poliméricos em aplicações como sensor de gás ozônio.

Figura 17- Estabilidade por longos períodos de tempo das amostras Spin00, Spin02 e Spin05 quando expostas a 290 ppb de O_3 a 200°C.

4.1.2 Efeito da adição de cobalto nas propriedades sensoras das amostras Spin00 e Spin05 em relação aos gases CO e NO₂

A seletividade é um dos fatores determinantes na escolha de um material para sua aplicação como sensor de gás. A fim de verificarmos o grau de seletividade das amostras Zn_{1-x}Co_xO, medidas de detecção a outros dois diferentes gases, o CO(gás redutor) e o NO₂ (gás oxidante) foram realizadas.

Na Figura 18 são apresentadas as medidas de resistência elétrica das amostras Spin00 e Spin05. Inicialmente, foram realizados dois ciclos de exposição para cada amostra durante um minuto a 1,0 ppm de NO₂. É possível observar que a resistência da amostra aumenta quando o fluxo de gás é aberto e após a interromper o fluxo de gás, a resistência da amostra volta a diminuir, retornando à linha de base, indicando um processo adequado de recuperação. Por outro lado, uma diminuição da resistência do material pode ser observada quando a amostra é exposta ao gás CO, devido a sua natureza redutora. As moléculas de CO reagem quimicamente com os anions de oxigênio quimissorvidos na superfície do material sensor formando um subproduto (CO₂) o qual é desorvido do semicondutor, e consequentemente elétrons advindo dos anions de oxigênio são liberados para a banda de condução, aumentando a condutividade do sensor. Esse mecanismo pode ser descrito a partir da Equação 4.2 e pode ser estendido para todos os gases redutores.

Figura 18- Comportamento da resistência elétrica em função do tempo das amostras (a) Spin00 e (b) Spin05 quando expostas ao NO_2 e CO.

No processo de detecção do dióxido de nitrogênio, NO_2 (gás oxidante), as moléculas de NO_2 interagem com os anions de oxigênio (O^- , O^{2-} , ou O_2^-) inicialmente quimissorvidos na superfície do ZnO, capturando assim elétrons da banda de condução do semiconductor^{104,105}. Neste momento a superfície do material é coberta por anions de oxigênio aumentando a barreira de potencial e a camada de depleção, tal como mostra a Figura 19. A região de depleção é escassa em portadores de carga devido a captura de elétrons pelos anions de oxigênio quimissorvidos, restringindo o fluxo de corrente elétrica no material.

Figura 19- Esquema ilustrativo do mecanismo de detecção para um semiconductor do tipo-n (a) antes da exposição ao gás, e (b) após exposição ao gás oxidante. Fonte: adaptada de Wang et al ¹⁰⁶.

Finalmente, na Figura 20, é apresentada uma comparação dos valores de resposta dos filmes Spin00 e Spin05 quando expostos aos gases O_3 , NO_2 e CO a $200^\circ C$. Observa-se que o filme contendo cobalto exibe um valor de resposta maior para o ozônio quando comparado a resposta da amostra ZnO. Além disso, a amostra Spin05 também apresentou a maior resposta ao gás ozônio (25) em comparação ao NO_2 (3,5) e ao CO (1,4), enquanto a amostra Spin00 apresentou valor de resposta muito próximo para os três tipos de gases testados.

Figura 20- Comparação do valor da resposta da amostra Spin00 e Spin05 quando expostas a diferentes tipos de gases.

4.2 Filmes de ZnO obtidos através do método Hidrotermal

4.2.1 Caracterização morfológica e estrutural: Composto ZnO

Ao longo deste trabalho, diferentes parâmetros de tratamento hidrotérmico foram empregados e a influência das condições de tratamento hidrotérmico nas propriedades microestruturas e morfológicas dos filmes de ZnO foram analisadas através das técnicas de difração de raios X e de microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 21 são apresentados os difratogramas de raios X das amostras obtidas a 110 °C por 4 horas utilizando diferentes taxas de aquecimento, 1, 5 e 10 °C/min, cujas amostras foram denominadas respectivamente de Hidro_1, Hidro_5 e Hidro_10. Para todas as amostras, através da análise dos picos de difração de raios X, é possível constatar a formação da fase cristalina desejada que de acordo com a ficha JCPDS: 36-1451, foi atribuída a fase ZnO exibindo estrutura hexagonal *wurtzita*. Ao compararmos a intensidade relativa dos picos de difração observa-se que, quanto mais rápida a taxa de aquecimento de tratamento hidrotérmico, maior a intensidade do pico referente ao plano cristalino (002) e menor é a intensidade dos demais picos, indicando uma relação entre a taxa de aquecimento e o grau de orientação preferencial das estruturas ao longo do eixo c.

Figura 21- Difratogramas de raios X das amostras crescidas por tratamento hidrotermal a 110°C/4 horas utilizando diferentes taxas de aquecimento.

Figura 22- Imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras (a-b) Hidro_01 e (c-d) Hidro_10 crescidas por tratamento hidrotermal 110°C/4 horas utilizando diferentes taxas de aquecimento.

Na Figura 22 são apresentadas as micrografias da seção transversal das amostras Hidro_01 e Hidro_10. É possível observar, Figura 22(a) e (b), que a taxa de 1°C/min não foi eficiente para promover o crescimento anisotrópico das nanoestruturas, as quais apresentam formas indefinidas, e baixa homogeneidade. Por outro lado, na Figura 22(c) e (d) observa-se que a amostra Hidro_10 apresenta estruturas com forma hexagonal bem definidas, com alto grau de homogeneidade, na forma de nanobastões alinhados perpendicularmente ao substrato, em bom acordo com a orientação preferencial na direção (002) observada no difratograma de

raios X. As espessuras das estruturas foram estimadas respectivamente como tendo 1,2 e 1,9 μm de altura para as amostras Hidro_01 e Hidro_10.

Adicionalmente, foram realizadas imagens da superfície dos filmes crescidos com taxa de aquecimento de 5 e 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ e as micrografias apresentadas na Figura 23 foram utilizadas para determinar os valores médios dos diâmetros das nanoestruturas. Os valores estimados com o auxílio do *software ImageJ* foram 132 nm e 110 nm respectivamente para as amostras Hidro_05 e Hidro_10.

Figura 23- Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras (a) Hidro_05 e (b) Hidro_10

Diferentes trabalhos têm apresentado propostas sobre mecanismos do crescimento de estruturas anisotrópicas sintetizadas através de métodos químicos em solução, assistido ou não por um agente direcionador. Um dos modelos de crescimento propõe que durante a síntese hidrotérmica, a taxa de crescimento é maior na direção dos planos polares, os quais tendem a sofrer rearranjos a fim de minimizar sua energia de superfície^{20,23}.

Especificamente, a fase ZnO tem uma estrutura wurtzita composta por um plano basal polar (001) e planos não-polares (01-10) e (2-1-10), que têm uma menor energia de superfície em comparação com a do plano basal polar. Como os resultados apresentados anteriormente mostraram, durante a síntese da fase ZnO em condições hidrotérmicas, a obtenção de estruturas mais alongadas na direção ao eixo c e com menores diâmetros quando da utilização de uma taxa de aquecimento mais rápida (10 °C/min) pode ser atribuída às diferentes taxas de crescimento entre os planos polares e apolares. Por outro lado, a diminuição na taxa de aquecimento de 10°C/min para 5°C/min faz com que o tempo seja suficiente para que também ocorra o crescimento dos planos apolares, ocasionando um aumento do diâmetro das estruturas.

Além da influência da taxa de aquecimento no crescimento das nanoestruturas da fase ZnO, um outro parâmetro estudado neste trabalho foi a concentração do metal precursor de zinco. As micrografias das amostras Hidro2_10, Hidro_10 e Hidro3_10 obtidas utilizando respectivamente 0,027, 0,055 e 0,11 mol de Zn são apresentadas na Figura 24.

Figura 24- Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras (a) Hidro2_10, (b) Hidro_10 e (c) Hidro3_10.

Os resultados apresentados na Figura 24 mostram que, em bom acordo com os resultados da literatura ⁶⁸, o aumento da concentração do precursor leva ao aumento do diâmetro das nanoestruturas (105 nm para 230 nm) e consequentemente, ao aumento da densificação da superfície. Além disso, é possível também observar que a concentração de zinco é um parâmetro fundamental para o crescimento preferencial das estruturas durante o tratamento hidrotérmico, uma vez que para menores concentrações de zinco, apesar de

apresentar estruturas hexagonais bem definidas, não há um crescimento homogêneo, orientado perpendicular a superfície do substrato.

A fim de também investigar se o posicionamento do conjunto substrato/camada semente exerce alguma influência no crescimento orientado das estruturas, duas amostras foram obtidas com diferentes posicionamentos do substrato/camada semente conforme o esquema ilustrativo apresentado no *inset* das Figuras 25 e 26. As amostras foram denominadas de Hidro_10_{baixo} e Hidro_10_{cima} em referência ao posicionamento da camada semente para baixo e para cima, respectivamente. Os resultados apresentados até o presente momento foram obtidos com o substrato contendo a camada semente posicionado na horizontal de maneira que a camada semente ficasse com a face voltada para o lado de baixo, paralela ao fundo do recipiente.

Figura 25- Microscopia eletrônica de varredura da (a) seção transversal e (b) superfície da amostra Hidro_10baixo

A Figura 25(b) mostra que a superfície da amostra Hidro_10baixo é composta por estruturas hexagonais bem definidas, no entanto, não é observado o crescimento anisotrópico na direção do eixo c , pelo contrário, as nanoestruturas apresentam-se em sua maioria na horizontal, paralelas ao substrato. É importante ressaltar que o filme apresentou uma boa aderência ao substrato. Além disso, através da imagem da seção transversal apresentada na Figura 25(a) observa-se que o crescimento dessas estruturas ocorre a partir da camada semente, assim como ocorre nas amostras que apresentam orientação preferencial na direção (002). Em relação a amostra Hidro_10_{cima} obtida com a camada semente voltada para cima, *inset* Figura 26(a), pode-se observar a formação de um filme contínuo, de aproximadamente 1 μm de espessura, com alta densidade e boa aderência ao substrato, entretanto, este posicionamento da camada semente/substrato não proporcionou o crescimento anisotrópico das estruturas hexagonais, as quais em certos pontos se aglomeram formando uma estrutura maior sem forma definida.

Figura 26- Microscopia eletrônica de varredura da (a) seção transversal e (b) superfície da amostra Hidro_10_{cima}.

A partir desses resultados, pode-se concluir que o crescimento preferencial bem como tamanho e forma das estruturas crescidas pelo método hidrotermal ocorre devido à influência de diversos fatores e que o sucesso na obtenção das nanoestruturas desejadas só é possível através do controle do conjunto dos parâmetros de síntese anteriormente citados.

Finalmente, além da utilização do nitrato de zinco duas outras diferentes fontes precursoras do zinco, acetato (Hidro_Ace) e sulfato de zinco (Hidro_Sul) foram utilizados e o padrão de difração de raios X obtidos para essas duas amostras são apresentados na Figura 27. É possível observar que ambas as amostras apresentam a fase ZnO com estrutura *wurtzita* (JCPDS: 36-1451), entretanto, no difratograma de raios X da amostra Hidro_Sul é possível observar a presença de uma pico de difração referente a fase secundária ZnSO₄ (JCPDS file 32-1477).

Figura 27- Difratogramas de raios X das amostras crescidas por hidrotermal a 110°C/4 horas utilizando diferentes precursores nitrato, acetato e sulfato de zinco.

Em relação à análise da superfície das amostras Hidro_Ace e Hidro_Sul, na Figura 28 é apresentado o espectro de XPS de baixa resolução dessas amostras juntamente com o espectro da amostra Hidro_10. É possível observar os picos relativos aos níveis Zn 2p e O 1s além dos picos de transição *Auger*. Entretanto, na amostra Hidro_Sul é possível observar também, além do carbono que tem origem na exposição das amostras à atmosfera ambiente⁹³, impurezas relacionadas ao composto sulfato (SO₄). Além disso, no espectro da amostra

Hidro_Ace, pode-se observar também a presença de um pico adicional localizado a aproximadamente 830,5 eV o qual, até o presente momento, não foi possível identificá-lo.

Figura 28- Espectro de XPS de ampla varredura das amostras crescidas por hidrotermal a 110°C/4 horas utilizando diferentes precursores nitrato, acetato e sulfato de zinco.

As imagens MEV-FEG das amostras Hidro_Ace e Hidro_Sul são apresentadas na Figura 29. No que tange o filme obtido a partir do acetato de zinco, Figura 29(a), as nanoestruturas apresentam características morfológicas semelhantes às amostras obtidas a partir do nitrato de zinco, crescidas sob as mesmas condições de tratamento hidrotérmico. No entanto, apesar de apresentar formas hexagonais bem definidas, a amostra Hidro_Ace, não apresentou estruturas com tamanho uniforme, cujo diâmetro variou entre 70 a 500 nm. Em relação às propriedades microestruturais da amostra Hidro_Sul, Figura 29(b), pode-se observar a formação de grandes placas (10 μm) sobrepostas umas às outras sem organização aparente. Além disso, no *inset* da Figura 29(b), observa-se abaixo dessas estruturas micrométricas a formação de outro tipo de estruturas da ordem de 400 nm.

Figura 29- Imagem de microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras (a) Ace_10 e (b) Sul_10.

Esse tipo de morfologia, composta por grandes placas na ordem de micrômetros, semelhantes às apresentadas pela amostra Hidro_Sul já foram reportadas na literatura ^{20,50}. Segundo os autores, essas estruturas achatadas na forma de discos hexagonais advém das ligações entre os ânions de sulfato e a superfície polar das estruturas do ZnO, as quais retardam e limitam o crescimento anisotrópico na direção do eixo c.

4.2.2 Caracterização morfológica e estrutural da amostra Hidro_{cobalto_10}

Para a obtenção das nanoestruturas das amostras de composição $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ através do tratamento hidrotermal, os parâmetros de tratamento hidrotérmico foram fixados segundo as análises das propriedades estruturais e morfológicas das amostras ZnO apresentadas anteriormente. Na Figura 30, é apresentado o padrão de difração de raios X e das imagens de microscopia eletrônica de varredura da amostra com 5% de cobalto obtida a 110 °C/4 horas com a taxa de aquecimento de 10 °C/min. Através da Figura 30 observa-se que ocorreu a formação da fase ZnO, e assim como para a amostra ZnO obtida sob as mesmas condições (Hidro_10), observa-se a orientação preferencial na direção (002) e a ausência de fases secundárias. Através das micrografias apresentadas na Figura 31, observa-se que a amostra Hidro_{Cobalto_10} exibe estruturas hexagonais, com alto grau de homogeneidade e recobrimento do substrato. Entretanto, as estruturas da amostra com adição de cobalto apresentou um diâmetro médio menor (90 nm), em média, 30 nm menor que a amostra Hidro_10.

Figura 30- Difratomogramas de raios X da amostra Hidro_{Cobalto_10}.

Figura 31- Microscopia eletrônica de varredura da amostra Hidro_{Cobalto_10}.

Medidas do espectro XPS foram realizadas com a finalidade de avaliar a composição e as espécies químicas presentes na superfície da amostra Hidro_{Cobalto_10}. No espectro de ampla varredura, em baixa resolução, apresentado na Figura 32 é possível observar os picos referentes aos níveis Zn2p, O 1s, C 1s, além de picos de transição Auger. No entanto, provavelmente devido a baixa concentração ou por não ter sido incorporado a amostra, não é possível identificar a presença de picos referentes a espécies de cobalto. A realização da medida em alta resolução na região do nível Co 2p apresentado na Figura 32(b) confirma a não observação do pico referente ao nível Co 2p na amostra Hidro_{Cobalto_10}.

Figura 32- Espectro XPS (a) de ampla varredura e (b) em alta resolução na região do Co 2p da amostra HidroCobalto_10.

Com o intuito de verificar de maneira mais minuciosa a presença ou não de cobalto na amostra HidroCobalto_10, medidas do espectro de EDS e de espectroscopia de absorção de raios X na borda K do Co foram então realizadas.

A análise dos dados de EDS (não apresentados) mostraram somente a presença dos elementos Zn e O além do Si e C correspondente respectivamente, ao substrato e a possíveis resíduos orgânicos advindos do precursor HMTA utilizado no tratamento hidrotérmico ¹⁰⁷. Resultados semelhantes foram obtidos através da análise dos espectros XANES (não apresentados) onde não foi possível observar a presença da borda de absorção do cobalto, indicando a ausência deste elemento na estrutura da amostra. Estes resultados levam-nos a concluir que, possivelmente devido às condições de síntese utilizadas, o cobalto adicionado à solução não foi incorporado na estrutura do óxido de zinco, bem como também não está presente em sua superfície.

4.2.3 Caracterização das propriedades sensoras da amostra Hidro_10

O estudo das propriedades de detecção de gases foi realizado na amostra Hidro_10 e são apresentados a seguir. Para os testes de sensibilidade aos gases O₃, CO e NO₂, o filme foi crescido *in-situ* sobre o substrato de SiO₂/Si (1 μm de SiO₂) contendo eletrodos interdigitados de Pt, seguindo os parâmetros mencionados na Tabela 2, seção 3.1.2.

No que tange as propriedades de detecção ao gás ozônio, com a finalidade de determinar a temperatura de operação, a amostra Hidro_10 foi exposta a uma concentração constante de ozônio (0,1 ppm) por 30 segundos a diferentes temperaturas. Como pode ser observado na Figura 33(a), a sensibilidade ao gás ozônio aumenta em função da temperatura de trabalho até alcançar uma sensibilidade máxima a 250 °C, a partir da qual a sensibilidade volta a diminuir.

Esse comportamento em função da temperatura de trabalho é esperado e usualmente, é explicado com base no mecanismo de cinética dos processos de adsorção e desorção na superfície de óxidos de metais semicondutores como o ZnO ⁵⁰. Em baixas temperaturas de operação, a ativação química do material sensor é menor, resultando em uma diminuição da resposta ao gás. Com o aumento da temperatura de operação acima de um valor limiar, as moléculas do gás escapariam antes mesmo da reação de adsorção devido a maior energia de ativação, o que consequentemente, diminui a resposta do sensor ^{50,100}. Assim, a temperatura onde se observa o valor máximo da sensibilidade está relacionada a uma competição entre o processo de adsorção e desorção do gás ^{79,101}. É bem estabelecido que a temperatura de funcionamento do sensor deve ser ajustada de modo a manter um compromisso adequado entre a sensibilidade e os tempo de resposta e de recuperação do sensor. Através das curvas

apresentadas na Figura 33(b) verifica-se que os tempos de resposta e recuperação diminuem em função do aumento da temperatura, apresentando rápido valor de tempo de resposta compreendido entre 10-18 s e recuperação variando de 15 s a 5 min. Desta forma, a temperatura de 250 °C foi assim escolhida como a temperatura de trabalho para caracterizar as demais propriedades sensoras da amostra. Os valores encontrados para o tempo de resposta e recuperação a essa temperatura foram de aproximadamente 14 s e 1 min.

Figura 33- (a) curva da sensibilidade e (b) tempo de resposta e recuperação do filme de Hidro_10 em função da temperatura de trabalho quando expostos a 0,1 ppm de O_3

A Figura 34(a) e (b) apresenta a resposta do sensor a 250 °C em função da concentração de gás ozônio quando exposta durante 30 segundos. A amostra apresenta uma resposta estável e reprodutível ao longo dos três ciclos de exposição. É importante notar que mesmo após vários ciclos de exposição, a amostra apresentou uma boa sensibilidade para uma menor concentração de ozônio, mostrando uma boa reversibilidade na resposta do sensor. Além disso, como esperado, a sensibilidade da amostra aumenta com o aumento da concentração de ozônio, saturando para valores de aproximadamente 1,2 ppm do gás.

Figura 34- Resposta em função da concentração de gás ozônio para as amostras de ZnO obtidas in-situ pelo método hidrotermal.

Na Figura 35, é apresentada a curva de estabilidade da amostra Hidro_10 por um período de 190 dias. Observa-se que a amostra apresenta um valor médio de resposta de 5,2 com uma pequena variação em torno deste valor, mostrando uma boa estabilidade do sensor por um tempo relativamente longo.

Figura 35- Variação do valor de resposta da amostra Hidro_10 durante 190 dias quando exposta a 0,1 ppm de gás ozônio a 250 °C.

A Figura 36 apresenta uma comparação dos valores de resposta da amostra Hidro_10 quando exposta a concentrações aproximadas dos gases O₃, NO₂ e CO a 250°C. Observa-se que esta amostra apresentou uma maior resposta ao gás ozônio (10,0) em comparação ao NO₂ (1,6) e ao CO (1,1), evidenciando uma boa seletividade ao gás ozônio em relação aos dois outros gases.

Figura 36- Comparação do valor da resposta da amostra Hidro_10 quando exposta a diferentes tipos de gases.

4.3 Amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas através da técnica de RF *Sputtering*

A Figura 37 apresenta o difratograma de raios X da amostra ZnO nanoestruturada (RF1_00) obtida por *sputtering* sem tratamento térmico e após tratamento a 400°C/2h com fluxo constante de O_2 . Observa-se que inicialmente a amostra “como depositada” apresenta apenas picos de difração referente ao zinco metálico enquanto que, após o tratamento térmico, ocorreu a formação da fase do ZnO sem nenhuma evidência de fase secundária.

Figura 37- Padrões de difração de raios X do RF1_00 obtido por RF sputtering como depositado e após tratamento térmico a 400°C/2h.

A Figura 38 apresenta os difratogramas das amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ $x = 0,023$ (RF1_01) e $x = 0,05$ (RF1_02), depositadas por RF *sputtering*. Como foi observado na amostra ZnO, antes de serem tratadas termicamente, os difratogramas das duas amostras mostram a presença somente dos picos referentes a fase Zn metálica. Após o primeiro tratamento térmico, Figura 38(a), a amostra com menor concentração de cobalto (RF1_01) apresenta os picos de difração correspondentes à fase do óxido de zinco. No entanto, em relação à amostra RF1_02, Figura 38(b), embora seja possível observar um processo inicial de oxidação e formação da fase ZnO, é possível observar também a presença da fase Zn metálica, indicando que a adição do

dopante retardou o processo de oxidação do material. Desta forma, a amostra RF1_02 passou por um novo tratamento térmico a 500°C por duas horas em atmosfera oxidante. A análise do difratograma após o segundo tratamento térmico, Figura 38(b), mostra que ocorreu a formação da fase ZnO sem evidência da presença da fase zinco metálico.

Figura 38- Difratogramas de raios X das amostras (a) RF1_01 e (b) RF1_02 obtidas por RF sputtering: como depositada, tratada a 400°C/2h e posteriormente a 500°C/2h

Com o objetivo de determinar a quantidade de cobalto incorporada nas amostras durante a deposição, foi realizada uma análise composicional através da técnica de

espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) e os espectros obtidos para as amostras RF1_00 e RF1_02 são apresentados na Figura 39.

Figura 39- Espectros de energia dispersiva de raios X das amostras (a) RF1_00 e (b) RF1_02

Em ambos os espectros é possível observar a presença de dois picos intensos, correspondentes aos elementos Zn e O enquanto que na amostra RF1_02, também é possível observar a presença de um pico identificado como cobalto, sendo os picos não identificados referentes ao Si advindo do substrato. Através da técnica de EDS a porcentagem de Zn, Co e O presente nas amostras com diferentes concentrações de cobalto foram estimados. Apartir dos resultados obtidos, conclui-se que a concentração de cobalto estimada é aproximadamente a metade da composição nominal calculada. Desta forma, realizou-se uma nova deposição

com valores de cobalto calculados em excesso a fim de obter as concentrações mais próximas àquelas obtidas para as amostras depositadas por *spin-coating* e assim possibilitar a comparação dos resultados apresentados pelas duas técnicas.

Os resultados apresentados a seguir são referentes ao grupo de amostras RF2 obtidas por RF *sputtering* utilizando os novos parâmetros de deposição.

Os difratogramas de raios X das amostras do composto $Zn_{1-x}Co_xO$ $x=0,0$ (RF2_00), $x=0,05$ (RF2_01) e $x=0,10$ (RF2_02), após tratamento térmico a 500°C por duas horas em atmosfera oxidantes apresentados na Figura 40 mostram a presença dos principais picos de difração referente à fase ZnO com estrutura *wurtzita* (JCPDS: 36-1451).

Figura 40- Difração de raios X das amostras RF2_00, RF2_01 e RF2_03 obtidas por RF *sputtering*.

De forma similar aos resultados obtidos para as amostras depositadas por *spin-coating*, a intensidade dos picos de difração de raios X diminui à medida que a concentração de cobalto aumenta. Por outro lado, é possível observar um deslocamento dos picos de difração para menores ângulos em função da concentração de Co. Embora esse deslocamento seja oposto ao observado nos filmes depositados por *spin-coating*, resultados análogos a esse foram encontrados na literatura para filmes depositados por RF *Sputtering*¹⁰⁸. Segundo Al-Salman co-autores¹⁰⁸, o deslocamento dos picos de difração para menores ângulos ocorre caso os íons de Co encontrem-se em coordenação octaédrica na matriz do ZnO, causando uma expansão da célula unitária e consequentemente, um aumento nos parâmetros de rede.

O espectro XANES na borda K do Co das amostras RF2_01 e RF2_02 como depositadas e após tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio são apresentadas na Figura 41. O espectro das amostras “como depositada” apresentam uma energia da borda de absorção em aproximadamente 7712 eV, que corresponde a energia da borda de absorção da folha de Co metálico, enquanto os espectros obtidos após o tratamento térmico, apresentam um deslocamento para maiores energias da borda de absorção, confirmando o processo de oxidação dos íons de cobalto.

Figura 41- Espectro XANES na borda K do cobalto das amostras RF2_01 e RF2_02 obtidas por RF *sputtering*, como depositada e após tratamento térmico.

De forma análoga ao procedimento realizado para as amostras depositadas por *spin-coating*, o estado de oxidação do cobalto nas amostras depositadas por RF *sputtering* foram obtidos através da comparação dos espectros XANES das amostras de referência e as amostra RF2_01 e RF2_02. Na Figura 42 são apresentados os espectros XANES das amostras de referência e as amostras RF2_01 e RF2_02, e suas respectivas derivadas de primeira ordem. É possível observar que os padrões CoO e CoAl_2O_3 , onde os átomos de Co estão presentes predominantemente em estados de oxidação $2+$, apresentam menores valores de energia da borda de absorção (7721 eV e 7718 eV), quando comparado com o padrão Co_3O_4 (7728 eV).

Figura 42- (a) Espectro XANES na borda K do cobalto, (b) detalhe na região da pré borda do espectro, e (c) derivada da primeira ordem das amostras depositada por RF sputtering em comparação com as amostras padrões de óxido de cobalto (CoO , CoAl_2O_4 e Co_3O_4),

Por comparação, observa-se que a energia da borda de absorção das amostras RF2_01 e RF2_02 são comparáveis a do óxido de referência Co_3O_4 , indicando a coexistência dos íons de Co nos estados de oxidação +2 e +3. A fim de também determinar a simetria local do átomo de Co nestas amostras, a região da pré-borda dos espectros XANES foram analisados com mais detalhe [Figura 42(b)]. É possível observar que as amostras apresentam uma transição na região da pré-borda de baixa intensidade, comparável a da amostra padrão CoO , cujos átomos de cobalto estão em coordenação octaédrica. Esses resultados estão em bom

acordo com análise obtida a partir da difração de raios X destas amostras que mostrou um pequeno deslocamento dos picos de difração para menores ângulos, indicando que os íons Co estariam na rede do ZnO em uma posição intersticial, coordenados octaetricamente^{79,108}.

O efeito da adição de cobalto na ordem local em torno do átomo de Zn foi também investigado por Espectroscopia de Absorção de Raios X na borda K do Zn. Os espectros XANES de uma amostra ZnO comercial e Zn metálico são apresentados na Figura 43(a). A Figura 43(b) apresenta os espectros XANES obtidos para a amostra ZnO como depositado e após tratamento térmico de 500°C/2h em atmosfera rica em oxigênio. Pode-se observar que o espectro da amostra ZnO (RF2_00) “como depositada” apresenta características semelhantes ao padrão do zinco metálico de maneira que após o tratamento térmico, ocorre um deslocamento da borda de absorção para um valor maior de energia devido ao processo de oxidação da amostra^{109,110}. Através da análise dos espectros XANES das amostras RF2_00, RF2_01 e RF2_02 apresentados na Figura 43(c), verifica-se que, após o tratamento térmico, a ordem local ao redor do átomo de Zn não é afetada pela adição de íons de cobalto em sua estrutura.

Figura 43- Espectro XANES na borda K do zinco das (a) amostras padrões de oxido de zinco e zinco metálico (b) amostra RF2_00 antes e depois do tratamento térmico e (c) amostras RF2_00, RF2_01 e RF2_02 após tratamento térmico.

Na Figura 44 é apresentado o espectro de XPS de ampla varredura, em baixa resolução, das três amostras obtidas por RF-sputtering após o tratamento térmico. É possível observar os picos relativos aos níveis Zn 2p, O 1s, C 1s e também Co 2p, no caso das amostras com adição de cobalto. Adicionalmente, os picos de transição *Auger* também são observados e estão identificados no gráfico.

Figura 44- Espectro de XPS, de ampla varredura das amostras do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ depositadas por RF-Sputtering.

Os espectros em alta resolução do nível Zn 2p, O 1s e Co 2p destas amostras após o tratamento térmico foram também analisados. O espectro de alta resolução na região do nível Zn 2p das amostras estão apresentado na Figura 45(a). É possível observar que os espectros são caracterizados pela presença de um *dubleto* atribuído aos fotoelétrons 2p_{3/2} e 2p_{1/2}, centrados em aproximadamente 1021.3 e 1044.3 eV

Na Figura 45(b) é possível observar mais detalhadamente a diferença apresentada entre os espectros. Inicialmente, é possível observar um deslocamento para valores maiores energia de ligação com o aumento da concentração de cobalto. Resultados semelhantes encontrados na literatura para o composto ZnO quando da adição de diferentes elementos, atribuíram este deslocamento a diferença da eletronegatividade dos íons de Zn (1,65) e In (1,78)¹¹¹. Além disso, um alargamento dos picos com a adição de cobalto pode ser observado,

o que é um indicativo da presença de diferentes espécies de Zn. Portanto, os espectros na região do Zn obtidos para as amostras com adição de cobalto foram deconvolvidos em duas componentes Gaussianas, nomeadas aqui de $Zn_{2p(1)}$ e $Zn_{2p(2)}$. É bem estabelecido que átomo de zinco ligado ao oxigênio apresenta um valor maior de energia de ligação quando comparado com ligação ao zinco metálico. Portanto, atribuímos a componente $Zn_{2p(1)}$ em 1021.3 eV às ligações de Zn-O, enquanto a componente $Zn_{2p(2)}$ em 1019.4 eV presente apenas nas amostras RF2_01 e RF2_02 foi atribuída a espécies de zinco metálico residual presente na superfície da amostra.

Uma relação direta entre o aumento da área relativa da componente $Zn_{2p(2)}$ relacionada ao zinco metálico com o aumento da concentração de cobalto pode ser observada, indicando que a adição do cobalto retarda o processo de oxidação do zinco. Diferentes estudos tem mostrado que a adição de impurezas desempenha um papel fundamental na transformação de fases de um material devido a deformações causadas na estrutura matriz em consequência da substituição de íons apresentando diferentes tamanhos e estados de oxidação^{112,113}. Esses resultados estão em bom acordo com os resultados de DRX que mostraram que as amostras RF1_00 ($x=0,00$) tratada a 400 °C já apresentavam os picos de difração característicos do composto ZnO sem fase residual do material metálico, enquanto que para a amostra RF1_02 ($x=0,05$), um tratamento térmico adicional a 500°C foi necessário.

Figura 45- Espectro de XPS em alta resolução, (a) na região do Zn 2p e (b) detalhe da região Zn 2p do orbital $2p_{1/2}$.

O espectro de XPS do nível O 1s em alta resolução das amostras RF2_00, RF2_01 e RF2_02 após o tratamento térmico estão apresentados na Figura 46. Como pode ser observado, o espectro da amostra RF2_00 pode ser deconvolvido em duas componentes Gaussianas centradas em aproximadamente 529,9 eV e 530,9 eV, as quais foram atribuídas

respectivamente aos ânions de oxigênio (O^{2-}) estruturais ligados aos cátions metálicos e a ligações fracas de espécies OH e espécies carbonato presentes na superfície do material. Por outro lado, nos espectros das amostras RF2_01 e RF2_02, é possível observar também a contribuição de uma terceira componente em menores valores de energia, aproximadamente 528,8 eV, que pode estar associada a átomos de oxigênio ligados aos íons cobalto. Como mencionado anteriormente, as energias de ligações de íons oxigênio com íons metálicos variam de 528 eV a 531 eV. Segundo Ling Wei e colaboradores¹¹⁴, oxigênios ligados a íons de cobalto apresentam menor energia de ligação quando comparada com as ligações entre O-Zn. Esses resultados evidenciam a formação de óxidos de cobalto na superfície da amostra. Além disso, é notório o aumento da contribuição dessa componente em função do aumento da concentração do cobalto.

Figura 46- Espectro de XPS em alta resolução do nível O 1s das amostras RF2_00, RF2_01 e RF2_02 depositadas por RF Sputtering.

Os espectros de alta resolução do Co 2p são apresentados na Figura 47. Observa-se a presença do *dubleto* atribuído aos fotoelétrons $Co_{2p3/2}$ e $Co_{2p1/2}$ com espaçamento de 15,0eV, característico do composto Co_3O_4 . A partir da deconvolução dos picos, pode-se identificar a contribuição de três componentes no espectro, as quais foram nomeadas de $Co_{2p(1)}$, $Co_{2p(2)}$, e $Co_{2p(3)}$. É bem estabelecido que ligações entre íons cobalto (espécies de cobalto metálico) apresenta um menor valor de energia de ligação quando comparada com a energia de ligação entre íon cobalto e o oxigênio. Portanto, atribuiu-se à componente $Co_{2p(1)}$ centrada em aproximadamente 778,8 eV as ligações do cobalto metálico. Por outro lado,

diferentes valores de energia de ligação têm sido atribuídos na literatura para as espécies de cobalto com estado de oxidação 2+ e 3+. No entanto, é consenso que o Co^{3+} apresenta menores valores de energias de ligação quando comparado com o Co^{2+} , os valores aqui encontrados foram de 779.6 eV e 781.5 eV para Co^{3+} e Co^{2+} respectivamente. Adicionalmente, a presença de um pico satélite localizado a 789,1 eV confirma a presença de cobalto apresentando um estado de oxidação 3+¹¹⁵.

Figura 47- Espectro de XPS em alta resolução na região do Co 2p das amostras RF2_01 e RF2_02 depositada por RF sputtering.

As imagens de microscopia eletrônica da seção transversal e da superfície das amostras RF2_00, RF2_01 e RF2_02 são apresentadas na Figura 48. O valor de espessura dos filmes, estimado utilizando o *software ImageJ*, variou de 110 a 123 nm, indicando um bom controle da espessura durante o processo de deposição. Além disso, observa-se que a interface substrato/filme apresenta uma boa aderência para a amostra RF2_00 o que não acontece para as amostras contendo cobalto. Em relação à microestrutura destas amostras, observa-se na Figura 48(b) que a amostra RF2_00 é formada por uma camada de filme contínuo e que sobre a superfície desse filme, ocorreu a formação de grãos que apresentam um tamanho médio de 124 nm. Por outro lado, nas Figuras 48(d) e (e) é possível observar, uma maior densificação das amostras RF2_01 e RF2_02. É possível também observar uma forte influência da adição do cobalto no tamanho médio dos grãos uma vez que a amostra com uma menor concentração de cobalto apresentou grãos da ordem de 60 nm, enquanto que a amostra RF2_02 (maior concentração de cobalto) apresentou uma diminuição significativa dos grãos.

Figura 48- Microscopia eletrônica de varredura da (a) seção transversal, (b) superfície da amostra RF2_00; (c) seção transversal, (d) superfície da amostra RF2_01; e (e) seção transversal, (f) superfície da amostra RF2_03.

4.3.1 Medida de sensibilidade aos gases ozônio, monóxido de carbono e dióxido de nitrogênio das amostras obtidas por *RF-sputtering*

Para a realização das medidas de sensibilidade aos gases das amostras RF2_00, RF2_02, os filmes foram depositados sobre um substrato adequado ($\text{SiO}_2/\text{Si}/\text{Pt}$) e os resultados da caracterização elétrica destas amostras são apresentados a seguir.

Na Figura 49 é apresentado o comportamento elétrico do composto $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ quando as amostras foram expostas a 0,90 ppm de gás ozônio. Na Figura 50(a) é possível observar que o valor da resistência da amostra ZnO (RF2_00) aumenta quando o fluxo de gás é aberto. Como foi discutido anteriormente, essa variação na resistência da amostra ocorre devido ao aprisionamento dos elétrons livres por partes dos íons O_2^- adsorvidos na superfície da amostra e está em bom acordo com o comportamento esperado para materiais semicondutores do tipo-n quando expostos a gases oxidantes. Além disso, quando o fluxo do gás é interrompido, a resistência do material volta ao seu valor inicial indicando uma boa reversibilidade no processo de adsorção e desorção das moléculas de oxigênio. Por outro lado, ao analisarmos o comportamento elétrico da amostra RF2_02, Figura 49(b), pode-se observar que ao ser exposta ao gás ozônio, ocorre uma diminuição da resistência elétrica do material, o que indica uma inversão no comportamento da condutividade, do tipo-n para o tipo-p. W. Belkacem e colaboradores ¹¹⁶ reportaram resultados semelhantes ao estudarem o efeito da adição de nanogrãos de cobalto metálico sobre a superfície do composto WO_3 . Os autores atribuíram a mudança de condutividade à oxidação das espécies de cobalto presentes na superfície da amostra.

Em relação aos resultados aqui apresentados, através da análise do espectro de XPS em alta resolução na região O1s das amostras contendo cobalto, observou-se a contribuição de uma terceira componente, posicionada em valores de menor energia (Figura 46). Como foi discutido anteriormente, esta componente adicional pode estar associada aos átomos de oxigênio ligados aos íons cobalto, formando compostos do tipo óxidos de cobalto na superfície do material. É bem estabelecido que os óxidos de cobalto como o Co_3O_4 , por exemplo, são óxidos semicondutores do tipo-p ¹¹⁷ e, portanto, a inversão da condutividade apresentada nas amostras com a adição do cobalto poderia estar correlacionada à presença destes óxidos formados na superfície dos filmes.

Figura 49- Comportamento da resistência elétrica das amostras (a) RF2_00 (b) RF2_02 quando expostas a 0,9 ppm de ozônio a 250 °C.

Na Figura 50 é apresentada uma curva típica de resposta versus temperatura das amostras RF2_00 e RF2_02. A partir desta curva, foi definida a temperatura de trabalho das medidas quando expostas a 0,90 ppm de ozônio. É possível observar que a amostra com a adição de cobalto apresenta uma resposta significativamente menor para todas as temperaturas analisadas. Assim, a temperatura de 250°C a amostra RF2_00 apresenta o maior valor de sensibilidade encontrado, que é aproximadamente 55 vezes maior em comparação com a amostra RF2_02.

Figura 50- Sensibilidade em função da temperatura de trabalho, das amostras RF2_00 e RF2_02 depositadas por RF sputtering quando expostas a 0,9 ppm de O_3 .

Com a finalidade de verificar o comportamento da seletividade das amostras obtidas por RF *sputtering*, a sensibilidade das amostras em relação aos gases CO e NO_2 foi também avaliada. A Figura 51 apresenta o comportamento da resistência elétrica dos filmes RF2_00 e RF2_02 a temperatura de operação de 250 °C quando expostos por 1 minuto a 5 ppm de NO_2 . Em relação à amostra RF2_00, Figura 51(a), ela apresenta uma resposta relativamente rápida (37s) e uma boa sensibilidade ao gás. Entretanto, como mostra a Figura 51(b), a adição de cobalto ao ZnO não favoreceu o processo de detecção do gás, pelo contrário, com a adição de cobalto, a amostra apresentou uma resposta significativamente menor ao dióxido de nitrogênio. Embora não ocorra uma grande variação da resistência da amostra RF2_02 quando

exposta ao NO_2 , observa-se que ocorre uma diminuição no valor de sua resistência na presença do gás oxidante, apresentando novamente uma condutividade do tipo-p, comportamento análogo ao apresentado quando exposta ao gás O_3 . Além disso, após o fluxo de gás ser interrompido, a resistência da amostra não voltou ao seu valor inicial, indicando possivelmente que não ocorreu por completo o processo de dessorção das moléculas de gás da superfície da amostra.

Figura 51- Comportamento da resistência elétrica das amostras (a) RF2_00 (b) RF2_02 quando expostas a 5 ppm de NO_2 a 250 °C.

Através de uma análise mais detalhada da Figura 51(b), é possível observar um leve aumento da resistência assim que o fluxo de gás é aberto, até um valor a partir do qual a resistência começa a diminuir. Esse pequeno aumento na resistência está associado ao resfriamento da superfície do material com a exposição do gás, e também pode ser observado para a amostra pura, no entanto, devido a grande variação da resistência na presença do gás, esse comportamento é difícil de ser observado.

Na Figura 52 é apresentado o comportamento da amostra RF2_00 para diferentes concentrações de NO_2 . É possível observar um aumento da resposta do sensor com o aumento da concentração do gás sem evidências de saturação para as concentrações testadas. Além disso, a amostra apresentou valores satisfatórios de tempo de resposta bem como tempo de recuperação, os valores obtidos são apresentados em conjunto com os valores de sensibilidade calculados para cada concentração na Tabela 8.

Figura 52- Valores da Resposta em função da concentração de NO_2 da amostra RF2_00 depositada por RF sputtering.

Tabela 7- Valores de sensibilidade, tempo de resposta e recuperação da amostra RF2_00 quando exposta a diferentes concentrações de NO₂.

Concentração de NO ₂ (ppm)	S R _(gas) /R _{ar})	τ_{resp} (s)	τ_{rec} (s)
1	1,4	38	113
3	2,4	41	220
5	3,7	41	222

A sensibilidade das amostras RF2_00 e RF2_02 foram também avaliadas em relação ao gás CO. Na Figura 53 é apresentada uma comparação dos valores de resposta obtidos para as amostras RF2_00 e RF2_02 quando expostas a concentrações aproximadas de O₃, NO₂ e CO. É possível observar que a amostra RF2_00 apresenta uma baixa sensibilidade ao monóxido de carbono, enquanto a amostra com a adição de cobalto não apresentou sensibilidade alguma quando exposta a este gás. Além disso, nota-se que a amostra contendo cobalto apresentou um valor de resposta comparável para os gases O₃ e NO₂ enquanto a amostra RF2_00 apresentou uma sensibilidade muito maior ao ozônio em comparação com os outros gases testados. A partir da análise destes resultados é possível concluir que a amostra RF2_00 apresenta uma boa seletividade aos gases analisados, e que, neste caso, a adição de cobalto agiu no sentido de diminuir a sensibilidade ao gás, o que pode ser atribuído à presença de espécies de óxido de cobalto detectadas na superfície da amostra, conforme as medidas de XPS.

Figura 53- Comparação da resposta das amostras RF2_00 e RF2_02, quando expostas a diferentes tipos de gases.

4.4. Comparação entre os desempenhos das amostras Spin05, Hidro_10 e RF02_00 como sensores de gás ozônio.

Finalmente, as amostras obtidas através dos diferentes métodos de preparação que apresentaram as melhores propriedades sensoras foram selecionadas para terem seu desempenho como sensor de gás ozônio comparado. Portanto, a resposta ao gás ozônio das amostras Spin05 (*spin-coating*), Hidro_10 (hidrotermal) e RF02_00 (RF *sputtering*) foram comparadas. A fim de evitar qualquer contaminação prévia da superfície da amostras, novas amostras foram utilizadas nestas medidas de detecção ao gás ozônio.

A Figura 54 mostra a comparação dos valores de resposta bem como os tempos de resposta e recuperação para cada amostra quando expostas a 0,90 ppm de ozônio durante 15 segundos.

Figura 54- Comparação dos valores (a) de resposta e (b) tempo de resposta e de recuperação das amostras Spin05, Hidro_10 e RF02_00 a 250°C quando expostas a 0,90 ppm de O₃.

Observa-se que a amostra depositada por *RF-sputtering* apresenta um valor de resposta ao gás ozônio muito superior quando comparado com as outras duas amostras. Em relação ao tempo de resposta e de recuperação, é possível observar que a amostra Hidro_10, obtida através do tratamento hidrotermal, embora nestas condições não tenha apresentado um alto valor de resposta, o tempo apresentado pode ser considerado extremamente rápido (3 s). Por outro lado, a amostra depositada por *spin-coating* (Spin05) apresentou o mais longo

tempo de recuperação, levando aproximadamente 1 min para recuperar 90% do valor inicial da resistência.

Com a finalidade de elucidar os fatores que governam essas propriedades, as superfícies dessas amostras foram analisadas através da técnica de microscopia de força atômica e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 55. Os valores de rugosidade obtidos para uma área de $5\mu\text{m}^2$ das amostras Spin05, Hidro_10 e RF2_00 foram respectivamente 1,38 nm, 69,9 nm e 36,8 nm.

Figura 55- Microscopia de força atômica das amostras (a) Spin05, (b) Hidro_10 (c) RF2_00

Trabalhos na literatura reportam a correlação entre a rugosidade do material com suas propriedades de detecção tais como resposta do sensor, tempo de resposta e recuperação. Em nosso trabalho, embora as amostras obtidas por hidrotermal tenha apresentado o maior valor de rugosidade, a amostra RF2_00 (RF-Sputtering) apresentou um valor de resposta aproximadamente 50 vezes maior. Por outro lado, ao relacionar os tempos de recuperação com as rugosidades apresentadas, pode-se observar que a amostra Spin05, a qual apresentou valor de rugosidade significativamente menor, apresenta o mais longo tempo de recuperação. Esses resultados indicam que o processo de detecção não é ditado exclusivamente pela

rugosidade do material, entretanto, o processo de dessorção das moléculas de ozônio foi desfavorecido devido a baixa rugosidade apresentada pela amostra Spin05.

Outro fator que tem sido apontado como relevante na melhora do desempenho dos materiais sensores é a presença de defeitos presentes na superfície do material. Estudos teóricos têm apontado a existência de uma relação direta entre a presença de defeitos na superfície do material e sua sensibilidade a diferentes gases^{103,118,119}. Entretanto, a comparação em termos de concentração de defeitos se torna imprecisa ao comparar amostras com diferentes propriedades microestruturais¹²⁰. Para isso, M. Ahn, e colaboradores¹²⁰ conduziram um estudo no qual a concentração de defeitos em nanoestruturas de ZnO apresentando propriedades microestruturais idênticas foram modificadas através de tratamento térmico em atmosfera rica em H₂. Estes autores constataram a melhora da sensibilidade do material podendo atribuí-la unicamente ao aumento da concentração de defeitos presentes na superfície das amostras. Além disso, curtos tempo de recuperação têm sido atribuídos a atividades catalíticas da superfície que são favorecidas devido à presença de defeitos pontuais nas estruturas do ZnO¹¹⁸.

Como foi destacado nas seções anteriores, o espectro de XPS em alta resolução na região do O 1s pode fornecer importantes informações sobre as espécies de oxigênio presente na superfície da amostra. Como regra geral, energias de ligações que variam entre 528 - 531 eV podem ser atribuídas a oxigênios estruturais ligados aos íons de zinco. Componentes situadas em maiores energias de ligação (531 - 532 eV) apresentam diferentes interpretações na literatura sendo comumente atribuídas a vacâncias de oxigênio presentes na superfície do material ou ainda a deficiência de oxigênio na matriz do ZnO^{92,121,122}. Na Tabela 9 são apresentados os valores das porcentagens em área das componentes O1s(1) e O1s(2) para cada amostra, seguida da Figura 56 que exhibe os espectros de alta resolução na região do nível O 1s.

Tabela 8 – Valores das porcentagens em área das componentes presentes no espectro de alta resolução na região do nível O 1s

Amostra	% em área da componente	
	O1s(1)	O1s(2)
Spin05	66,4 %	33,6%
Hidro_10	31,5%	68,5%
RF2_00	75,7%	24,3%

Figura 56- Espectro de XPS em alta resolução, na região do nível O 1s das amostras (a) Spin05, (b) Hidro_10, (c) RF2_00 .

A partir destes resultados, é possível concluir que a amostra Hidro_10 exibe a maior porcentagem em área da componente $O_{1s(2)}$, o que pode estar associado ao rápido tempo de resposta exibido por essa amostra. Por outro lado, a amostra RF2_00 que apresentou a menor porcentagem em área da componente $O_{1s(2)}$, apresentou o maior valor de resposta.

Conforme apresentado no decorrer desse trabalho, cada método utilizado na obtenção dos filmes proporcionou amostras com diferentes características microestruturais e distintas propriedades de superfície, o que, como citado, dificulta a comparação em termos de uma única variável. De maneira geral, a melhora das propriedades sensoras dos materiais tem sido atribuídas a fatores como, por exemplo, presença de defeitos na superfície do material, características microestruturais, ou ainda modificações na superfície causada pela inserção de impurezas¹⁹.

Em nosso trabalho a amostra obtida por RF-*sputtering* exibiu excelentes propriedades de detecção, com alta sensibilidade ao ozônio em comparação com as amostras aqui apresentadas, e rápidos tempos de resposta e recuperação, as quais foram possivelmente favorecidas por suas propriedades microestruturais e alta rugosidade. Contudo, a partir dos resultados obtidos podemos concluir que, no processo de detecção de gás estão envolvidos um conjunto de fatores relacionados às diferentes propriedades dos materiais, o que o torna um fenômeno de complexa compreensão e que provavelmente, vai além dos resultados aqui apresentados.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5 Conclusão

5.1 Conclusões finais

Neste trabalho, foram apresentados os resultados referentes à síntese do composto ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ na forma de filmes finos e espessos obtidos através de três diferentes metodologias; o método dos precursores poliméricos, tratamento hidrotérmico e RF-sputtering.

No que tange as amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos, os resultados obtidos mostraram a eficiência deste método na obtenção dos compostos ZnO e $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ verificada através da formação da fase cristalina ZnO (JCPDS:36-1451) bem como da ausência de fases secundárias contendo cobalto. Medidas de absorção de raios X na borda K do cobalto indicaram que os átomos de Co assumem predominantemente o estado de valência 2+ e que estão em sua maioria localizados em sítios tetraédricos.

Em relação às medidas de detecção ao ozônio obtidas através do método dos precursores poliméricos, foi observado que a adição de cobalto favoreceu o processo de dessorção das moléculas de gás na superfície dos filmes nanoestruturados. Em relação a sensibilidade, quando expostas a 0,1 ppm de O_3 , a amostra Spin05 (contendo 5% em mol de cobalto) exibiu uma resposta 5 vezes superior em comparação com a amostra Spin00 (amostra ZnO). A análise por XPS destas amostras indicou que a adição de cobalto corrobora para o aumento do número de defeitos na superfície das amostras, promovendo assim um número maior de sítios de adsorção, podendo estar correlacionado com a melhora das propriedades sensoras da amostra Spin05.

Com a finalidade de avaliar a seletividade do material, as amostras obtidas através do método dos precursores poliméricos foram também analisadas quando expostas aos gases NO_2 e CO. A análise dos resultados obtidos evidenciou que a adição de cobalto na matriz do ZnO pode ser também um método eficiente na melhora da seletividade do material a diferentes tipos de gases.

Diferentes parâmetros de síntese foram utilizados na obtenção do composto ZnO obtido através de um tratamento hidrotérmico. A análise microestrutural das amostras obtidas possibilitou a escolha de parâmetros de síntese adequados para o crescimento dos nanobastões orientados perpendicularmente ao substrato. Foi constatado que a formação das nanoestruturas sofrem uma influência direta de parâmetros de síntese como a taxa de

aquecimento, o tempo de tratamento, a posição do conjunto substrato/semente e a fonte precursora dos íons de zinco. Uma vez otimizados tais parâmetros de tratamento hidrotérmico, foi possível realizar o crescimento destas estruturas diretamente sobre o substrato próprio para a realização das medidas de detecção ao gás ozônio. Mesmo em baixas concentrações de ozônio, os filmes formados por nanobastões de ZnO crescidos *in situ* apresentaram uma boa sensibilidade, um curto tempo de resposta e uma boa curva de recuperação e sobretudo, uma excelente estabilidade por um período de tempo de até 190 dias.

As amostras $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas através do tratamento hidrotérmico foram caracterizadas através de medidas do espectro de absorção de raios X na borda k do Co, medidas do espectro XPS e análise por EDS e os resultados mostraram que o cobalto não foi incorporado com sucesso na estrutura do óxido de zinco, possivelmente devido as condições de tratamento hidrotérmico utilizadas.

Em relação aos filmes obtidos por RF-*Sputtering*, a análise dos espectros XANES forneceram resultados importantes sobre a simetria local e a valência dos íons incorporados. O espectro na borda K do cobalto revelou que os íons de Co assumem predominantemente o estado de valência 3+ em coordenação octaédrica. Além disso, foi possível observar que a adição de íons cobalto na estrutura não afeta a ordem local ao redor do Zn.

As micrografias dos filmes obtidos por RF-*Sputtering* indicaram que o aumento da porcentagem de cobalto levou a uma modificação das propriedades microestruturais, e principalmente, no que diz respeito à adesão do filme ao substrato. Medidas de detecção ao gás ozônio dos filmes obtidos por RF-*Sputtering* mostraram uma melhor sensibilidade para a amostra ZnO possivelmente favorecida pela microestrutura apresentada por esta amostra. Além disso, uma inversão no tipo de condutividade (do tipo-n para o tipo-p) foi observada nas amostras com adição de cobalto, a qual foi atribuída a presença de espécies de óxido de cobalto na superfície da amostra.

As medidas de resistência elétrica quando os filmes foram expostos as estes gases mostrou que as três metodologias de síntese foram eficientes na obtenção de amostras que apresentam um grande potencial para serem aplicadas como sensores de gás. Entretanto, a amostra ZnO obtida por RF-sputtering apresentou excelentes propriedades de detecção ao ozônio, com valores de resposta 40 vezes maior que o apresentado pelas outras duas amostras, o que foi atribuído a alta rugosidade superficial e as características microestruturas apresentadas por essa amostra.

5.2 Proposta para trabalhos futuros

- i) Modificação dos parâmetros de tratamento hidrotérmico visando a incorporação do cobalto na estrutura do óxido de zinco, ou ainda a deposição de cobalto metálico via Sputtering na superfície dessas amostras, visando assim melhorar seu potencial como sensor de gás.
- ii) Investigar o efeito da morfologia nas propriedades de detecção do composto ZnO obtido pelo método hidrotermal.
- iii) Realização de experimentos complementares do estudo “*in-situ*” das propriedades estruturais e elétricas no LNLS com a amostra sendo submetida a diferentes tipos de gases;
- iv) Investigação das propriedades sensoras do composto ZnO sob excitação luminosa. (ultravioleta)

REFERÊNCIAS

- (1) GUTMACHER, D. et al. Gas sensor technologies for fire detection. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 175, p.40–45, 2012.
- (2) TITILLE, T. Automotive suitability of air quality gas sensors. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 170, p. 40–44, 2012.
- (3) AFZAL, A. et al. NO_x sensors based on semiconducting metal oxide nanostructures: progress and perspectives. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 171, p. 25–42, 2012.
- (4) SALEHI, S. et al. Highly sensitive carbon nanotubes–SnO₂ nanocomposite sensor for acetone detection in diabetes mellitus breath. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 205, p. 261–267, 2014.
- (5) CHEN, Y. et al. Acetone sensing properties and mechanism of nano-LaFeO₃ thick-films. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 235, p. 56–66, 2016.
- (6) CATTO, A. C. et al. An investigation into the influence of zinc precursor on the microstructural, photoluminescence, and gas-sensing properties of ZnO nanoparticles. **Journal. Nanoparticle Research**, v.16, n. 12, p. 1–9, 2014.
- (7) XIA, X. et al. A hydrogen sensor based on orientation aligned TiO₂ thin films with low concentration detecting limit and short response time. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 234, p. 192–200, 2016.
- (8) JIN, W. et al. Hydrothermal synthesis of monodisperse porous cube, cake and spheroid-like α -Fe₂O₃ particles and their high gas-sensing properties. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 243–254, 2015.
- (9) KOU, X. et al. Synthesis of Co-doped SnO₂ nanofibers and their enhanced gas-sensing properties. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 236, p. 425–432, 2016.
- (10) XIAO, B. et al. Facile synthesis of In₂O₃ nanoparticles for sensing properties at low detection temperature. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 235, p. 251–257, 2016.
- (11) SHENDAGE, S. S. et al. Sensitive and selective NO₂ gas sensor based on WO₃ nanoplates. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 426–433, 2017.
- (12) DA SILVA, L. F. et al. Long-range and short-range structures of cube-like shape SrTiO₃ powders: microwave-assisted hydrothermal synthesis and photocatalytic activity. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, n. 29, p. 12386–12393, 2015.
- (13) CHEN, Y. et al. ZnO-Nanowire Size Effect Induced Ultra-High Sensing Response to Ppb-Level H₂S. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 240, p. 264–272, 2017.
- (14) TERESHCHENKO, A. et al. Optical biosensors based on ZnO nanostructures: advantages and perspectives. A review. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 229, p.

664–677, 2016.

- (15) VANALAKAR, S. A. et al. Controlled growth of ZnO nanorod arrays via wet chemical route for NO₂ gas sensor applications. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 221, p.1195–1201, 2015.
- (16) ROSO, S. et al. Synthesis of ZnO nanowires and impacts of their orientation and defects on their gas sensing properties. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 230, p. 109–114, 2016.
- (17) CATTO, A. C. et al. An easy method of preparing ozone gas sensors based on ZnO nanorods. **RSC Advances**, v. 55, n. 5, p. 19528–19533, 2015.
- (18) TEE, T. S. et al. Microwave-assisted hydrolysis preparation of highly crystalline ZnO nanorod array for room temperature photoluminescence-based CO Gas Sensor. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 227, p. 304–312, 2016.
- (19) WANG, C. et al. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. **Sensors**, v. 10, n. 3, p. 2088–2106, 2010.
- (20) GOVENDER, K. et al. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. **Journal of Materials. Chemistry**, v. 14, n. 16, p. 2575–2591, 2004.
- (21) LI, W.-J. et al. Growth mechanism and growth habit of oxide crystals. **Journal of Crystal Growth**, v. 203, p. 186–196, 1999.
- (22) WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n.25, p. R829, 2014.
- (23) KONG, X. Y.; WANG, Z. L. Polar-surface dominated ZnO nanobelts and the electrostatic energy Induced nanohelices, nanosprings, and nanospirals. **Applied Physics Letter**, v. 84, p.975, 2004.
- (24) ZNAIDI, L. Sol–gel-deposited ZnO thin films: A review. **Materials Science Engineering: B**, v. 174, p. 18–30, 2010.
- (25) SAVU, R. et al. The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO Nanorods. **Journal of Crystal Growth**, v. 311, n.16, p. 4102–4108, 2009.
- (26) DA SILVA, L. F. et al. Hierarchical growth of ZnO nanorods over SnO₂ seed layer: insights into electronic properties from photocatalytic activity. **RSC Advances**, v. 6, p. 2112–2118, 2016.
- (27) PIETRUSZKA, R. et al. Efficient solar cell structures based on zinc oxide nanorods. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 143, p. 99–104, 2015.
- (28) ROCHA, L. S. R. et al. Novel ozone gas sensor based on ZnO nanostructures grown by the microwave-assisted hydrothermal route. **Ceramics International** v. 42, n. 3, p.4539–4545, 2016.

- (29) KENANAKIS, G. et al. Ozone sensing properties of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 124, p. 187–191, 2007.
- (30) KUMAR, R. et al. Zinc oxide nanostructures for NO₂ gas-sensor applications: A review. **Nano-Micro Letters**, v. 7, p. 97–120, 2014.
- (31) AL-SALMAN, H. S.; ABDULLAH, M. J. Hydrogen gas sensing based on ZnO nanostructure prepared by RF-Sputtering on quartz and PET Substrates. **Sensors Actuators B Chemical**, v. 181, p. 259–266, 2013.
- (32) LI, X. B. et al. Porous spheres-like ZnO nanostructure as sensitive gas sensors for acetone detection. **Materials Letter**, v. 100, p. 119–123, 2013.
- (33) TRINH, T. T. et al. Improving the ethanol sensing of ZnO nano-particle thin films—The correlation between the grain size and the sensing mechanism. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 152, n.1, p. 73–81, 2011.
- (34) DHAHRI, R. et al. Enhanced performance of novel calcium/aluminum Co-doped Zinc Oxide for CO₂ Sensors. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 36–44, 2017.
- (35) LI, X. B. et al. Microstructure optimization and gas sensing improvement of ZnO spherical structure through yttrium doping. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 195, p. 526–533, 2014.
- (36) HASTIR, A. et al. Temperature dependent selective and sensitive terbium doped ZnO nanostructures. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 231, p. 110–119, 2016.
- (37) YAN, S. H. et al. Synthesis of SnO₂–ZnO heterostructured nanofibers for enhanced ethanol gas-sensing performance. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 221, p. 88–95, 2015.
- (38) BAI, S. et al. Synthesis of ZnO nanorods and its application in NO₂ sensors. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 153, n. 1, p. 110–116, 2011.
- (39) ZAN, L. et al. Controllable hydrothermal synthesis of Al-doped ZnO with different microstructures, growth mechanisms, and gas sensing properties. **RSC Advances**, v. 5, n. 69, p. 56325–56332, 2015.
- (40) GANBAVLE, V. Effect of Co doping on structural, morphological and LPG sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films. **Sensors Actuators A Physical**, v. 216, p. 328–334, 2014.
- (41) KAUR, J.; SINGHAL, S. Facile synthesis of ZnO and transition metal doped ZnO nanoparticles for the photocatalytic degradation of methyl orange. **Ceramics International**, v. 40, p. 7417–7424, 2014.
- (42) HOU, Y. et al. Low resistive aluminum doped nanocrystalline zinc oxide for reducing gas sensor application via sol–gel process. **Sensors Actuators B Chemical**, v. 177, p.

761–769, 2013.

- (43) LIU, L. et al. Improved selective acetone sensing properties of Co-doped ZnO nanofibers by electrospinning. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 155, n.2, p. 782–788, 2011.
- (44) SINGH, P et al. Pulse-like highly selective gas sensors based on ZnO nanostructures synthesized by a chemical route: Effect of in doping and Pd loading. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 166, p. 678–684, 2012.
- (45) GUAN, M. et al. Controlled synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and the influence on photocatalysis properties. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 114302, 2013.
- (46) YAO, M. et al. Dopant-controlled morphology evolution of WO₃ polyhedra synthesized by RF thermal plasma and their sensing properties. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 7, p. 2856–2866, 2015.
- (47) NAGY, D. et al. Effect of the morphology and phases of WO₃ nanocrystals on their photocatalytic efficiency. **RSC Advances**, v. 6, p. 33743–33754, 2016.
- (48) MA, D. et al. Morphology-tailored synthesis of vertically aligned 1D WO₃ nanostructure films for highly enhanced electrochromic performance. **Journal of Material Chemistry A**, v. 1, p. 684–691, 2013.
- (49) CHEN, D. et al. Solvent-regulated solvothermal synthesis and morphology-dependent gas-sensing performance of low-dimensional tungsten oxide Nanocrystals. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 205, p. 391–400, 2014.
- (50) ALENEZI, M. R. et al. From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties. **Nanoscale**, v.6, p. 235–247, 2014.
- (51) LIN GUO. et al. Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure. **Journal of the American Chemical Society**, v. 124, n. 50, p. 14864–14865, 2002.
- (52) OHSHIMA, E. et al. Growth of the 2-in-size bulk ZnO single crystals by the hydrothermal method. **Journal Crystal Growth**, v. 260, p. 166–170, 2004.
- (53) YONETA, M. et al. Photoluminescence studies of high-quality ZnO single crystals by hydrothermal method. **Physica B Condensed Matter**, v. 376, p. 745–748, 2006.
- (54) HU, P. et al. Highly formaldehyde-sensitive, transition-metal doped ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 169, p. 74–80, 2012.
- (55) ASMAR, R. et al. Characterization of electron beam evaporated ZnO thin films and stacking ZnO fabricated by E-Beam evaporation and Rf Magnetron Sputtering for the realization of resonators. **Microelectronic Engineering**, v. 83, n. 3, p. 393–398, 2006.

- (56) RAI, P. et al. The role of gold catalyst on the sensing behavior of ZnO nanorods for CO and NO₂ gases. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 165, n. 1, p. 133–142, 2012.
- (57) KIM, H.-J.; Lee, J.-H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 192, p. 607–627, 2014.
- (58) XU, L. et al. Superior sensor performance from Ag₂WO₃ Core–shell nanostructure. **Journal of Alloys and Compound**, v. 623, p. 127–131, 2015.
- (59) AGUIR, K. et al. Role of the active layer thickness on the sensitivity of WO₃ gas sensors. **International Journal of Nanotechnology**, v. 9, p. 471–479, 2012.
- (60) LI, J. et al. Enhanced blue-green emission and ethanol sensing of Co-doped ZnO nanocrystals prepared by a solvothermal route. **Applied Physics A**, v. 98, n. 3, p. 537–542, 2010.
- (61) LI, Y.-J. et al. Low-temperature electrodeposited Co-doped ZnO nanorods with enhanced ethanol and CO sensing properties. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 161, p. 734–739, 2012.
- (62) YILDIZ, A. et al. Electrical conduction properties of Co-doped ZnO nanocrystalline thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 23, n. 2, p. 425–430, 2012.
- (63) SÁNCHEZ, C. et al. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B Condensed Matter**, v. 405, n. 17, p. 3679–3684, 2010.
- (64) SCHWARTZ, R. W. et al. Chemical solution deposition of electronic oxide films. **Comptes Rendus Chim**, v. 7, n. 5, p. 433–461, 2004.
- (65) LI, J. et al. Microwave-assisted growth of WO₃·0.33H₂O Micro/nanostructures with enhanced visible light photocatalytic properties. **CrystEngComm**, v. 15, n. 39, p. 7904–7913, 2013.
- (66) ROMEIRO, F. C. et al. Rapid synthesis of Co, Ni Co-doped ZnO nanoparticles: optical and electrochemical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 343–349, 2015.
- (67) WANG, N. et al. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 60, p. 1–51, 2008.
- (68) VAYSSIÈRES, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solutions. **Advanced Materials**, v.15, n. 5, p. 464–466, 2003.
- (69) AL-SALMAN, H. S.; ABDULLAH, M. J. Effect of Co-doping on the structure and optical properties of ZnO nanostructure prepared by RF-Magnetron Sputtering. **Superlattices Microstructure**, v. 60, p. 349–357, 2013.
- (70) TAI, L.-W.; LESSING, P. A. Modified resin–intermediate processing of perovskite powders: part I. Optimization of polymeric precursors. **Journal of Materials**

Research, v. 7, n.2, p. 502–510, 1992.

- (71) SUGUNAN, A. et al. Zinc oxide nanowires in chemical bath on seeded substrates: role of hexamine. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 39, p. 49–56, 2006.
- (72) CULLITY, B. D.; STOCKS. R.. **Elements of X-Ray Diffraction**. 3ª Edição. London, Pearson Education Limited, 2014.
- (73) BUNKER, G, **Introduction to XAFS: A practical guide to X-ray absorption fine structure spectroscopy**. 1ª Edição, Cambridge UK: Cambridge University Press, 2010.
- (74) CONRADSON, S. D. Application of X-ray absorption fine structure spectroscopy to materials and environmental science. **Applied Spectroscopy**, v. 52, n. 7, p. 252-279, 1998.
- (75) ALAIN, M. et al. MAX: Multiplatform applications for XAFS. **Journal of Physics Conference Series**, v. 190, p. 12034, 2009.
- (76) STRAUMAL, B. B. et al. Increase of Co solubility with decreasing grain size in ZnO. **Acta Materialia**, v. 56, n. 20, p. 6246–6256, 2008.
- (77) MANDAL, S. K. et al. Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 89, p. 144105, 2006.
- (78) CAGLAR, Y. Sol–gel derived nanostructure undoped and cobalt doped ZnO: structural, optical and electrical studies. **Journal of Alloys and Compound**, v. 560, p. 181–188, 2013.
- (79) KUMAR, S. et al. Structural, optical and magnetic properties of Sol-Gel derived ZnO:Co diluted magnetic semiconductor nanocrystals: An EXAFS study. **Journal of Materials Chemistry C**, v. 2, n. 3, p. 481–495, 2014.
- (80) WANG, T. et al. Morphology and optical properties of Co doped ZnO textured thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 37, p. 9116–9122, 2011.
- (81) ARSHAD, M. et al. Effect of Co substitution on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles synthesized by Sol–gel Route. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 33, p. 8378–8381, 2011.
- (82) WANG, S. et al. The structure and optical properties of ZnO nanocrystals dependence on Co-Doping levels. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 505, n.1, p. 362–366, 2010.
- (83) REN, F. et al. Increase in the yield of and selective synthesis of large-diameter single-walled carbon nanotubes through water-assisted ethanol pyrolysis. **Journal of Catalysis**, v. 309, p. 419–427, 2014.
- (84) KANG, W. et al. Synthesis of brookite TiO₂ nanorods with Isolated Co(ii) surface sites

- and photocatalytic Degradation of 5,8-Dihydroxy-1,4-Naphthoquinone dye. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 1, n. 26, p. 7717–7728, 2013.
- (85) DUAN, X. et al. Synthesis, structure and optical properties of CoAl_2O_4 Spinel nanocrystals. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 509, n. 3, p. 1079–1083, 2011.
- (86) GANBAVLE, V. V. et al. Development of Zn_2SnO_4 thin films deposited by Spray Pyrolysis method and their utility for NO_2 gas sensors at moderate operating temperature. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 107, p. 233–241, 2014.
- (87) WANG, S.-Y. et al. Surface acoustic wave ammonia sensor based on ZnO/SiO_2 composite film. **Journal of Hazardous Materials**, v. 285, p. 368–374, 2015.
- (88) AL-HARDAN, N. H. et al. The room-temperature sensing performance of ZnO nanorods for 2-Methoxyethanol solvent. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 203, p. 223–228, 2014.
- (89) LI, P. et al. Structural and optical properties of Co-doped ZnO nanocrystallites prepared by a one-step solution route. **Journal of Luminescence**, v. 132, p. 220–225, 2012.
- (90) HEIBA, Z. K.; Arda, L. XRD, XPS, optical, and raman investigations of structural changes of nano Co-doped ZnO . **Journal of Molecular Structure**, v. 1022, p. 167–171, 2012.
- (91) TARWAL, N. L. et al. Structure, X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence investigations of the spray deposited cobalt doped ZnO thin films. **Journal of Analytical Applied Pyrolysis**, v. 106, p. 26–32, 2014.
- (92) MANI, G. K.; ANDRAYAPPAN, J. B. B. A Highly selective and wide range ammonia sensor—nanostructured $\text{ZnO}:\text{Co}$ thin film. **Material Science Engineering B**, v. 191, p. 41–50, 2015.
- (93) BEKERMANN, D. et al. $\text{Co}_3\text{O}_4/\text{n-ZnO}$, obtained by PECVD, analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy. **Surface Science Spectra**, v. 18, 2011.
- (94) CHANG, J. et al. Self-assembled 3D ZnO porous structures with exposed reactive {0001} facets and their enhanced gas sensitivity. **Sensors**, v. 13, n. 7, p. 8445, 2013.
- (95) BELTRÁN, J. J. et al. Identifying the sources of ferromagnetism in Sol-Gel synthesized $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($0 \leq x \leq 0.10$) nanoparticles. **Journal Solid State Chemistry**, v. 240, p. 30–42, 2016.
- (96) VIJAYAPRASATH, G. et al. Glucose sensing behavior of cobalt doped ZnO nanoparticles synthesized by Co-precipitation method. **Journal of Materials Science Mater. Electronics**, v. 26, n. 7, p. 4988–4996, 2015.
- (97) SRIVASTAVA, R. Investigation on temperature sensing of nanostructured zinc oxide synthesized via oxalate route. **Journal of Sensor Technology**, v. 2 p. 8–12, 2012.
- (98) WANG, Y. et al. High performance and negative temperature coefficient of low

temperature hydrogen gas sensors using palladium decorated tungsten oxide. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 3, p. 1317–1324, 2015.

- (99) ZHAO, M.; et al. Effect of cobalt doping on the microstructure, electrical and ethanol-sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 2, p. 953–957, 2008.
- (100) ZHU, G. et al. Enhanced gas sensing performance of Co-doped ZnO hierarchical microspheres to 1,2-Dichloroethane. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 166–167, p. 36–43, 2012.
- (101) KOZHUSHNER, M. A. et al. Effect of temperature and nanoparticle size on sensor properties of nanostructured tin dioxide films. **Journal of Physical Chemistry. C**, v. 118, n. 21, p. 11440–11444, 2014.
- (102) WOO, H.-S. et al. Co-doped branched ZnO nanowires for ultrasensitive and sensitive detection of xylene. **ACS Applied Materials Interfaces**, v. 6, n. 24, p. 22553–22560, 2014.
- (103) WEI AN; XIAOJUN WU.; X. C. ZENG. Adsorption of O_2 , H_2 , CO , NH_3 , and NO_2 on ZnO nanotube: A density functional theory study. **Journal of Physical Chemistry. C**, v. 112, n. 15, p. 5747–5755, 2008.
- (104) BARRECA, D. et al. Urchin-like ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. **CrystEngComm**, v. 12, n. 11, p. 3419–3421, 2010.
- (105) WETCHAKUN, K. et al. Semiconducting metal oxides as sensors for environmentally hazardous gases. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 160, p. 580–591, 2011.
- (106) WANG, M. et al. Lanthanum oxide antimony-doped tin oxide with high gas sensitivity and selectivity towards ethanol vapor. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 12, n. 7, p. 478–484, 2016.
- (107) NI, Y. et al. Hierarchical ZnO micro/nanoarchitectures: hydrothermal preparation, characterization and application in the detection of hydrazine. **CrystEngComm**, v. 12, n. 7, p. 2213–2218, 2010.
- (108) AL-SALMAN, H. S.; ABDULLAH, M. J. Structural, optical, and electrical properties of schottky diodes based on undoped and cobalt-doped ZnO nanorods prepared by RF-Magnetron Sputtering. **Material Science Engineering B**, v. 178, n. 16, p. 1048–1056, 2013.
- (109) HE, R. et al. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic activity. **Materials Chemistry Physics**, v. 132, p. 1035–1040, 2012.
- (110) JIANG, T.; ELLIS, D. E. X-ray absorption near edge structures in cobalt oxides. **Journal of Materials Research**, v. 11, n. 9, p. 2242–2256, 1996.
- (111) BAE, S. Y. et al. Influence of In incorporation on the electronic structure of ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 86, n.3, 2005.

- (112) XU, J. P. et al. Effect of manganese Ions concentration on the anatase–rutile phase transformation of TiO₂ films. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 70, p. 511–515, 2009.
- (113) RODRÍGUEZ-TALavera, R. et al. Modification of the phase transition temperatures in titania doped with various cations. **Journal of Materials. Research**, v. 12, n. 2, p. 439–443, 1997.
- (114) WEI, L.; Li, Z.; ZHANG, W. F. Influence of Co doping content on its valence state in Zn_{1-x}Co_xO ($0 \leq X \leq 0.15$) thin films. **Applied Surface. Science**, v. 255, n 9, p. 4992–4995, 2009.
- (115) VIJAYANAND, S. et al. Nanostructured spinel ZnCo₂O₄ for the detection of LPG. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 152, p. 121–129, 2011.
- (116) BELKACEM, W. et al. Cobalt nanograins effect on the ozone detection by WO₃ Sensors. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 132, p. 196–201, 2008.
- (117) KWON, Y. J. et al. Attachment of Co₃O₄ layer to SnO₂ nanowires for enhanced gas sensing properties. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 239, p. 180–192, 2017.
- (118) VENKATESH, P. S. et al. Point defects assisted NH₃ gas sensing properties in ZnO Nanostructures. **Sensors Actuators B: Chemical**, v. 212, p. 10–17, 2015.
- (119) BARBAGIOVANNI, E. G. et al. Radiative mechanism and surface modification of four visible deep level defect states in ZnO nanorods. **Nanoscale**, v.8, n. 2, p. 995–1006, 2016.
- (120) AHN, M.-W. et al. Gas sensing sroperities of defect-controlled ZnO-nanowire gas sensor. **Applied Physics Letter**, v. 93, n. 26, 2008.
- (121) BANG, S. et al. Photocurrent detection of chemically tuned hierarchical ZnO nanostructures grown on seed layers formed by atomic layer deposition. **Nanoscale Research. Letters**, v. 7, p. 1–11, 2012.
- (122) ZHANG, X. et al. Effect of aspect ratio and surface defects on the photocatalytic activity of ZnO nanorods. **Scientific Reports**, v. 4, 2014.

APÊNDICES

APÊNDICE A - Deconvolução do espectro de XPS na região do nível O 1s das amostras obtidas pelo método dos precursores poliméricos

Figura 57 - Espectro de XPS na região do nível O 1s das amostras (a) Spin00, (b) Spin02, (c) Spin05 e (d) porcentagem em área da componente O 1s(2) em função da concentração de cobalto.

APÊNDICE B - *Medidas in-situ dos espectros XANES realizadas na borda k do Co*

O objetivo destas medidas era o de verificar a existência de possíveis mudanças no espectro XANES coletado na borda K do átomo de cobalto quando a amostra era aquecida e exposta a gás CO. Simultaneamente, o comportamento da resistência elétrica foi monitorada. As medidas do espectro XANES foram realizadas no modo de fluorescência uma vez que a amostra (Spin05) estava na forma de um filme.

Inicialmente, antes de qualquer exposição da amostra ao gás CO e ainda a temperatura ambiente o espectro XANES foi medido e o resultado (espectro 1) é apresentado na Figura 59(a). A temperatura do sistema foi então elevada a 200 °C, temperatura de operação encontrada para esta amostra quando analisada no sistema de detecção de gases no nosso laboratório. Em seguida, o fluxo do gás de arraste (He) foi aberto. O espectro XANES coletado nestas condições está indicado na mesma figura com o numero dois. Observa-se que não ocorreu nenhuma mudança significativa entre esse os espectros adquirido a 200 °C e a temperatura ambiente indicando que a temperatura bem como o gás de arraste utilizado não alteraram as propriedades estruturais dos íons de Co.

A 200 °C e já com o fluxo de gás He aberto, começamos a monitorar o valor da resistência elétrica da amostra, Figura 59 (c). Observou-se que, ao abrir o fluxo de CO, a resistência da amostra começa a diminuir de forma continua, comportamento esperado para um semicondutor do tipo-n quando exposto a um gás redutor, indicando uma sensibilidade da amostra ao gás CO. O espectro XANES obtido sob estas condições esta indicado na Figura 59(a) com o numero três. Ainda sob estas condições e com a finalidade de reproduzir os resultados obtidos, diferentes medidas foram realizadas e são apresentadas na Figura 60. Ao comparar os espectros da amostra quando exposta ao gás CO com os obtidos sem a presença do gás, observa-se que apenas os espectros obtidos em atmosfera redutora apresentam duas transições na pré-borda. Além da pré borda característica da transição eletrônica $1s \rightarrow 3d$ localizada a 7709,29 eV, é possível observar também em todos os espectros XANES coletados com a amostra exposta ao gás CO e a 200°C uma pré borda adicional a 7003,9 eV.

Figura 58- Medidas *in-situ* (a) espectroscopia XANES na borda K do Co, (b) detalhe da região da pré borda do espectro XANES, e (c) medida da resistência elétrica da amostra. Os espectros coletados a temperatura ambiente, a 200 °C com fluxo de He e fluxo de CO são indicados respectivamente com os números 1, 2 e 3 nas Figuras 59 (a), (b) e (c).

Figura 59- Espectros XANES na borda K do Co adquiridos em no modo fluorescência a 200°C em atmosfera do gás CO.

Com a finalidade de verificar a reversibilidade do processo, o fluxo de CO foi interrompido. Após certificar que não havia mais CO dentro da câmara com o auxílio de um sensor de gás comercial, dois espectros XANES foram coletados, um a 200°C com o fluxo de gás Hélio e um a temperatura ambiente sem a presença de qualquer tipo de gás. Estes espectros apresentados na Figura 59(a), são indicados com os números 4 e 5 respectivamente. Ambos os espectros apresentam somente a pré-borda característica, indicando uma reversibilidade no comportamento observado.

Com a finalidade de verificar e elucidar a origem desta “segunda” transição observada na região da pré-borda no espectro XANES coletado na borda K do átomo de cobalto, novas análises *in-situ* foram realizadas com a amostra Spin05, porém, os espectros XANES foram coletados no modo transmissão. Na Figura 61 são apresentados o espectro obtido a temperatura ambiente (espectro 1) a 200°C sob fluxo de gás hélio (espectro 2) e dois espectros coletados quando a amostra foi exposta ao gás de CO (espectros 3). podemos É possível observar que os espectros adquiridos quando a amostra foi submetida a uma atmosfera redutora exibem apenas uma transição na região da pré borda são semelhantes ao espectro XANES coletado quando a amostra foi mantida a temperatura ambiente e sem a

presença de qualquer tipo de gás.

É importante ressaltar que as medidas do espectro XANES realizadas no modo de fluorescência foram feitas em uma amostra na forma de um filme fino, ou seja havia uma grande exposição da amostra ao gás e sua resistência elétrica medida simultaneamente. Desta forma, não podemos descartar a possibilidade de que a segunda transição não foi observada nas medidas por transmissão devido ao fato de que a amostra foi misturada a uma certa quantidade de nitreto de boro para que a medida fosse feita no modo transmissão, ou seja, havia uma pequena exposição da amostra ao gás CO.

Figura 60--(a) Espectros XANES coletados *in-situ* de na borda K do Co no modo transmissão e (b) região da pré-borda dos espectros XANES apresentados na figura 61a, os espectros foram coletados a temperatura ambiente, a 200 °C com fluxo de gás He e CO, e são indicados respectivamente com os números 1, 2 e 3 nas Figuras (a) e (b).

Um projeto de pesquisa deverá ser submetido ao LNLS para a realização de novas medidas tentando elucidar estes fatos. É importante ressaltar que até o presente momento não foram encontrados na literatura nenhum estudo que reportasse medidas *in-situ* de espectroscopia de absorção de raios X de amostras a base de ZnO quando exposta um gás e com a medida simultânea da resistência elétrica. .

APÊNDICE C – Análise de XPS na região dos níveis O 1s, Zn 2p das amostras obtidas por RF-sputtering.

Figura 61- Espectro de XPS na região do nível O 1s das amostras (a) RF2_00, (b) RF2_01, (c) RF2_02.

Figura 62- Espectro de XPS na região do nível Zn 2p das amostras (a) RF2_00, (b) RF2_01, (c) RF2_02.

Apêndice D - Artigos publicados

- Relacionados ao trabalho

(a) **Ariadne C. Catto**, Luis Fernando da Silva, Maria I. B. Bernardi, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor R. Mastelaro. Local structure and surface properties of $\text{Co}_x\text{Zn}_{1-x}\text{O}$ thin films for ozone gas sensing, **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, p.26066, 2016. DOI10.1021/acsami.6b08589

(b) **Ariadne C. Catto**, Luis F. da Silva, Caue Ribeiro, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor R. Mastelaro. An easy method of preparing ozone gas sensors based on ZnO nanorods. **RSC Advances**, v.5, p.19528, 2015. DOI 10.1039/C5RA00581G

(c) **Ariadne C. Catto**, Luís F. da Silva, Maria I. B. Bernardi, Máximo S. Li, Elson Longo, Paulo N. Lisboa-Filho, Otaciro R. Nascimento, Valmor R. Mastelaro. An investigation into the influence of zinc precursor on the microstructural, photoluminescence, and gas-sensing properties of ZnO nanoparticles. **Journal Nanoparticle Research**, v. 16, p. 2760, 2014. DOI: 10.1007/s11051-014-2760-0

- Cooperação com outros pesquisadores

(a) L.F. da Silva, **A. C. Catto**, K. Aguir, S. Bernardini, C. Ribeiro, E. Longo. UV-enhanced Ozone Gas Sensing Response of ZnO-SnO₂ Heterojunctions at Room Temperature. **Sensors & Actuators: B. Chemical**, v. 240, p. 573, 2017.

(b) L.F. da Silva, O.F. Lopes, **A.C. Catto**, W. Avansi Jr, M.I.B. Bernardi, M.S. Li, C. Ribeiro, E. Longo. Hierarchical growth of ZnO nanorods over SnO₂ seed layer: insights into electronic properties from photocatalytic activity. **RSC Advances**, v, 6, p. 2112, 2016.

(c) L.F. da Silva, **A.C. Catto**, W. Avansi Jr, L. S. Cavalcante, J. Andrés, K. Aguir, V.R. Mastelaro, E. Longo, Acetone gas sensor based on $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$ nanorods obtained via a microwave-assisted hydrothermal route, **Journal of Alloys and Compounds**, v 683, p. 186, 2016.