**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO** ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

# WEVERTON ALISON DOS SANTOS SILVA

Modificação da morfologia de filmes finos de ZnO através de ataque químico: estudo do efeito sobre as propriedades sensoras ao gás ozônio

São Carlos 2020

## WEVERTON ALISON DOS SANTOS SILVA

# Modificação da morfologia de filmes finos de ZnO através de ataque químico: estudo do efeito sobre as propriedades sensoras ao gás ozônio

Versão Corrigida

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

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

Orientador: Valmor Roberto Mastelaro

São Carlos 2020

## 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.

Ficha catalográfica preparada pela Seção de Tratamento da Informação do Serviço de Biblioteca – EESC/USP

Silva, Weverton Alison dos Santos

S586m Modificação da morfologia de filme finos de ZnO através de ataque químico: estudo do efeito sobre as propriedades sensoras ao gás ozônio / Weverton Alison dos Santos Silva; orientador Valmor Roberto Mastelaro. São Carlos, 2020.

> Dissertação (Mestrado) - 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, 2020.

> 1. Filmes finos. 2. Sputtering. 3. ZnO. 4. Ataque químico. 5. HCl. I. Título.

# FOLHA DE JULGAMENTO

Candidato: Licenciado WEVERTON ALISON DOS SANTOS SILVA.

Título da dissertação: "Modificação morfológica de filmes finos de ZnO através de ataque químico: estudo do efeito nas propriedades sensoras ao gás ozônio"

Data da defesa: 17/02/2020

## Comissão Julgadora

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

Dra. Talita Mazon (CTI Renato Archer)

Prof. Dr. **Diogo Paschoalini Volanti** (Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"/UNESP-São José do Rio Preto)

Coordenador do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais: Prof. Associado **Marcelo Falcão de Oliveira** 

Presidente da Comissão de Pós-Graduação: Prof. Titular **Murilo Araujo Romero** 

APROVADO

Resultado

APPO VADO

À essa mulher que com sua luta do dia a dia, se tornou minha heroína e meu exemplo de perseverança. Me mostrou que as vezes cairemos, pois não há um caminho certo ou fácil, mas que cada caminho nos ensina e nos deixa mais preparados para atingir nossos objetivos. Mais uma vez muito obrigado Rosinalva dos Santos Silva, por seu apoio incondicional você realmente me mostrou a grandeza da palavra MÃE.

Ao meu pai Osvaldo Moreira dos Santos, por me fazer sonhar alto mesmo quando eu desconhecia o verdadeiro significado da palavra altura

Aos meus irmãos Rafael Silva de Oliveira e Bruno Ricardo Moreira dos Santos, pela amizade, lealdade, amor e carinho

## AGRADECIMENTOS

Primeiramente quero agradecer ao Prof. Dr. Valmor R. Mastelaro por me proporcionar a oportunidade de crescimento acadêmico oferecendo a infraestrutura necessária para este trabalho e todo o apoio dentro e fora da universidade.

Quero agradecer a pesquisadora Dr. Maria Inês Basso Bernardi, essa pessoa maravilhosa que contribuiu para meu crescimento acadêmico e pessoal dentro e fora da universidade. Muito obrigado pelos conselhos e revisões.

Gostaria demonstrar minha imensa gratidão ao aluno de pós-doutorado Dr. Bruno de Sanches Lima, o qual auxiliou me imensamente com a parte experimental e contribuiu com discussões importantes, revisões e conselhos. Obrigada por tudo.

À todos os amigos e companheiros do grupo de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), em especial aos funcionários Geraldo, Érica e Cássio pela amizade e toda ajuda.

Aos amigos Higor Andrade Centurion, Wesley Vilela, Prof. Dr. Fabio Alencar dos Santos que desde a graduação até a pós-graduação estiveram me apoiando.

À Amanda Akemy Komorizono, que contribuiu com revisões e conselhos durante a elaboração desta dissertação. Obrigado por todo carinho, compreensão, companheirismo. Você mudou a minha forma de ver o mundo.

À toda minha família e principalmente a minha mãe Rosinalva dos Santos Silva pelo apoio incondicional. Sem vocês teria sido impossível.

À Escola de Engenharia de São Carlos, pela oportunidade de realização do curso de mestrado.

Ao Prof. Elson longo por disponibilizar a infraestrutura do LIEC-UFSCar.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) pela estrutura disponível para a preparação dos eletrodos interdigitados e pelo auxílio dos funcionários Angelo, Maria Helena e Rui (projeto LMF-18580).

Enfim, a todos que de alguma forma estiveram envolvidos nesta etapa da minha vida, em especial Camila, Gaby, Janaina, Johnata, Lucas Gomes, Larissa, Laureano, Lucas Soares, Remy e Justin os meus sinceros agradecimentos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Muito obrigado a todos!

A imaginação muitas vezes nos leva a mundos que nunca sequer existiram. Mas sem ela, não vamos a lugar nenhum.

Carl Sagan

#### RESUMO

Silva, W. A. S. **Modificação da morfologia de filmes finos de ZnO através de ataque químico: estudo do efeito sobre as propriedades sensoras ao gás ozônio**. 69p. Dissertação (Mestrado) – Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

O presente estudo teve como objetivo investigar a influência do ataque químico por ácido clorídrico (HCI) nas propriedades sensoras ao gás ozônio (O<sub>3</sub>) de filmes de óxido de zinco (ZnO). Filmes entre 20 a 1570 nm espessuras foram obtidos por RF-Magnetron Sputtering a partir de um alvo de zinco sendo em seguida submetidos a um tratamento térmico ex-situ em um forno com atmosfera ambiente. Medidas de difração de raios X (DRX) e espalhamento Raman mostraram que a fase hexagonal wurtizita do ZnO P63/mc foi obtida em filmes tratados a 500°C por 1 hora. As morfologias dos filmes foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) antes e após a imersão em ácido, na qual observa-se superfícies mais compactas e tamanhos de grãos menores para filmes de menor espessura e uma superfície mais porosa e maiores tamanhos de grãos para filmes mais espessos. Em relação ao ataque ácido, há um aumento na área superficial para maiores tempos de ataque. A caracterização composicional por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) mostrou que a componente centrada em 533 cm<sup>-1</sup> do espectro de alta resolução do oxigênio 1s aumenta para maiores tempos de ataque, sugerindo um aumento na densidade de defeitos superficiais nessas amostras. As medidas realizadas com gás O3 em função da espessura apresentaram um máximo de resposta para filmes com espessura de 80 nm provavelmente devido a uma melhor sinergia entre a contribuição do tamanho de grão e o grau de porosidade. Os resultados obtidos sugerem que esta metodologia de modificação da morfologia pode ser utilizada para melhorar a sensibilidade e tempo de resposta de filmes finos e espessos de ZnO assim como de outros materiais óxidos metálicos semicondutores aplicados como sensores de gases.

Palavras-chave: Filmes finos. Sputtering. ZnO. ataque químico. HCl.

## ABSTRACT

SILVA, W. A. S. **Modification of the morphology of thin films of ZnO through chemical attack: study of the effect on ozone gas sensing properties**. 69p. Dissertação (Mestrado) - Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2020.

The present study aimed to investigate the influence of chemical attack by hydrochloric acid (HCI) on the sensing properties of zinc oxide (ZnO) thin films to ozone gas  $(O_3)$ . Films between 20 to 1570 thicknesses was obtained by RF-Magnetron Sputtering from a zinc target and then subjected to ex-situ heat treatment in an ambient atmosphere furnace. X-ray diffraction (XRD) and Raman scattering measurements showed that the ZnO P6<sub>3</sub>/mc wurtizite hexagonal phase was obtained at films treated 500 °C for 1 hour. The morphologies of the films was analyzed by scanning electron microscopy (SEM) before and after acid immersion, in which more compact surfaces and smaller grains sizes were observed for thinner films and a more porous surface and larger grains size for thicker films. Concerning the acid attack, there is an increase in surface area for longer attack times. The compositional characterization by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) showed that the 533 cm<sup>-1</sup> centered component of the oxygen 1s high-resolution spectrum increases for longer attack times, suggesting an increase in the density of surface defects in these samples. The measurements made with O<sub>3</sub> gas as a function of thickness had the maximum response for films with an intermediate thickness of 80 nm due probably due to a better synergy balance between the contributions of grain particle size contribution and porosity level. As a result of the attack, the response for all thicknesses increased with a maximum sample response of 80 nm. However, the largest relative increase for the response was presented by the 500nm sample. The results obtained suggests that this method of altering morphology can be used to improve the sensitivity and response time of ZnO thin and thick films as well as other semiconductor metal oxide materials applied as gas sensors.

Keywords: Thin films. Sputtering. ZnO. chemical attack. HCI.

# LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de banda de óxido metálico tipo-n após adsorção da molécula de
oxigênio25
Figura 2 - Modelos de banda e estrutural do mecanismo de condução de óxidos
metálicos tipo-n exposto ao gás referência O <sub>2</sub> a) sem e b) com CO26
Figura 3 - Curva de resposta dinâmica típica de um sensor resistivo a base de
semicondutores de óxidos metálicos tipo-n quando expostos a gases oxidantes ou
redutores27
Figura 4 - Estrutura cristalina wurtzita do ZnO29
Figura 5- Diagrama esquemático do processo de deposição por RF magntron
sputtering31
Figura 6 - Diagrama esquemático da microestrutura de um filme fino de ZnO como
depositado e após o ataque ácido com HCI33
Figura 7- Esquema da metodologia para o estudo de filmes de ZnO obtidos por RF –
Magnetron sputtering e testados como sensor de gás ozônio
Figura 8 - Layout típico de sensores resistivos
Figura 9 - Sistema de deposição contendo câmara de vácuo (n° 1); controlador de
fluxo de gás (n°2); bomba de vacuo turbo molecular (n°3); bomba de apoio (n°4);
sistema de refrigeração (n°5); controlador de temperatura (n° 6); controlador do shutter
(n° 7); câmara (n° 8); electrómetro (n° 9) controlador de potência37
Figura 10 - Sistema de medidas de detecção de gases contendo (a) computador
portátil (n° 1); controlador de temperatura (n° 2); detector de gás comercial (n° 3);
câmara (n° 4); electrómetro (n° 5); fonte de tensão (n° 6). Em (b) gerador de gás $O_3$
(n° 7) controlador de fluxo de gás (n° 8). Em (c) visão do interior da câmara (n° 4). 40
Figura 11 - Difratograma de raios X filmes de zinco metálico oxidados em diferentes
temperatura44
Figura 12 - Espectro Raman do filme de ZnO tratado termicamente em 700°C46
Figura 13 - Espectros Raman de filmes de ZnO tratados a 500, 600 e 700°C47
Figura 14 - (a) Difratograma de raios X e (b) espectro de espalhamento Raman de
filmes de ZnO tratados a 500°C em diferentes tempos de patamar49
Figura 15 - (a) Difratograma de raios X e (b) espectros de espalhamento Raman de
filmes de ZnO em diferentes tempo de ataque ácido50

Figura 16 - Imagens de MEV (a) em função da espessura (b) em função do tempo de
ataque químico
Figura 17 - Imagens de MEV com suas respectivas ampliaçães antes (a) 50k X (c)
100k X e pós-ataque químico (b) 50K X e (d) 100k X53
Figura 18 - Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de amostras ZnO submetidas a
diferentes tempos de ataque químico54
Figura 19 - Espectros de alta resolução do Zn das amostras submetidas a diferentes
tempos de ataque químico55
Figura 20 - Espectros de alta resolução do O 1S de amostras submetidas a diferentes
tempos de ataque químico56
Figura 21 - Cuva de sensibilidade em função do tempo de filmes com espessura de
20, 50, 80, 220 e 500 nm durante exposição de 60, 120, 190, 250 e 300 ppb de O $_3$ a
300 °C
Figura 22 - Cuva de sensibilidade, de filmes de 80, 220 e 500 nm antes e após o
ataque, em função do tempo durante exposição de 60, 120, 190, 250 e 300 ppb de $O_3$
a 300°C60
Figura 23 - Curva de tempo por concentração antes e depois do ataque químico 61
Figura 24 - Curva de sensibilidade por espessura antes e depois do ataque químico.

# LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Mudança na resistência devido a exposição a gases oxidantes ou redutores.
Tabela 2 - Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas apresentados na
Figura 1145
Tabela 3 - Modos Raman e suas atribuições segundo diferentes autores
Tabela 4 – Evolução do modo Raman A1 (LO) em função da temperatura48
Tabela 5 - Resultados do refinamento Rietveld dos difratogramas apresentados na
Figura 14a49
Tabela 6 – Resultad os do refinamento Rietveld dos difratogramas apresentados na
Figura 15 <i>a</i> 50

## Sumário

1.	INTRO	DUÇÃO	. 23
2.	REVIS	ÃO BIBLIOGRÁFICA	. 25
	2.1.	Mecanismo sensor em óxidos metálicos semicondutores	. 25
	2.2.	Composto de óxido de zinco	. 28
	2.3.	Métodos de deposição de filmes por RF- Magnetron Sputtering	. 30
	2.4.	Processo de modificação da morfologia via ataque químico	. 31
	2.5.	Objetivos do presente trabalho de pesquisa	. 33
3.	MATE	RIAIS E MÉTODOS	. 35
	3.1.	Preparação dos substratos	. 35
	3.2.	Deposição dos filmes finos	. 36
	3.3.	Texturização via taque em solução ácida	. 38
	3.4.	Caracterização dos filmes obtidos	. 38
	3.4.1.	Difração de raios X	. 38
	3.4.2.	Espectroscopia Raman	. 38
	3.4.3.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	. 39
	3.4.4.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X	. 39
	3.4.5.	Propriedades sensoras com detecção de gás ozônio	. 39
4.	RESU	_TADOS E DISCUSSÃO	. 43
	4.1.	Caracterização estrutural	. 43
	4.2.	Caracterização morfológica das amostras antes e após ataque químico	em
	soluçã	o ácida	. 51
	4.3.	Caracterização composicional e estados de oxidação da superfície ante	es e
	após a	taque químico	. 53
	4.4.	Caracterização das propriedades sensoras antes e após o ataque químico	056
5.	CONC	LUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	. 63
	5.1.	Conclusões finais	. 63
	5.2.	Proposta para trabalhos futuros	. 64
REFER	RÊNCIA	S	. 65

## 1. INTRODUÇÃO

últimas décadas, dispositivos capazes de detectar pequenas Nas concentrações de gases vêm ganhando espaço no campo da pesquisa devido à necessidade de identificar e monitorar de forma eficiente a presença de gases tóxicos, inflamáveis e compostos orgânicos voláteis para segurança ambiental, humana e industrial e em diagnósticos médicos. O aumento da demanda para esses sensores de gás vem impulsionando a busca por materiais mais adequados em termos de uma melhor sensibilidade e seletividade, bem como uma rápida resposta na presença do gás e também uma rápida recuperação após o contato com o gás<sup>1–6</sup>. De acordo com sua natureza, ao serem expostos a diferentes tipos de gases, estes dispositivos são capazes de alterar de forma reversível uma de suas propriedades, sejam químicas ou físicas. Essas alterações de uma ou mais propriedades do material são transformas em informações uteis constituindo o sinal de detecção. Em particular, no caso de sensores resistivos baseados em materiais óxidos metálicos semicondutores, o sinal surge da alteração da resistência elétrica causada pela interação com o analito. Estas interações são baseadas em processos redox reversíveis. Neste sentido a resistência elétrica do material semicondutor do tipo-n diminui quando exposto a gases redutores, como CO, etanol, hidrogênio e aumenta quando exposto a gases oxidantes, como NO<sub>2</sub>, ozônio, SO<sub>2</sub>, etc<sup>6–8</sup>.

Os principais materiais sensores resistivos utilizados para este fim são os polímeros condutores, nanomateriais de carbono e óxidos metálicos semicondutores. Entre os materiais citados, os óxidos metálicos apresentam as melhores características de resposta, sensibilidade e estabilidade. Outras vantagens dos óxidos metálicos são a facilidade de fabricação, estabilidade química e térmica<sup>3,6</sup>.

Devido a isso, os sensores de gás fabricados a partir de óxidos metálicos semicondutores de vem ganhando muita atenção da comunidade cientifica. Dentre os materiais semicondutores óxidos do tipo-n mais utilizados na detecção de gases estão o dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>), trióxido de tungstênio (WO<sub>3</sub>), óxido de zinco (ZnO) e óxido de índio (In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). As propriedades sensoras desses materiais estão relacionadas com reações de superfície entre o material e o gás analito. Essas reações alteram a quantidade de portadores de carga e consequentemente alteram a resistividade elétrica do material<sup>9,10</sup>.

Um dos primeiros materiais óxidos semicondutores a ser estudado como sensor, foi o óxido de zinco em 1962 por Seiyama e colaboradores<sup>11</sup>. Embora seja um material bem conhecido, inúmeros trabalhos que vem sendo desenvolvidos, têm como objetivo melhorar a sua sensibilidade e diminuir a temperatura necessária para operação<sup>12–14</sup>.

É importante ressaltar que as propriedades sensoras destes materiais estão intimamente relacionadas à área superficial dos grãos, e mais recentemente, o desenvolvimento de óxidos metálicos semicondutores nanoestruturados possibilitou o desenvolvimento de sensores cada vez mais rápidos e com a possibilidade de miniaturização. Desta forma, técnicas capazes de alterar a morfologia desses materiais podem ser utilizadas para alterar as propriedades sensoras como a sensibilidade, seletividade e a estabilidade<sup>15</sup>. A baixa sensibilidade do ZnO em temperaturas próximas a ambiente é uma das principais dificuldades de miniaturização do sistema<sup>16</sup>.

Neste sentido, o principal objetivo deste trabalho é avaliar uma metodologia que permita alterar a morfologia de filmes de ZnO, aumentando a área superficial do material e verificar como esta alteração afeta a detecção do material em relação ao gás ozônio. A metodologia a ser utilizada para esta alteração é a de ataque químico via solução ácida contendo ácido clorídrico (HCI). Um trabalho recente mostrou que a utilização desta metodologia quando aplicada em eletrodos frontais para células solares, é capaz de amplificar a fotogeração através de uma melhor dispersão de luz devido a formação de poros<sup>15</sup>. Esta metodologia é conhecida principalmente pela formação de poros, pois a reação ocorre preferencialmente nos contornos de grão, aumentando sua área superficial. É importante ressaltar que ao nosso conhecimento, esta metodologia ainda não foi explorada em filmes finos aplicados na detecção de gases.

# 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Nesta seção são apresentadas as informações consideradas de maior relevância sobre o mecanismo sensor de gás em óxidos metálicos semicondutores, composto oxido de zinco, método de deposição por pulverização, ataque químico e os objetivos do trabalho.

## 2.1. Mecanismo sensor em óxidos metálicos semicondutores

Ao expor a superfície de um óxido metálico semicondutor (OMS) a uma atmosfera de O<sub>2</sub>, íons de oxigênio podem ser adsorvidos na superfície do material. Em temperaturas entre 150 °C e 400 °C, temperatura de operação de diversos sensores baseados em OMS, a adsorção de oxigênio se dá pela reação O<sub>2</sub>(gás) + 2e = O<sup>-</sup> + O<sup>-</sup> <sup>9</sup>. Caso o OMS seja do tipo n, esta reação remove portadores de carga do material próximos a superfície e, portanto, aumenta a resistividade elétrica do semicondutor na região próxima a superfície <sup>4,17</sup>. Esse processo torna a região próxima à superfície deficiente em elétrons, essa região é denominada de camada de depleção  $\Lambda_{ar}$ . O excesso de cargas negativas na superfície (O<sup>-</sup>) também causa uma distorção na estrutura de bandas (*band bending*) do material gerando uma barreira de potencial eV, uma vez que os elétrons livres do semicondutor serão repelidos eletrostaticamente pelas espécies O<sup>-</sup> <sup>3,7,17,18</sup>. Este fenômeno está devidamente ilustrado na Figura 1



Figura 1- Diagrama de banda de óxido metálico tipo-n após adsorção da molécula de

**Fonte:** Adaptado de Franke<sup>18</sup>.

Quando se expõe o OMS a gases redutores (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>S), a reação de oxiredução entre o gás e a superfície do OMS consome os íons O<sup>-</sup> adsorvidos e, portanto, libera elétrons para o material, o que diminui sua resistividade elétrica. Para ilustrar, considere o exemplo do composto ZnO quando exposto ao gás CO. Esse material é um semicondutor intrínseco tipo n, com *energia de banda* de 3,37 eV. Quando o ZnO é exposto à presença de oxigênio em uma temperatura entre 150 °C a 400 °C, os espécies de oxigênio predominante adsorvidos em sua superfície são O<sup>-</sup>. Após atingir o equilíbrio, se esse material for exposto, por exemplo, ao monóxido de carbono, o gás deve interagir com as espécies adsorvidas segundo a reação CO + O<sup>-</sup> formando o CO<sub>2</sub>. Assim, os elétrons antes ligados ao íon O<sup>-</sup> retornam para a banda de condução diminuindo a resistência elétrica do material. O mecanismo descrito na Figura 2 mostra que a barreira de potencial entre os grãos carregados superficialmente (barreira Schottky) devido à um elétron livre é tanto maior quanto maior o número de cargas negativas adsorvidas na superfície <sup>3,7,17,18</sup>.

Figura 2 - Modelos de banda e estrutural do mecanismo de condução de óxidos metálicos tipo-n exposto ao gás referência O<sub>2</sub> a) sem e b) com CO.



**Fonte:** Adaptado de Franke<sup>18</sup>.

Os semicondutores do tipo p apresentam o efeito contrário pois o mecanismo de funcionamento é regido pela camada de depleção contendo um excesso de buracos. Os buracos em semicondutores do tipo-p são os portadores de carga do material. Assim, ao ser exposto a moléculas de gás CO, através da reação de oxiredução do CO com as espécies O<sup>-</sup> adsorvidas na superfície dos grãos do material, elétrons serão injetados em seu interior. Este processo aumenta a resistência elétrica geral do material devido a recombinação de elétrons <sup>19–21</sup>. A Tabela 1 apresenta um

resumo das alterações macroscópicas da resistência elétrica de um sensor de gás baseado em semicondutores tipo n e p.

Classificação	Gás redutor	Gás oxidante
Tipo-n	resistência diminui	resistência aumenta
Тіро-р	resistência aumenta	resistência diminui

 Tabela 1 - Mudança na resistência devido a exposição a gases oxidantes ou redutores.

Fonte: Adaptado de Dey<sup>3</sup>.

A Figura 3 ilustra o efeito na resistência do material quando exposto a gases redutores ou oxidantes, onde a Figura 3*a* apresenta a evolução da concentração (C) do gás em função do tempo, a Figura *3b* correspondem ao aumento e a diminuição da resistência elétrica (R) em relação a linha de base, respectivamente. A linha de base é formada quando o sensor é exposto ao gás referência. Os gases comumente utilizados como referência são, O<sub>2</sub> puro ou ar sintético, composto de uma mistura de 20% de O<sub>2</sub> e 80% de N<sub>2</sub>.

Figura 3 - Curva de resposta dinâmica típica de um sensor resistivo a base de semicondutores de óxidos metálicos tipo-n quando expostos a gases oxidantes ou redutores.



Fonte: Adaptado de Gurlo<sup>17</sup>.

As principais informações que podem ser obtidas a partir de curvas de

resistência elétrica por concentração do gás analito, são:

- a) Sensibilidade;
  - É definida como a menor concentração de volume detectável do gás analito.
  - É comumente calculada através da expressão:

$$S = R_{gas}/R_{ar}$$

onde *S* é a sensibilidade,  $R_{gas}$  e  $R_{ar}$  são a resistência elétrica na presença do gás analito e na presença do gás de referência, respectivamente <sup>22</sup>.

b) Tempos de resposta e recuperação;

 Tempo de resposta é definido como sendo o tempo necessário para que a resistência do sensor atinja 90% da resistência máxima para uma determinada concentração do gás de interesse.

$$t_{resposta} = t_{90\%(R_{gás} - R_{ar})} - t_{R_{ar}}$$

 Tempo de recuperação é definido como sendo o tempo necessário para que o sensor retorne ao valor inicial após a interrupção do gás analito.

$$t_{recupera,\tilde{a}o} = t_{10\%(R_{g\acute{a}s} - R_{ar})} - t_{R_{g\acute{a}s}}$$

onde t é o tempo <sup>22</sup>.

#### 2.2. Composto de óxido de zinco

O óxido de zinco é encontrado na natureza como mineral de zincita. Este óxido pode apresentar três estruturas cristalinas distintas: blenda, *rock-salt* e wurtzita <sup>23</sup>. A estrutura do cristal de ZnO mais estável termodinamicamente em condições ambiente é a hexagonal compacta conhecida como wurtzita. A estrutura wurtzita é descrita como um número de planos alternados compostos por íons  $Zn^{2+}$  e O<sup>2-</sup> ocupando posições tetraédricas de ligação e empilhados alternativamente ao longo do eixo c, com parâmetros de rede cristalina a = 0,325nm e c = 0,521nm, cuja densidade é de 5,605g/cm<sup>3</sup> <sup>24</sup>. A estrutura wurtzita do ZnO pode ser observada na Figura 4. O ZnO possui ainda a presença de superfícies polares, tais como a (0001)

 $Zn_{2p}$  e a (000  $\overline{1}$ ) O<sub>2</sub>. Essas superfícies polares ocorrem por causa da interpolação de cargas opostas dos íons Zn<sup>2+</sup> e O<sup>2-</sup> da estrutura wurtzita. A interação das cargas polares na superfície resulta em um momento dipolar normal e uma polarização espontânea ao longo do eixo c. Essa possível movimentação de cargas no cristal, lhe confere o efeito piezoelétrico, onde uma deformação ou tensão mecânica pode ser convertida em tensão elétrica ou vice-versa <sup>15,25</sup>.





Fonte: Domínio público <sup>26</sup>.

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo-n devido aos defeitos intrínsecos, vacâncias intersticiais de zinco e oxigênio, sendo essa última mais abundante devido à sua menor energia de formação. O ZnO possui um gap de banda direta de 3,37 eV e boas propriedades ópticas, elétricas, catalíticas e piezoeléctricas. Devido a estas propriedades, o ZnO é utilizado em uma gama de aplicações como em lasers, dispositivos eletrônicos, sensores, microssensores, monitores de cristal líquido e LED, células solares, em processos fotocatalíticos entre outros. Uma das vantagens da utilização do semicondutor de ZnO é a variedade de rotas para a obtenção do ZnO na fase wurtzita e o relativo baixo custo econômico para obtê-lo. Algumas das rotas utilizadas são o processo sol gel, o método dos precursores poliméricos, hidrotermal, deposição por magnetron sputtering, entre outros. Desta forma, o ZnO tem sido considerado uma alternativa em potencial para a diminuição dos custos de produção de dispositivos eletrônicos. Neste trabalho será utilizado o semicondutor ZnO na estrutura wurtzita devido as propriedades apresentadas por esta fase e facilidade de preparação <sup>15,21,27–30</sup>.

#### 2.3. Métodos de deposição de filmes por RF- Magnetron Sputtering

A técnica de síntese do composto ZnO na forma de filmes utilizada na realização deste trabalho foi a RF - Magnetron Sputtering. A técnica de sputtering consiste na retirada de átomos de um alvo metálico ou cerâmico, por meio de bombardeamento de íons de argônio (Ar), seguido da deposição deste material sobre um determinado substrato. Os átomos de Ar são ionizados ao colidirem com elétrons altamente energéticos gerados pela alta tensão entre o cátodo e o ânodo. Um importante avanço tecnológico aplicado à técnica de sputtering foi o magnetron sputtering, que consiste em colocar um sistema de imãs na parte de trás do alvo ou cátodo. O campo magnético aplicado é basicamente concentrado na vizinhança do alvo e produz uma força sobre os elétrons que os mantém em trajetórias helicoidais próximas ao alvo por períodos relativamente longos, aumentando assim a velocidade de ionização dos átomos de gás nobres. A aplicação do campo magnético diminui o aquecimento do substrato devido aos elétrons, pois o fluxo para o ânodo é muito menor e aumenta a ionização do gás, devido à concentração dos elétrons na superfície do alvo. Dessa forma, mais material é extraído do alvo e a velocidade de crescimento do filme no substrato é aumentada. Esta técnica possibilita um controle fino da microestrutura do material devido à facilidade com que os parâmetros de deposição podem ser alterados. Parâmetros como por exemplo, pressão da câmara durante a deposição, a potência da radio frequência, a atmosfera na câmara durante a deposição, espessura do filme e a temperatura do substrato, são importantes uma vez que afetam de forma significativa as características dos filmes como, a estrutura cristalina, a morfologia e as propriedades elétricas e ópticas do material <sup>31–34</sup>. Estes parâmetros foram extensivamente estudados pelo grupo, do qual rederam teses, dissertações e artigos, como o publicado por Colmenares e colaboradores<sup>35</sup>, em que investigaram o efeito da potência de deposição na morfologia e sua influência nas propriedades sensoras dos filmes de ZnO ao gás ozônio. Podemos ainda citar como importante característica deste método a boa adesão do filme ao substrato <sup>14,36,37</sup>. A Figura 5 ilustra o processo de deposição por RF-magnetron sputtering.



Figura 5- Diagrama esquemático do processo de deposição por RF magntron sputtering.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 2.4. Processo de modificação da morfologia via ataque químico

Diferentes estudos têm mostrado que ataques químicos podem ser empregados como uma ferramenta interessante na formação de poros e na diminuição do tamanho dos grãos em óxidos metálicos nanoestruturados, consequentemente, aumentando a área superficial <sup>38,39</sup>. Yan e colaboradores <sup>38</sup>, realizaram estudos sobre o aumento da porosidade através de ataques químicos em filmes finos de ZnO:Al para aplicação em células solares. Utilizando ácido clorídrico diluído em água deionizada em uma concentração de volume de 0,5%, observaram uma modificação na porosidade de acordo com a variação do tempo de imersão no ácido. Lai e colaboradores <sup>40</sup> relataram resultados similares para filmes de ZnO:Ga, aplicado também como contatos frontais de células solares, utilizando a mesma metodologia.

Owen e colaboradores <sup>41</sup>, realizaram um procedimento em dois passos utilizando ácido fluorídrico diluído (HF1%) e clorídricos (HCI 0,5%). O ataque foi realizado em filmes de ZnO:Al depositados via *RF-Magnetron Sputtering* a partir de alvo metálico igualmente aplicado em células solares. Os autores concluíram que o método empregado tornou a formação de poros mais homogêneos. Utilizando a mesma metodologia, Bunte e colaboradores <sup>42</sup>, relataram resultados semelhantes para filmes de ZnO:Al depositados através de alvos cerâmicos.

Owen e colaboradores<sup>41</sup> realizaram um procedimento em dois passos, que

consiste na utilização de duas soluções acidas diferentes. Após a imersão em solução contendo ácido fluorídrico (HF1%) a amostra foi imersa em ácido clorídricos (HCl 0,5%). O ataque foi realizado em filmes de ZnO:Al depositados via *RF-Magnetron Sputtering* a partir de alvo metálico igualmente aplicado em células solares. Os autores concluíram, que o método empregado tornou a formação de poros mais homogêneo. Zhu e colaboradores <sup>43</sup>, também investigaram a formação de poros a partir do ataque em duas etapas em filmes de ZnO:Al preparados por *sputtering* com altas taxas de deposição (90nm/min). Os autores concluíram que o ataque em duas etapas revela a possibilidade de ajustar as estruturas da superfície dos filmes, ou seja, profundidade e largura das crateras formada pelo ataque.

Para entender o que ocorre com o material no processo de ataque químico, Shang e colaboradores <sup>44</sup>, realizaram um estudo detalhado da microestrutura de filmes porosos de ZnO depositados por *sputtering* e atacados quimicamente. Os filmes finos foram depositados a uma taxa de 8nm/min utilizando um alvo cerâmico de ZnO, a 8cm de distância do substrato, operando a potência 50 W com o argônio usado como gás de deposição. O ataque químico foi realizado utilizando uma solução aquosa de baixa concentração de HCI (2,75.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>). Com as caracterizações antes e após o processo, os autores concluíram que os filmes depositados são constituídos de uma camada densa, responsável por 1/3 do filme, cercada por uma microestrutura porosa. Os filmes atacados mostraram uma microestrutura semelhante à do filme fino depositado, com uma camada porosa empilhada na camada densa. Porém a espessura da camada porosa diminui com a duração do ataque e a espessura da camada densa permanece quase constante.

De maneira geral, foi observada uma diminuição significativa da espessura total do filme fino e o aumento do espaço entre grãos em toda a camada porosa com o aumento da duração de ataque por HCI. O eixo *c* teve menor taxa de ataque nos limites dos grãos, o que gerou um aumento da porosidade da camada porosa, conforme ilustrado na Figura 6.





Fonte: Adaptada de Shang<sup>45</sup>.

Em resumo, todos os trabalhos apresentados utilizaram o ataque químico com a finalidade de promover um aumento de poros e uma diminuição do tamanho dos grãos em filmes espessos e finos para aplicação como eletrodos frontais de células solares <sup>44</sup>. De acordo com a revisão bibliográfica do presente trabalho, até o momento, não encontramos na literatura trabalhos que investigaram o efeito do ataque químico superficial nas propriedades sensoras do óxido de zinco.

## 2.5. Objetivos do presente trabalho de pesquisa

Baseado nesta revisão bibliográfica, este projeto de pesquisa de Mestrado tem como objetivo principal investigar a influência do grau de porosidade e da variação do tamanho de grão, gerados via ataque químico, nas propriedades sensoras de filmes finos de ZnO ao gás ozônio. Além disso, o projeto apresenta os seguintes objetivos específicos:

- Síntetise de filmes de ZnO através da técnica de RF-magnetron sputtering;
- Caracterização estrutural cristalina e morfológica (em especial a superfície após o ataque químico);
- Texturização via ataques ácidos com solução de HCI;
- Determinar a influência do ataque químico nas propriedades sensoras em relação ao gás ozônio.

# 3. MATERIAIS E MÉTODOS

Nesta seção são apresentados os materiais e os procedimentos realizados no desenvolvimento da pesquisa, seguido das técnicas utilizadas na caracterização das amostras conforme ilustrado de forma esquemática na Figura 7.





Fonte: Dados do autor

## 3.1. Preparação dos substratos

O *layout* típico de um sensor de gás baseado em um óxido semicondutor pode ser observado na Figura 8. O *design* é constituído de um substrato isolante podendo ser vidro, alumina ou silício recoberto com SiO<sub>2</sub>, sobre o qual um circuito aberto interdigitado de um material condutor é depositado, podendo ser ouro ou platina. Sobre o circuito interdigitado, é feita a deposição do material sensor, fechando as conexões elétricas do circuito interdigitado. Na parte inferior, normalmente é depositado um circuito que funciona como uma resistência elétrica (aquecedor) para fornecer calor ao material sensor, caso ele necessite de uma temperatura de operação superior a ambiente. A deposição do material sensor pode ser realizada através de

diferentes técnicas, como por exemplo, *RF-magnetron Sputtering*, *drop-casting*, *sping-coating*, entre outras <sup>2</sup>.



Fonte: Adaptado de Arshak<sup>46</sup>.

Os substratos utilizados neste trabalho, de Si/SiO<sub>2</sub> (1µm de SiO<sub>2</sub>), Si/SiO<sub>2</sub> com interdigitado de platina e substrato de vidro, foram preparados de acordo com suas finalidades. Os interdigitados de platina foram fabricados no Laboratório de Microfabricação (LMF) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM) em Campinas-SP, pelo processo de *sputtering* e fotolitografia. Cada interdigitado possui uma espessura de 100 nm e um espaçamento de 30 µm entre os eletrodos. Todos os substratos utilizados passaram pelo processo de limpeza RCA com o objetivo de eliminar possíveis impurezas, materiais orgânicos e aumentar a aderência ao material <sup>47</sup>.

## 3.2. Deposição dos filmes finos

Os filmes presentes neste projeto foram depositados via *RF-Magnetron Sputtering*. O aparato experimental utilizado foi construído pelo grupo NaCA e esta ilustrado na Figura 9. A deposição foi realizada a partir de um alvo de 3 polegadas de zinco metálico sobre substratos de vidro e de Si/SiO<sub>2</sub> com ou sem interdigitado de platina, operando a uma rádio frequência de 13,5 MHz e a uma pressão de base de 10<sup>-6</sup> mbar. Em todas as deposições, a câmara de vácuo chegou à pressão de trabalho, 2,5x10<sup>-2</sup> mbar após a injeção de argônio. Filmes de diferentes espessuras foram obtidos variando o tempo de deposição e mantendo fixo os demais parâmetros como, potência de trabalho e distância do substrato fixos em 60 W e 6,5 cm,

respectivamente. Logo após a deposição do filme de zinco metálico, foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera ambiente em diferentes tempos e temperaturas para a obtenção de filmes finos de óxido de zinco monofásicos. A espessura dos filmes foi determinada em um perfilômetro *Taylor-Hobson Talystep*.

**Figura 9** - Sistema de deposição contendo câmara de vácuo (n° 1); controlador de fluxo de gás (n°2); bomba de vacuo turbo molecular (n°3); bomba de apoio (n°4); sistema de refrigeração (n°5); controlador de temperatura (n° 6); controlador do *shutter* (n° 7); câmara (n° 8); electrómetro (n° 9) controlador de potência.



Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 3.3. Texturização via taque em solução ácida

Para investigar a influência do ataque ácido nas propriedades estruturais, morfológicas e sensoras dos filmes de ZnO, amostras depositadas em substratos de vidro e de Si/SiO<sub>2</sub> com ou sem interdigitado de platina e tratadas termicamente, foram inseridas em solução de HCI (37%) diluído em água milli-Q em uma concentração de 2,75.10<sup>-3</sup>mol.I<sup>-1</sup>. O ataque ocorreu em um tubo *falcon* de 15ml, monitorando o tempo de imersão da amostra em solução. O ataque ácido foi realizado com diferentes tempos de imersão. Após o ataque a amostra foi enxaguada com água milli-Q e sonicada por 10 minutos sendo novamente enxaguada.

#### 3.4. Caracterização dos filmes obtidos

Esta seção trata dos procedimentos experimentais relacionados de todas as técnicas de caracterização empregadas neste trabalho.

#### 3.4.1. Difração de raios X

A estrutura cristalina dos filmes de ZnO obtidos a partir do procedimento descrito no item 3.2 foi analisada através da difração de raios X em um difratômetro Rigaku-Ultima IV do Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo (IFSC-USP) Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de  $0,02^{\circ}$ .s<sup>-1</sup>, de 20° a 80° e tubo de cobre ( $\lambda_{CuK\alpha 1} = 1,5418$  Å). Os padrões de difração obtidos foram analisados comparando com os padrões encontrados na base de dados cristalográficos ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*). O refinamento Rietveld foi realizado para a determinação dos parâmetros de rede e tamanho de cristalito <sup>48</sup>.

#### 3.4.2. Espectroscopia Raman

Medidas de espectroscopia Raman foram realizadas nas dependências do grupo de pesquisa NaCA, no intuito de complementar a caracterização estrutural feita por DRX. Os espectros Raman de filmes foram obtidos em um microscópio WITec (Ulm, Germany) equipado com objetivas Nikon (20x). As amostras foram excitadas a partir de um laser contínuo Ion Ne 514 nm. O sinal foi coletado por uma CCD resfriada por um módulo Peltier e resolução de 0,5 cm<sup>-1</sup>. O espectro foi adquirido em temperatura ambiente, utilizando uma grade de difração de 1800 linhas por milímetro

com 30 acumulações em 10s de integração. Para remover o *background* e os picos referentes aos raios cósmicos do espectro, foi utilizado o programa WITec *Project*. Os dados obtidos foram tratados no software PeakFit.

## 3.4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Para analisar as modificações morfológicas devido a alteração da espessura e do ataque ácido, foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura. As imagens de MEV, foram obtidas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos (DQ-UFSCar), utilizando um microscópio eletrônico de varredura (Zeiss DSM 960 model). Para a realização das imagens, filmes de ZnO com diferentes espessuras e/ou tempos de ataque, depositados em substratos de Si/SiO<sub>2</sub>, foram colados em porta-amostras (*stub*) com uma fita adesiva de carbono, em seguida foi realizado um contato elétrico através da aplicação de uma tinta prata condutora em uma das extremidades do substrato. A tensão de aceleração utilizada foi de 5 kV com magnificação de 50 K e 100 K vezes. Para analisar e processar as imagens foi utilizado o programa *Image J*.

## 3.4.4. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X

As medidas de XPS foram realizadas com a finalidade de investigar a influência do ataque ácido na composição química e o estado de oxidação dos elementos presentes na superfície dos filmes de ZnO. Para isso, filmes depositados em substratos de Si/SiO<sub>2</sub> e com diferentes tempos de ataque, foram analisados utilizando um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+ com fonte de raios-X monocromática Al-Kα (1486,7 eV, com potência de 280 W e modo de energia constante de 50 eV) do grupo NaCA. Os espectros de XPS foram ajustados utilizando o método de subtração de fundo de Shirley, curvas mistas gaussianas-lorentzianas e uma rotina de mínimos quadrados através do *software* CASA. Os valores obtidos de energia de ligação foram corrigidos assumindo 284,8 eV para o carbono adventício.

## 3.4.5. Propriedades sensoras com detecção de gás ozônio

As medidas de detecção de gás foram realizadas para investigar a influência da espessura e do ataque ácido nas propriedades sensoras dos filmes de óxido de zinco. O aparato utilizado pertence ao grupo de pesquisa NaCA e consiste em uma câmara que permite o controle da temperatura da amostra bem como a variação da concentração de diferentes tipos de gases. O aparato experimental utilizado para as medidas de detecção de gás foi construído pelo grupo NaCa. A Figura 10 demonstra em detalhes cada item do aparato.

Figura 10 - Sistema de medidas de detecção de gases contendo (a) computador portátil (n° 1); controlador de temperatura (n° 2); detector de gás comercial (n° 3); câmara (n° 4); electrómetro (n° 5); fonte de tensão (n° 6). Em (b) gerador de gás O<sub>3</sub> (n° 7) controlador de fluxo de gás (n° 8). Em (c) visão do interior da câmara (n° 4).



Fonte: Adaptado de Lavinscky 49.

A sensibilidade das amostras foi avaliada em relação ao gás ozônio (gás analito) em diferentes concentrações. A obtenção da linha de base foi realizada com ar sintético (gás de referência constituído de 20% oxigênio e 80% nitrogênio) em um fluxo constante de 100 ml.min<sup>-1</sup> injetado logo acima da superfície do sensor por uma entrada de gás. Para a realização das medidas elétricas, as amostras analisadas foram depositadas diretamente sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com interdigitado de platina, em diferentes espessuras e/ou posteriormente atacadas quimicamente com diferentes tempos de ataque. Durante a realização das medidas, as amostras foram

mantidas a 300°C por uma placa aquecedora e foi aplicado a tensão de 1V no extremo dos eletrodos, usando duas agulhas de tungstênio revestido a ouro enquanto a resistência elétrica do filme foi medida usando um eletrômetro Keithley. O estudo do comportamento de detecção de gás foi realizado medindo as alterações na resistência do filme na presença de ozônio em concentrações variando de 60, 120, 190, 250 e 300 ppb em tempos de 3 minutos de exposição (on) e 3 minutos sem exposição (off). O ozônio utilizado foi produzido com uma lâmpada de ultravioleta localizada ao longo do trajeto do ar sintético (gás de referência) dentro de um tubo de quartzo no interior de uma câmara fechada, sendo possível gerar concentrações de ozônio entre 50 a 890 ppb por meio da oxidação do oxigênio contido no ar sintético. Antes de realizar as medidas de detecção do gás, a concentração de O<sub>3</sub> foi calibrada através de um sensor comercial ATI F123513-00-1388 localizado entre a lâmpada de UV e a câmara contendo a amostra.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção são apresentados e discutidos os resultados referentes à caracterização dos filmes finos de óxido de zinco antes e após o ataque químico.

#### 4.1. Caracterização estrutural

A Figura 11 apresenta os difratogramas de raios X dos filmes de Zn metálico obtidos através do método de RF-magnetron sputtering e dos filmes de ZnO obtidos a partir do processo de tratamento térmico em atmosfera ambiente dos filmes de Zn metálico pós tratamento térmico. As amostras, depositas em vidro, foram tratadas em condições iguais de taxa de aquecimento (2,5 °C por min), atmosfera de ar e tempo de patamar (1 hora). No entanto, as temperaturas de tratamento térmico, foi variada no intuito de encontrar a menor temperatura necessária para obtenção da fase ZnO hexagonal (P6<sub>3</sub>/mc, wurtzita). O primeiro difratograma corresponde ao filme de Zn como preparado apresentando, de acordo com a ficha JCPDS: #00-004-0831, a fase Zn metálica de estrutura hexagonal compacta pertencente ao grupo espacial P6<sub>3</sub>/mmc. Analisando comparativamente, os picos de maior intensidade, observa-se o surgimento, em 400°C, de picos referentes ao óxido de zinco em meio a fase metálica. Estes resultados indicam uma oxidação parcial do filme metálico nesta temperatura. Para tratamentos a partir de 500°C, como mostra a figura, foi possível obter a fase ZnO pertencente ao grupo espacial P63/mc, de acordo com a ficha JCPDS: 36-1451. Desta forma, dentre as temperaturas investigadas, a de 500°C mostrou ser a menor temperatura necessária para obter filmes de ZnO cristalino sem a presença de fases secundárias. É importante ressaltar que este tratamento se torna importante para a estabilidade térmica do sensor uma vez que sensores de ZnO estão sujeitos a medidas em uma temperatura em torno de 300°C e tempos prolongados de operação. Caso ocorram alterações estruturais significativas durante o processo de medida da resposta do sensor, isso pode comprometer a interpretação dos resultados de detecção de gases.



Figura 11 - Difratograma de raios X filmes de zinco metálico oxidados em diferentes temperatura.

Para detalhar de forma quantitativa a evolução estrutural dos filmes de ZnO em função da temperatura apresentados na Figura 11, foi realizado o refinamento Rietveld. Os principais resultados do refinamento estão agrupados na Tabela 2. Os resultados detalham a evolução estrutural em função da temperatura de filmes tratados em 500, 600 e 700°C. Como pode ser observado, a principal alteração ocorreu no tamanho de cristalito devido a difusão de átomos durante o tratamento em temperaturas mais elevadas. Este aumento do tamanho de cristalito leva a um aumento no tamanho médio dos grãos, podendo causar uma degradação das propriedades sensoras devido a diminuição da área superficial do material.

Temperatura (°C)	a (Å)	c (Å)	Tamanho de	Resi	duo
			cristalito (nm)	(wR)	GOF
500	3.25015	5.20765	41	22,003	1,26
600	3.25116	5.20705	49	21,017	1,27
700	3.25219	5.20645	57	23,365	1,30

**Tabela 2** - Resultados do refinamento de Rietveld dos difratogramas apresentados na Figura11.

Como técnica de caracterização estrutural complementar, medidas do espectro Raman foi obtido para esses filmes com o objetivo de se avaliar a estrutura de medio alcance de filmes de ZnO. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente em amostras depositadas em vidro. A Figura 12 mostra o espectro Raman da amostra de ZnO tratada em 700°C. Segundo Russo e colaboradores <sup>50</sup>, os espectros Raman da fase wurtzita do ZnO exibem seis picos de primeira ordem relacionados aos modos de fônons ópticos A<sub>1</sub>, E<sub>1</sub> e E<sub>2</sub>. Os dois picos mais intensos presentes nos espectros de ZnO estão localizados próximos a 99 e 438 cm<sup>-1</sup> tem origem em dois modos degenerados dos fônons E<sub>2</sub> (E<sub>2</sub><sup>low</sup> e E<sub>2</sub><sup>high</sup>) das vibrações das sub-redes Zn e O. Entretanto, não é possível observar o pico centrado em 99 cm<sup>-1</sup> em nossas medidas pois não está dentro do nosso intervalo de medida (250 a 1250 cm<sup>-</sup> <sup>1</sup>) do equipamento. A combinação de multifonons desses dois modos (E<sub>2</sub><sup>high</sup>-E<sub>2</sub><sup>low</sup>) gera um pequeno pico próximo a 330 cm<sup>-1</sup> do espectro Raman. Os fônons ópticos A<sub>1</sub> e E<sub>1</sub> também são ativos por infravermelho. Assim, eles se dividem em componentes transversais e longitudinais, o que resulta em quatro picos no espectro, são eles; A1 (TO) ~ 380 cm<sup>-1</sup>, A<sub>1</sub> (LO) ~ 574 cm<sup>-1</sup>, E<sub>1</sub> (TO) ~ 407 cm<sup>-1</sup> e E<sub>1</sub> (LO) ~ 583 cm<sup>-1</sup> <sup>50-52</sup>. Os picos observados na amostra tratada a 700°C apresentada na Figura 12 em 391, 424, 437, 574 e 581 cm<sup>-1</sup> foram atribuídos a A<sub>1</sub>(TO), E<sub>1</sub>(TO), E<sub>2</sub><sup>high</sup>, A<sub>1</sub>(LO) e E<sub>1</sub>(LO), respectivamente. Os picos observados em 523 e 660 cm-1 estão relacionados aos modos de segunda ordem, frequentemente associados à defeitos pontuais nos sítios de Zn e O <sup>53</sup>. Estes resultados corroboram com os difratogramas de raios X desta amostrado mostrando que filmes finos monofásicos de ZnO podem ser obtidos por deposição via RF-magnetron sputtering seguido de tratamento térmico ex-situ em atmosfera de ar.



Figura 12 - Espectro Raman do filme de ZnO tratado termicamente em 700°C.

É possível encontrar na literatura pequenas diferenças no comprimento de onda atribuído aos picos observados no espectro Raman para amostras de ZnO. Segundo Phan e colaboradores <sup>52</sup>, o espectro Raman do ZnO pode sofrer pequenos deslocamentos devido à diferentes morfologias que o óxido de zinco pode assumir, Tabela 3.

Modos Raman (cm <sup>-1</sup> )						
Modos	Autor	Phan <i>et al</i> <sup>52</sup> nanobastões	Chen et al 27 nanofolhas			
$E_2^{high} - E_2^{low}$	330	332	332			
$A_1(TO)$	391	380	380			
$E_1(TO)$	424	410	413			
$E_2^{high}$	437	437	438			
TO + TA(M)	523		538			
$A_1(LO)$	574					
$E_1(LO)$	581	582	583			
$E_2^{low} - B_1^{high}$	660	660	664			

 Tabela 3 - Modos Raman e suas atribuições segundo diferentes autores.

Fonte: Referências citadas

Para melhor compreender a evolução estrutural em função da temperatura, o espectro Raman foi obtido a temperatura ambiente em amostras depositadas sobre vidro e tratadas a 500, 600 e 700°C por 1 hora. A Figura 13 mostra que para maiores temperaturas de tratamento há um aumento da banda centrada em 574 cm<sup>-1</sup> referente ao modo A<sub>1</sub> (LO). Podemos observar o aumento na intensidade relativa da banda em 574 cm<sup>-1</sup> de forma qualitativa na Tabela 4. A Tabela mencionada apresenta os resultados do ajuste matematico dos dados experimentais enfatizando a evolução relativa entre as bandas centradas em 437 e 574 cm<sup>-1</sup>. A partir destes dados podemos notar que a diferença entre as intensidades diminui para maiores temperaturas. Uma vez que esta banda está relacionada à vibração longitudinal dos átomos de oxigênio, ela deve ser suscetível à presença de defeitos relacionados ao oxigênio <sup>53</sup>. Desta forma, os dados sugerem uma melhora na cristalinidade do material corroborando com os dados de DRX que indicam um aumento no tamanho dos cristalitos para maiores temperaturas.



Figura 13 - Espectros Raman de filmes de ZnO tratados a 500, 600 e 700°C.

Fonte: Dados do autor.

Modos Raman					
Temperatura (°C)	$I_{E_2^{High}}$	$I_{A_1(LO)}$	$\left[I_{A_1(LO)}/I_{E_2^{High}}\right] * 100\%$		
500	1142.37	125.93	11		
600	702.45	66.32	9,4		
700	18322.34	3044.14	2,7		

**Tabela 4** – Evolução do modo Raman A<sub>1</sub> (LO) em função da temperatura.

Como citado anteriormente, a temperatura de tratamento de 500°C favoreceu a oxidação do zinco metálico com tamanhos de cristalito menores quando comparados com temperaturas mais elevadas. Com objetivo de encontrar as melhores condições de tempo de patamar para o tratamento, a próxima etapa do estudo buscou analisar a evolução estrutural em função do tempo de tratamento térmico dos filmes tratados a 500°C. A Figura 14a mostra que maiores tempos de tratamento térmico tendem a promover uma maior orientação preferencial. Podemos observar uma maior definição e aumento da intensidade do pico centrado em 36° no difratogramas da Figura 14a. Os resultados do refinamento Rietveld apresentados na Tabela 5 evidenciam a evolução estrutural em função do tempo. É possível observar que alterações significativas ocorrem no tamanho de cristalito para tempos de tratamento mais prolongados. Outro parâmetro que demonstra a tendência de uma orientação preferencial é o aumento do resíduo (wR) referente ao ajuste. Qando a orientação preferencial não é levada em consideração o wR pode aumentar consideravelmente. Afigura 14b exibe um aumento na intensidade relativa da banda em 574 cm<sup>-1</sup> para maiores tempos de tratamento devido a melhora na cristalinidade, como mencionado anteriormente. Em função dos resultados obtidos é possível concluir que a condição de tratamento que se mostrou mais promissora para este trabalho, foi o tratamento em 500°C por 1 hora a uma taxa de aquecimento de 2,5 °C por minuto. Desta forma, todas as amostras utilizadas nas demais caracterizações foram preparadas termicamente nestas condições.

**Figura 14 -** (a) Difratograma de raios X e (b) espectro de espalhamento Raman de filmes de ZnO tratados a 500°C em diferentes tempos de patamar.



**Tabela 5** - Resultados do refinamento Rietveld dos difratogramas apresentados na Figura14a

Tempo (h)	a (Å)	c (Å)	Tamanho de	Resíduo	
	u (/ ()	0 (/ ()	cristalito (nm)	(wR)	GOF
1	3.25015	5.20765	41	22,003	1,26
2	3.25074	5.20811	42	22,189	1,30
4	3.25054	5.20746	46	19,981	1,24
6	3.25219	5.20645	56	31,439	1,30

Fonte: Dados do autor.

Após a investigação das melhores condições de tratamento térmico para obtenção de filmes de óxido de zinco, foram realizados ataques químicos em amostras de filmes de ZnO. As amostras foram atacadas variando os tempos de ataque em t= 0, 10 e 30 min, com o objetivo de analisar a ação do ataque nas propriedades estruturais dos filmes de óxido de zinco. Na Figura 15*a* são apresentados os resultados de difração de raios X e espectroscopia Raman em filmes atacados com HCI. Como é possível observar, comparativamente não se observa alterações significativas nos picos de difração em relação aos dados apresentados na Figura 14*a* 

ou dos picos do espectro Raman da Figura 14b.



**Figura 15** - (a) Difratograma de raios X e (b) espectros de espalhamento Raman de filmes de ZnO em diferentes tempo de ataque ácido.

Fonte: Dados do autor.

A análise quantitativa dos dados de DRX da Figura 15*a* apresentados na Tabela 6 corroboram para a interpretação de que o ataque não altera de forma significativa a estrutura do material visto que não há uma evolução estrutural considerável em função do tempo de imersão da amostra na solução de ácido clorídrico.

**Tabela 6** – Resultad os do refinamento Rietveld dos difratogramas apresentados na Figura 15*a*.

Tempo de	a (Å)	c (Å)	d (nm)	Posição (20)	Tamanho de	Resíduo	
ataque (min)					cristalito (nm)	(wR)	GOF
00	3.25015	5.20765	2,4762	36,2315	41	22,003	1,26
10	3.2509	5.20857	2,4767	36,2339	41	21,196	1,40
30	3.24959	5.20679	2,4757	36,2309	41	21,692	1,24

Fonte: Referências citadas

# 4.2. Caracterização morfológica das amostras antes e após ataque químico em solução ácida

Na Figura 17a são apresentadas as images de MEV da superfície dos filmes de ZnO tratadas termicamente em atmosfera de ar. As amostras foram depositadas em substratos de Si/SiO<sub>2</sub> com diferentes tempos de deposição. Podemos observar que para menores tempos de deposição, foram obtidos filmes com menores tamanhos médios de grãos (amostra de ~140 nm de espessura). Por outro lado, o aumento no tempo de deposição proporcionou um aumento na quantidade de material depositado possibilitando o crescimento das partículas e consequentemente da espessura e da porosidade do filme (amostra com ~1570 nm de espessura)<sup>33</sup>. Este aumento no tamanho médio dos grãos levou ao aumento de porosidade devido ao volume ocupado por grãos maiores. Sabe-se que um aumento do tamanho médio dos grãos pode levar à redução da sensibilidade e aumento dos tempos de resposta e recuperação devido a um decréscimo da razão área superficial/volume dos grãos. No entanto filmes mais espessos mostram ser mais porosos que os filmes menos espessos apresentando uma maior quantidade de áreas disponíveis no filme para reações de adsorção dos gases a serem detectados <sup>54</sup> em relação aos filmes menos espessos. Entretanto, com o aumento da espessura, aumenta a resistência do filme, dificultando o processo de condução elétrica entre a superfície e os eletrodos. Desta forma, os filmes de ZnO menos espessos (com menores tamanhos de partículas) e mais porosos tendem a ser os mais promissores na aplicação como material sensor.

Para analisar a influencia do ataque ácido na morfologia de filmes de ZnO, filmes mais espessos, como os apresentados na Figura 16*a* (~1570nm de espessura, ) foram utilizados. O procedimento foi realizado utilizando uma solução ácida de 10 ml contendo água milli–Q e 0,5% desse volume em HCI. Os tempos de imersão das amostras em solução variou entre 0, 10, 30 e 50 segundos. Os resultados obtidos através da técnica de miscroscopia eletrônica de varredura após a imersão em ácido são apresentados na Figura 16*b*. Os filmes cujas superfícies foram submetidas ao ataque químico exibem grãos de formato irregular e com tamanhos médios menores para maiores tempos de ataque químico. Isso indica que o ataque ocorre principalmente nos contornos de grão, e que, caso o ataque se prolongue por mais tempo, pode consumir toda a microestrutura superficial, uma vez que o ataque por 50 segundos consumiu aproximadamente 300 nm da espessura do filme. Estes

resultados sugerem que, se alterada as condições de ataque como tempo de imersão e a concentração do ácido, esta metodologia pode ser utilizada para aumentar a porosidade dos filmes menos espessos.





Fonte: Dados do autor.

Com a finalidade de testar se esta metodologia pode ser empregada em filmes com menores espessuras, filmes de aproximadamente 500 nm foram preparados diminuindo o tempo de deposição. Com a finalidade de otimizar o procedimento de ataque para ser utilizado em filmes menos espessos, testes foram realizados para encontrar a melhor relação entre o tempo de ataque e a concentração do ácido. Após estes testes, foi estabelecido o tempo de 1 minuto de imersão em solução de concentração de 2,75 mM de HCI. A Figura 17 apresenta a micrografia do filme de 500 nm como preparado e após ataque químico. Na Figura 17*a* possível observar partículas semiesféricas distribuídas de forma homogênea por toda a superfície do material. A Figura 17*c* apresenta a mesma superfície com um maior aumento detalhando o contato entre os grãos e o espaço entre eles. A Figura 17*b* mostra a superfície do filme após ataque químico. Pode-se observar que o procedimento de ataque químico utilizado foi menos agressivo que o procedimento anterior uma vez que não removeu o material como no caso anterior. A Figura 17*d* apresenta a mesma superfície da amostra atacada, com uma maior ampliação, no

qual podemos observar os detalhes da ação do ataque químico. Nota-se que apenas a camada porosa sofreu com a ação do ácido. Como resultado parte do material que compõe as partículas do filme foi consumido. A principal consequência é o surgimento de poros na microestrutura após o ataque. Desta forma, os resultados sugerem que este procedimento pode levar à mudanças significativas em filmes ainda finos mediante a variações nas condições de ataque.

Figura 17 - Imagens de MEV com suas respectivas ampliaçães antes (a) 50k X (c) 100k X e pós-ataque químico (b) 50K X e (d) 100k X.



Antes Fonte: Dados do autor.

Após

# 4.3. Caracterização composicional e estados de oxidação da superfície antes e após ataque químico

Com objetivo de investigar possíveis modificações na estrutura eletrônica do material causadas pelo ataque químico com HCl, medidas de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) foram realizadas. A Figura 18 apresenta o espectro *survey* de 0-1200 eV no intuito de determinar os principais elementos presentes na superfície. Como esperado, todas as amostras apresentam os picos do Zn, O e C adventício, bem como um pico não esperado, em torno de 74 eV (picos

indicados pelas setas na Figura 18, referente à presença de Al <sup>55,56</sup>. Até o presente momento não foi possível determinar a exata origem do alumínio presente na superfície do material. Por outro lado, a intensidade dos picos de Al apresenta uma tendência de aumento com o tempo de imersão da amostra em HCI, indicando estar relacionado com o ataque ácido ou com uma contaminação do alvo de zinco utilizado durante a deposição revelada após o ataque uma vez que o mesmo possui uma pureza de 99,98%.

**Figura 18** - Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X de amostras ZnO submetidas a diferentes tempos de ataque químico.



Fonte: Dados do autor.

O espectro de XPS em alta resolução do Zn apresentado na Figura 19 confirmam as energias dos dubletos Zn 2p<sub>3/2</sub> e Zn 2p<sub>1/2</sub> para todas as amostras. Estes picos estão centrados entorno de 1021 eV e 1044 eV separados por um intervalo de 23 eV e sem indicações de mudanças significativas em suas posições em função do ataque químico. Esses dados mostram que o Zn está no estado 2<sup>+</sup> em todas as amostras <sup>56,57</sup> e que o ataque em HCI não está alterando seu estado de oxidação.



Figura 19 - Espectros de alta resolução do Zn das amostras submetidas a diferentes tempos de ataque químico.

Algumas mudanças significativas foram observadas nos espectros XPS de alta resolução do O 1s em função do tempo de ataque. A Figura 20 apresenta o espectro de alta resolução da amostra como preparada e tratada termicamente sem ataque com HCI. A componente centrada em 530 eV e de menor energia (em preto) está relacionada com íons O<sup>2-</sup> ligados ao Zn<sup>2+</sup>. A componente em torno de 532 eV (em vermelho) pode estar relacionada com vacâncias de oxigênio ou ligações do oxigênio à espécies adsorvidas a superfície <sup>57–59</sup>. Analisando a componente em vermelho em função do tempo de ataque, percebe-se um ligeiro aumento na intensidade do pico, sugerindo um aumento de defeitos causados pelo ataque ácido.



Figura 20 - Espectros de alta resolução do O 1S de amostras submetidas a diferentes tempos de ataque químico.

# 4.4. Caracterização das propriedades sensoras antes e após o ataque químico

Como será realizado um ataque químico na superfície do material, é importante inicialmente verificar como a sensibilidade ao gás ozônio varia com a espessura do filme uma vez que o ataque químico tende a diminuir sua espessura. Para isso, foram preparadas amostras com a espessura de 20, 50, 80, 220 e 500 nm sobre substrato de Si/SiO<sub>2</sub> com interdigitado de platina. Na Figura 21 são apresentados os resultados obtidos ao expor as amostras em atmosfera contendo gás O<sub>3</sub> em concentrações variando de 60, 120, 190, 250 e 300 ppb. É possível observar que a resposta ( $R_{O_3}/R_{ar}$ ) para todas as espessuras analisadas são proporcionais a concentração do gás analito. Este parâmetro é de suma importância para uma possível aplicação, podendo a partir dela quantificar a concentrações, observa-se uma diminuição no tempo de resposta e recuperação, quando curvas antes mais suaves se tornam mais abruptas, conforme a espessura diminuí. Isso pode estar relacionado

com a diminuição do caminho realizado pelos portadores de carga devido a diminuição da espessura e tamanho de grão, conforme mostraram as micrografias apresentas na Figura 16. É importante ressaltar que curtos tempos de resposta e recuperação são desejáveis em aplicações que necessitem de uma rápida detecção de gases presentes no meio. Outra alteração significativa em função da espessura é intensidade da resposta ao gás  $(R_{O_3}/R_{ar})$ . Como podemos notar o sinal aumenta quando a espessura diminui, chegando ao máximo para a espessura de 80 nm. Como foi observado nas micrografias destes filmes, filmes mais espessos são porosos e com partículas maiores em comparação com filmes menos espessos. Quando a espessura diminui o tamanho dos grãos diminui aumentando a área superficial favorecendo valores mais elevados na resposta ao gás e tempos mais curtos de resposta e recuperação. No entanto para filmes com espessura menores que 80nm, o filme se torna mais compacto. Desta forma, mesmo possuindo menores tamanhos de partícula que os filmes mais espessos, filmes com uma espessura abaixo de 80 nm apresentam uma menor quantidade de áreas para adsorção de moléculas quando se tornam mais compactas. Isso poderia explicar o máximo de resposta apresentado para a amostra de 80 nm. Esta amostra apresenta uma melhor correlação entre a contribuição do tamanho de grão e da porosidade de maneira mais adequada que as demais espessuras.



Figura 21 - Cuva de sensibilidade em função do tempo de filmes com espessura de 20, 50, 80, 220 e 500 nm durante exposição de 60, 120, 190, 250 e 300 ppb de  $O_3$  a 300 °C.

Fonte: Dados do autor.

Para estudar a influência do ataque químico nas propriedades sensoras ao gás ozônio dos filmes de ZnO, amostras com espessuras iniciais de 80, 220 e 500 nm foram imersas em uma solução acida otimizada contendo HCI (37%) diluído em água milli-Q em uma concentração de 2,75.10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>. Os resultados da curva dinâmica de resposta à ozônio antes e após o ataque estão apresentados na Figura 22. É possível observar que o sinal de reposta para todas as espessuras aumentou consideravelmente em todas as amostras após ataque químico com um máximo de resposta (30) para amostra de 80 nm. Podemos que ocorreu uma diminuição no tempo de resposta e recuperação para todas as amostras pós ataque químico, podendo estar relacionado com aumento da área superficial. O decréscimo no tempo de resposta fica mais evidente na Figura 23 com a curva de tempo de resposta por concentração de O<sub>3</sub> para todas as espessuras antes e após o ataque químico.



**Figura 22** - Cuva de sensibilidade, de filmes de 80, 220 e 500 nm antes e após o ataque, em função do tempo durante exposição de 60, 120, 190, 250 e 300 ppb de  $O_3$  a 300°C.

Fonte: Dados do autor.



Figura 23 - Curva de tempo por concentração antes e depois do ataque químico.

Fonte: Dados do autor.

No entanto, podemos observar na Figura 24 que o maior aumento relativo a resposta inicial (4,7) ocorreu na amostra de 500 nm. Isso pode ser explicado devido a maior porosidade possibilitando que o ácido penetrasse mais profundamente na amostra, dissolvendo mais material apresentando assim um maior aumento da área superficial final em relação a área inicial. Para a amostra de 80 nm, a maior contribuição pode estar ocorrendo no aumento da porosidade. Isto sugere que a metodologia pode ser utilizada para melhorar as propriedades sensoras de filmes finos e espessos de ZnO assim como para outros materiais sensores.



Figura 24 - Curva de sensibilidade por espessura antes e depois do ataque químico.

Fonte: Dados do autor.

## 5. CONCLUSÕES E PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Nesta seção são apresentadas as principais conclusões acerca do trabalho e as propostas para uma futura continuação deste estudo.

#### 5.1. Conclusões finais

Este trabalho apresenta estudos sobre o efeito do ataque químico na detecção do gás ozônio de filmes finos de óxido de zinco depositados por RF- Magnetron sputtering. Para isso a morfologia do óxido de zinco com diferentes espessuras antes e após ataque químico foram estudadas com a finalidade de verificar se o ataque ácido é capaz de aumentar a área superficial de filmes de ZnO e como consequência, alterar sua capacidade de detecção do gás O3. Os resultados mostraram que o tempo de deposição utilizado para a deposição dos filmes de ZnO influenciam a morfologia final das amostras de ZnO bem como a resposta do sensor ao gás ozônio. Tempos mais curtos produzem estruturas compactas e organizadas, enquanto tempos mais longos produzem filmes com grande porosidade. A diferença de porosidade em filmes depositados por sputtering a partir de zinco metálico seguido de oxidação térmica reflete na resposta sensora do material. Enquanto a resposta da amostra com espessura de 20nm é limitada a 2,2 vezes a resistência inicial para 300 ppb de O<sub>3</sub>, o filme mais poroso (500nm) pode atingir respostas até 3,2. No entanto, a melhor resposta foi observada para o filme de 80 nm de espessura, mostrando um importante efeito na contribuição de ambos, tamanho dos grãos e porosidade dos filmes. Em relação ao ataque químico realizado através da imersão dos filmes em solução ácida, resultados de MEV mostraram que ocorreu um aumento da porosidade em função do ataque. Os dados de XPS corroboram para o aumento nos defeitos superficiais para maiores tempos de ataque, proporcionando um maior número de sítios ativos de adsorção do gás, podendo estar relacionado com a melhora observada nas medidas de detecção de gás após ataque químico. Após ataque, as medidas de detecção mostraram uma melhora significativa em relação as amostras não submetidas ao ataque para todas as espessuras analisadas com um máximo de resposta para amostra de 80 nm. Este melhor resultado para a mostra de 80 nm de espessura pode estar relacionado a uma melhor relação do tamanho de grão e o grau de porosidade para se obter uma maior área superficial após o ataque químico. Os resultados obtidos

na realização deste trabalho, ainda que preliminares, permitem concluir que esta metodologia pode ser utilizada para melhorar a sensibilidade e tempos de resposta de filmes finos e espessos de ZnO sem alterar sua estrutura e estado composicional, podendo também ser utilizada em outros compostos óxidos semicondutores óxidos aplicados como sensores resistivos.

## 5.2. Proposta para trabalhos futuros

Após a realização deste estudo, acreditamos que existem alguns pontos que merecem ser investigados em trabalhos futuros. Alguns pontos interessantes para a continuação deste trabalho seriam:

- Realizar testes de detecção de outros gases oxidantes bem como de gases redutores como H<sub>2</sub> e CO;
- Investigar o efeito de ataques ácidos com ácidos que possuem um poder de penetração diferente do HCI, como por exemplo o HF;
- Investigar o efeito de ataques ácidos mistos, como por exemplo HCI mais HF;
- Investigar o efeito de ataques ácidos nas propriedades estruturais, morfológicas e sensoras de filmes de ZnO dopados com diferentes metais bem como em outros óxidos semicondutores como WO3, In2O3 obtidos por RF sputtering.

# REFERÊNCIAS

- Hu, W. *et al.* Electronic Noses: From Advanced Materials to Sensors Aided with Data Processing. *Adv. Mater. Technol.* 1800488 (2018). doi:10.1002/admt.201800488
- 2. Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J. & Clifford, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. Sensor Review **24**, (2004).
- Dey, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. *Mater. Sci. Eng. B* 229, 206–217 (2018).
- 4. Wang, C., Yin, L., Zhang, L., Xiang, D. & Gao, R. Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors. *Sensors* **10**, 2088–2106 (2010).
- 5. Xiao, Z. *et al.* Recent development in nanocarbon materials for gas sensor applications. *Sensors Actuators, B Chem.* **274**, 235–267 (2018).
- Donarelli, M. & Ottaviano, L. 2D Materials for Gas Sensing Applications: A Review on Graphene Oxide, MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub> and Phosphorene. *Sensors (Basel)*. 18, (2018).
- Barsan, N., Koziej, D. & Weimar, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? *Sensors Actuators B Chem.* **121**, 18–35 (2007).
- Hulanicki, A., Glab, S. & Ingman, F. Chemical sensors definitions and classification. *Pure Appl. Chem.* 63, 1247–1250 (1991).
- Barsan, N., Schweizer-Berberich, M. & Göpel, W. Fundamental and practical aspects in the design of nanoscaled SnO2 gas sensors: A status report. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* 365, 287–304 (1999).
- Barsan, N. & Weimar, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. *J. Electroceramics* 7, 143–167 (2001).
- Seiyama, T., Fujiishi, K., Nagatani, M. & Kato, A. A New Detector for Gaseous Components Using Zinc Oxide Thin Films. *J. Soc. Chem. Ind. Japan* 66, 652– 655 (1962).
- Luís, F. *et al.* Sensors and Actuators B : Chemical UV-enhanced ozone gas sensing response of ZnO-SnO 2 heterojunctions at room temperature. *Sensors Actuators B. Chem.* 240, 573–579 (2017).
- 13. Prajapati, C. S. & Bhat, N. Highly Sensitive CO Sensor Based on Thickness-Selective ZnO Thin Film : Device Fabrication and Packaging. **1800241**, 1–10

(2019).

- Colmenares, N., Correr, W. & Mastelaro, V. R. Deposition Rate Influence in O3 Sensing Response of Sputtered ZnO Thin Films. *Proceedings* 1, 429 (2017).
- 15. Borysiewicz, M. A. ZnO as a functional material, a review. *Crystals* 9, (2019).
- 16. Zhu, L. & Zeng, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor: A review. *Sensors and Actuators, A: Physical* **267**, 242–261 (2017).
- Gurlo, A., Bârsan, N., Weimar, U., Bârsan, N. & Weimar, U. Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides. 705–760 (2005). doi:10.1201/9781420028126-26
- Franke, M. E., Koplin, T. J. & Simon, U. Metal and metal oxide nanoparticles in chemiresistors: Does the nanoscale matter? *Small* 2, 36–50 (2006).
- Kim, H. J. & Lee, J. H. Highly sensitive and selective gas sensors using p-type oxide semiconductors: Overview. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **192**, 607–627 (2014).
- Barsan, N., Simion, C., Heine, T., Pokhrel, S. & Weimar, U. Modeling of sensing and transduction for p-type semiconducting metal oxide based gas sensors. *J. Electroceramics* 25, 11–19 (2010).
- Fan, J. C., Sreekanth, K. M., Xie, Z., Chang, S. L. & Rao, K. V. P-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. *Progress in Materials Science* 58, 874–985 (2013).
- Barsan, N., Koziej, D. & Weimar, U. Metal oxide-based gas sensor research: How to? Sensors Actuators, B Chem. 121, 18–35 (2007).
- Sun, Y.-F. *et al.* Metal Oxide Nanostructures and Their Gas Sensing Properties: A Review. *Sensors* 12, 2610–2631 (2012).
- 24. Wöll, C. The chemistry and physics of zinc oxide surfaces. *Progress in Surface Science* **82**, 55–120 (2007).
- 25. Xu, S. & Wang, Z. L. One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties. *Nano Research* **4**, 1013–1098 (2011).
- 26. File:Wurtzite polyhedra.png Wikimedia Commons. Available at: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Wurtzite\_polyhedra.png. (Accessed: 10th January 2020)
- Chen, S. *et al.* Structural and optical properties of uniform ZnO nanosheets. *Adv. Mater.* **17**, 586–590 (2005).
- 28. Zhu, L. & Zeng, W. Room-temperature gas sensing of ZnO-based gas sensor:

A review. Sensors Actuators A Phys. 267, 242–261 (2017).

- Shah, A. H., Manikandan, E., Basheer Ahmed, M. & Ganesan, V. Enhanced Bioactivity of Ag/ZnO Nanorods-A Comparative Antibacterial Study. (2013). doi:10.4172/2157-7439.1000168
- Fu, Y. Q. *et al.* Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. *Sensors Actuators B Chem.* 143, 606–619 (2010).
- Shah, H. N., Jayaganthan, R. & Kaur, D. Effect of sputtering pressure and temperature on DC magnetron sputtered CrN films. *Surf. Eng.* 26, 629–637 (2010).
- Abdallah, B., Jazmati, A. K. & Refaai, R. Oxygen effect on structural and optical properties of ZnO thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Mater. Res.* 20, 607–612 (2017).
- Rahmane, S., Aida, M. S., Djouadi, M. A. & Barreau, N. Effects of thickness variation on properties of ZnO:AI thin films grown by RF magnetron sputtering deposition. *Superlattices Microstruct.* **79**, 148–155 (2015).
- 34. Bensmaine, S. *et al.* The effects of the deposition parameters of ZnO thins films on their structural properties. *J. Electron Devices* **5**, 104–109 (2007).
- Colmenares, Y. N., Correr, W., Lima, B. S. & Mastelaro, V. R. The effect of morphology on the ozone-gas sensing properties of zinc oxide sputtered films. *Thin Solid Films* **703**, 137975 (2020).
- Hoon, J. W., Chan, K. Y., Krishnasamy, J., Tou, T. Y. & Knipp, D. Direct current magnetron sputter-deposited ZnO thin films. *Appl. Surf. Sci.* 257, 2508–2515 (2011).
- Bräuer, G., Szyszka, B., Vergöhl, M. & Bandorf, R. Magnetron sputtering -Milestones of 30 years. in *Vacuum* 84, 1354–1359 (Elsevier Ltd, 2010).
- Yan, X., Li, W., Aberle, A. G. & Venkataraj, S. Investigation of the thickness effect on material and surface texturing properties of sputtered ZnO:Al films for thin-film Si solar cell applications. *Vacuum* 123, 151–159 (2016).
- Yan, X., Venkataraj, S. & Aberle, A. G. Wet-Chemical Surface Texturing of Sputter-Deposited ZnO:AI Films as Front Electrode for Thin-Film Silicon Solar Cells. *Int. J. Photoenergy* **2015**, 1–10 (2015).
- 40. Lai, K. C., Tsai, F. J., Wang, J. H., Yeh, C. H. & Houng, M. P. Wet-etch texturing

of ZnO:Ga back layer on superstrate-type microcrystalline silicon solar cells. Solar Energy Materials and Solar Cells1. Lai KC, Tsai FJ, Wang JH, Yeh CH, Houng MP. Wet-etch texturing of ZnO:Ga back layer on superstrate-type microcrystalline silicon solar cells. Vol. 95, Solar Energy Materials and Solar Cells. 2011. p. 1583–6. **95**, 1583–1586 (2011).

- Owen, J. I., Hüpkes, J., Zhu, H., Bunte, E. & Pust, S. E. Novel etch process to tune crater size on magnetron sputtered ZnO:AI. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* 208, 109–113 (2011).
- Bunte, E., Zhu, H., Hüpkes, J. & Owen, J. Novel texturing method for sputtered zinc oxide films prepared at high deposition rate from ceramic tube targets. *EPJ Photovoltaics* 2, 20602 (2011).
- Zhu, H., Hüpkes, J., Bunte, E., Owen, J. & Huang, S. M. Novel etching method on high rate ZnO:Al thin films reactively sputtered from dual tube metallic targets for silicon-based solar cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **95**, 964–968 (2011).
- 44. Shang, C. *et al.* Detailed microstructure analysis of as-deposited and etched porous ZnO films. *Appl. Surf. Sci.* **344**, 242–248 (2015).
- 45. Shang, C. *et al.* Detailed microstructure analysis of as-deposited and etched porous ZnO films Open Archive Toulouse Archive Ouverte (OATAO) Detailed microstructure analysis of as-deposited and etched porous ZnO films. *Appl. Surf. Sci.* **344**, 242–248 (2015).
- Arshak, K., Moore, E., Lyons, G. M., Harris, J. & Clifford, S. A review of gas sensors employed in electronic nose applications. *Sensor Review* 24, 181–198 (2004).
- 47. Ricardo, A., Carina, M. & Mello, B. *PROCEDIMENTO DE LIMPEZA DE LÂMINAS DE SILÍCIO: LIMPEZA PADRÃO RCA*.
- Toby, B. H. & Dreele, R. B. Von. GSAS-II : the genesis of a modern opensource all purpose crystallography software package. 544–549 (2013). doi:10.1107/S0021889813003531
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS ANDERSON BORGES DA SILVA LAVINSCKY Síntese e caracterização do sistema SrTi. (2018).
- 50. Russo, V., Ghidelli, M., Gondoni, P., Casari, C. S. & Li Bassi, A. Multiwavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide. *J. Appl.*

Phys. 115, (2014).

- 51. Zhang, R., Yin, P. G., Wang, N. & Guo, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. *Solid State Sci.* **11**, 865–869 (2009).
- 52. Phan, T. L., Vincent, R., Cherns, D., Nghia, N. X. & Ursaki, V. V. Raman scattering in Me-doped ZnO nanorods (Me = Mn, Co, Cu and Ni) prepared by thermal diffusion. *Nanotechnology* **19**, (2008).
- 53. Cerqueira, M. F. *et al.* Raman study of insulating and conductive ZnO:(Al, Mn) thin films. *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.* **212**, 2345–2354 (2015).
- Korotcenkov, G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Mater. Sci. Eng. R Reports* 61, 1–39 (2008).
- Ribeiro, J. M. *et al.* Compositional analysis by RBS, XPS and EDX of ZnO:Al,Bi and ZnO:Ga,Bi thin films deposited by d.c. magnetron sputtering. *Vacuum* 161, 268–275 (2019).
- Baradaran, M., Ghodsi, F. E., Bittencourt, C. & Llobet, E. The role of Al concentration on improving the photocatalytic performance of nanostructured ZnO/ZnO:Al/ZnO multilayer thin films. *J. Alloys Compd.* **788**, 289–301 (2019).
- Avcı, B., Caglar, Y. & Caglar, M. Controlling of surface morphology of ZnO nanopowders via precursor material and Al doping. *Mater. Sci. Semicond. Process.* 99, 149–158 (2019).
- Ramzan Parra, M. *et al.* Evolution of ZnO nanostructures as hexagonal disk: Implementation as photoanode material and efficiency enhancement in Al: ZnO based dye sensitized solar cells. *Appl. Surf. Sci.* **470**, 1130–1138 (2019).
- Dupin, J. C., Gonbeau, D., Vinatier, P. & Levasseur, A. Systematic XPS studies of metal oxides, hydroxides and peroxides. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2, 1319–1324 (2000).