

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Yina Julieth Onofre Ramirez

*Deposição e caracterização de filmes finos do sistema  $Zn_{(1-x)}Co_xO$  obtidos por spray pirólise para aplicação em sensor de ozônio*

São Carlos - SP  
16 de julho de 2021

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Yina Julieth Onofre Ramirez

*Deposição e caracterização de filmes finos do sistema  $Zn_{(1-x)}Co_xO$  obtidos por spray pirólise para aplicação em sensor de ozônio*

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos para a obtenção do título de Doutora em Ciências.

**Orientador:** Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy

**Coorientador:** Prof. Dr. Luís Fernando da Silva

São Carlos - SP  
16 de julho de 2021

Onofre Ramirez, Yina Julieth

Deposição e caracterização de filmes finos do sistema Zn(1-x)Co<sub>x</sub>O obtidos por spray pirólise para aplicação em sensor de ozônio / Yina Julieth Onofre Ramirez -- 2021.  
145f.

Tese de Doutorado - Universidade Federal de São Carlos, campus São Carlos, São Carlos

Orientador (a): Marcio Peron Franco de Godoy

Banca Examinadora: Marcio Peron Franco de Godoy, Luís Fernando da Silva, Ariano de Giovanni Rodrigues, Victor Lopez Richard, José Humberto Dias da Silva, Valmor Roberto Mastelaro

Bibliografia

1. Óxido de zinco. 2. Fotoluminescência. 3. Sensor de ozônio. I. Onofre Ramirez, Yina Julieth. II. Título.

Ficha catalográfica desenvolvida pela Secretaria Geral de Informática (SIn)

DADOS FORNECIDOS PELO AUTOR

Bibliotecário responsável: Ronildo Santos Prado - CRB/8 7325



---

**Folha de Aprovação**

---

Defesa de Tese de Doutorado da candidata Yina Julieth Onofre Ramirez, realizada em 19/04/2021.

**Comissão Julgadora:**

Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy (UFSCar)

p/

Prof. Dr. Luís Fernando da Silva (UFSCar)

p/

Prof. Dr. Ariano de Giovanni Rodrigues (UFSCar)

p/

Prof. Dr. Victor Lopez Richard (UFSCar)

p/

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva (UNESP)

p/

Prof. Dr. Valmor Roberto Mastelaro (IFSC/USP)

OBS.: Por tratar-se de uma defesa remota em época de pandemia, o presidente da banca, seguindo orientações da PROPG, assinou por todos os membros da banca após suas concordâncias.

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

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Física.

*À memória de minhas avós*

# Agradecimentos

A Deus por me guiar e acompanhar em todos os processos da minha vida.

Ao Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy pela orientação, por acreditar em mim, por todos os ensinamentos, apoio, dedicação, compromisso, paciência e amizade.

Ao Prof. Dr. Luís Fernando da Silva por aceitar a coorientação deste trabalho, e por seus ensinamentos, dedicação, compromisso e apoio.

Ao Prof. Dr. Marcio Daldin por toda a colaboração com as medidas de fotoluminescência.

Ao Prof. Dr. Valmor Mastelaro do IFSC-USP, pela colaboração com as medidas elétricas para a detecção de gás.

Ao LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM, Campinas, SP) pelas análises de espectroscopia de fotoelétrons de raios X

Ao LIEC (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) e ao Rorivaldo Camargo pelas medidas de microscopia eletrônica de varredura.

À Dra. Ariadne Catto pela ajuda e ensinamentos sobre a caracterização sensora.

À Natália pelas medidas de difração de raios X e amizade.

Aos colegas e amigos do grupo GOx pelos seminários, companhia, apoio e amizade.

Aos meus familiares e amigos por me incentivar e acreditar em mim.

Ao Geraldo pelos momentos que vivemos juntos e apoio durante este anos.

Ao Brasil, à Universidade Federal de São Carlos e ao Programa de Pós-Graduação em Física pela oportunidade e acolhimento.

À CAPES pelo apoio financeiro e aos membros da Banca Examinadora por aceitaram de imediato para contribuir neste trabalho.

*"Tudo o que você sempre quis está do outro lado do seu medo"*  
*(George Addair)*

# Publicações

1. Yina J Onofre, Ariadne C Catto, Sandrine Bernardini, Tomas Fiorido, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor R Mastelaro, Luís F da Silva, and Marcio PF de Godoy. Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline  $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$  thin film obtained via spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 478:347–354, 2019.
2. D Scolfaro, YJ Onofre, M Daldin Teodoro, and MPF de Godoy. Atmosphere-dependent photoconductivity of zno in the urbach tail. *International Journal of Photoenergy*, 2018, 2018.
3. Camila Ianhez-Pereira, Yina Julieth Onofre, Claudio José Magon, Ariano de Giovanni Rodrigues, and Marcio Peron Franco de Godoy. The interplay between Mn valence and the optical response of ZnMnO thin films. *Applied Physics A*, 126(5):1–10, 2020.
4. MPF de Godoy, LKS de Herval, AAC Cotta, YJ Onofre, and WAA Macedo. ZnO thin films design: the role of precursor molarity in the spray pyrolysis process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(20):17269–17280, 2020.
5. L Cabral, Victor Lopez-Richard, Juarez LF Da Silva, GE Marques, Matheus P Lima, YJ Onofre, MD Teodoro, and MPF de Godoy. Insights into the nature of optically active defects of ZnO. *Journal of Luminescence*, 227:117536, 2020.

# Resumo

A preocupação atual em reduzir os efeitos nocivos da poluição do ar na saúde humana e no meio ambiente torna necessário o desenvolvimento de sensores de gases que permitam um controle e monitoramento eficiente de uma ampla variedade de poluentes. Isto tem incentivado o estudo de novos materiais ou a modulação de características específicas que permitam a otimização das propriedades de detecção de gás dos dispositivos atuais. Neste trabalho investigamos o efeito da concentração do cobalto e do tratamento térmico, sob atmosfera controlada, nas propriedades estruturais, microestruturais, química da superfície, ópticas e de detecção de gás  $O_3$  dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  obtidos pela técnica de spray pirólise. Os filmes foram depositados sobre substratos de Si (100) utilizando uma rota de acetatos. Os resultados de difração de raios X (DRX) indicaram que os filmes apresentam a fase hexagonal wurtzita do ZnO e um aumento no grau de desordem da rede com a adição de Co. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelaram que as superfícies dos filmes são porosas e formadas por grãos, e apresentam uma diminuição de seu tamanho médio de grão pela adição de Co. As análises de espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) e Fotoluminescência (PL) confirmaram a presença de Co nos filmes dopados no estado de oxidação +2. As análises de XPS também evidenciaram que o filme com concentração  $x = 2,5$  % mol de Co possui a maior concentração de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) e que o tratamento térmico em atmosfera controlada ajuda a reduzi-la.

O filme de ZnO puro exibiu duas bandas largas de emissão óptica nas regiões de energia ultravioleta e verde, associadas às transições excitônicas ( $NBE$ ) e aos defeitos relacionados a vacâncias de Zn ( $V_{Zn}$ )/oxigênio intersticial ( $O_i$ ), respectivamente. A incorporação de Co na matriz ZnO causou uma atenuação das emissões da banda de  $NBE$ , e favoreceu as emissões na banda de defeitos nas regiões de energia vermelha e azul, que são atribuídas, respectivamente, às transições ópticas do íon  $Co^{2+}$  e dos defeitos relacionados a zinco intersticial ( $Zn_i$ ). O tratamento térmico em atmosfera controlada promoveu a formação de defeitos no filme puro, relacionados a  $O_i$  na região de energia vermelha para uma atmosfera de  $O_2$ , e  $V_{Zn}$  na região de energia infravermelha para uma atmosfera de  $N_2$ . Nos filmes dopados, o tratamento térmico aumentou a concentração de defeitos relacionados a  $Zn_i$  ou  $V_{Zn}/O_i$  dependendo da concentração de Co e da atmosfera utilizada. As medidas de resistência elétrica DC para avaliar o desempenho dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  na detecção de gás  $O_3$  evidenciaram uma melhora da resposta sensora ao gás  $O_3$  com a adição de Co e a diminuição da espessura dos filmes, sendo  $x = 2,5$  % mol de Co a concentração ótima. O óxido de zinco com cobalto ( $ZnCoO$ ) também apresentou seletividade ao gás  $O_3$  e uma resposta sensora para um amplo intervalo de concentrações de gás  $O_3$  (21-696 ppb), se mostrando como um material promissor para aplicação prática como sensor resistivo de gás  $O_3$ . Uma correlação dos resultados do tamanho médio de grão e da concentração de defeitos cristalinos com as propriedades de detecção de gás, permitiu atribuir o aprimoramento da resposta sensora ao gás  $O_3$  ao aumento da concentração de defeitos de  $Zn_i$  e  $V_O$  que podem atuar como sítios ativos na superfície dos filmes favorecendo a adsorção das espécies de oxigênio.

**Palavras-chave:** Óxido metálico semiconductor, Óxido de zinco, Sensor de gás ozônio, Spray pirólise, Fotoluminescência.

# Abstract

The current concern about reducing the harmful effects of air pollution on environment and human health requires adequate gas sensors that allow an efficient control and monitoring on a wide range of pollutants. This encourages the research on new materials and on the modulation of features in order to allow the optimization of gas sensing properties of the current devices. Herein we investigate the effect of the cobalt concentration and the annealing, under controlled atmosphere, on the structural, microstructural, surface chemistry, optical, and gas sensing properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  thin films prepared by spray pyrolysis technique. The films were deposited on Si (100) substrates using a acetate route. The X-ray diffraction (XRD) results indicated that the films have the hexagonal wurtzite ZnO phase and that a loss of crystallinity occurs with Co addition. Scanning Electron Microscopy (SEM) micrographs revealed the films surface are porous and formed by grains, whose average size decreases with Co addition. X-ray photoelectron (XPS) and photoluminescence (PL) spectroscopies results of Co-doped thin films confirmed the presence of Co in the oxidation state +2. The XPS measurements also revealed a higher concentration of oxygen vacancy ( $V_O$ ) for 2.5 mol% Co film and the effect of annealing in reducing the  $V_O$  concentration in films.

The pure ZnO film exhibits two broad emission bands in the ultraviolet and green energy range, associated with excitonic transitions NBE and defects related to zinc vacancy ( $V_{Zn}$ )/ interstitial oxygen ( $O_i$ ), respectively. Incorporation of Co in ZnO matrix leads to an attenuation of NBE band emission and favored defect-band emissions in the red and the blue energy range, which are respectively attributed to the  $\text{Co}^{2+}$  ion, and to the interstitial zinc ( $\text{Zn}_i$ )-related defect. The annealing of pure ZnO film promoted the formation of  $O_i$ -related defect in the red energy range, and  $V_{Zn}$ -related defect in infrared energy range when carried out on  $\text{O}_2$  and  $\text{N}_2$  atmosphere, respectively. For Co-doped films, the annealing increased the concentration of  $\text{Zn}_i$  or  $O_i/V_{Zn}$ -related defects depending on Co concentration and atmosphere. The DC electrical resistance measurements performed to evaluate the  $\text{O}_3$  gas sensing of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  films showed an improvement of the  $\text{O}_3$  sensor response with the reduction of film thickness and with the Co-doping, where the  $x= 2.5$  mol% is the optimal Co concentration. Moreover, cobalt-doped zinc oxide films ( $\text{ZnCoO}$ ) showed selectivity toward  $\text{O}_3$  gas in a large concentration range (21-696 ppb) and then emerging as a promising material for practical application in  $\text{O}_3$  gas sensing. The conclusions derived from the average grain size, the point defects and the effect of annealing on the gas sensing suggest that the overall improvement of the  $\text{O}_3$  sensor response could be attributed to the presence of  $\text{Zn}_i$  and  $V_O$ -related defects, that act as active sites on the films surface favoring the adsorption of oxygen species.

**Key-words:** Semiconducting metal oxides, Zinc oxide, Ozone gas sensor, Spray pyrolysis, Photoluminescence.

# Lista de ilustrações

Figura 1.2.1	Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita do ZnO com parâmetros de rede $a= 3,25 \text{ \AA}$ e $c= 5,20 \text{ \AA}$ . . . . .	29
Figura 1.2.2	Estrutura de bandas do ZnO com o desdobramento da banda de valência causado pelo acoplamento spin-órbita $\Delta_{so}$ e a influencia do campo cristalino $\Delta_{cf}$ . . . . .	30
Figura 1.3.1	Absorção óptica banda a banda, transição direta para o mesmo valor de vetor de onda $k$ e indireta para valores diferentes de $k$ envolvendo um fônon adsorvido (linha sólida) e emitido (linha tracejada). . . . .	31
Figura 1.4.1	Representação do diagrama de bandas de um semiconductor tipo-n e da variação da resistência elétrica na presença de um gás (a) redutor e (b) oxidante. . . . .	34
Figura 1.4.2	Representação do modelo da barreira de potencial de uma camada sensora de óxido metálico semiconductor tipo-n formada por grãos grandes e levemente conetados sob uma atmosfera de oxigênio. $O^-$ representa o oxigênio adsorvido. Adaptado de [1]. . . . .	35
Figura 1.4.3	Representação do diagrama de bandas de um semiconductor tipo-n sob uma atmosfera de (a) ar e (b) CO ( gás redutor), com suas respectivas variações de altura da barreira de potencial $\Delta V_s$ e função de trabalho $\Delta\Phi$ . $\chi$ é a eletronegatividade do SMO. Adaptado de [2]. . . . .	37
Figura 1.4.4	Representação (a) camadas compacta e porosa formadas por grãos (b) diagrama de bandas de uma camada compacta de um óxido metálico semiconductor tipo-n sob a exposição ao gás de análise. $w$ e $z_g$ são a largura da região de depleção e a espessura da camada, respectivamente. Adaptado de [3]. . . . .	38
Figura 1.4.5	Conexão intergrãos de uma camada porosa de SMO a) pescoço aberto b) pescoço fechado c) fronteira de grão. $Z_p$ e $Z_p - 2w$ são a largura do pescoço e do canal de condução, respectivamente. Adaptado de [3].	39
Figura 1.4.6	Curva de variação da resistência elétrica do SMO ao gás de análise com seus respectivos tempos de resposta e recuperação. . . . .	43
Figura 1.4.7	Resposta sensora do filme fino de $SnO_2$ a 1 ppm de gás $O_3$ em função da temperatura de operação para três temperaturas de deposição [4].	44

Figura 2.1.1	(a) Difratogramas de raios X das amostras crescidas sobre os substratos de (1) vidro e (2) Si (100). (3) Padrão de referencia para o ZnO policristalino com estrutura wurtzita. (b) (1) fator de textura calculado para o plano (002) para os filmes crescidos sobre os substratos de vidro e Si, e calculado para os planos (101), (100), e (110) no <i>inset</i> . A direção preferencial dos filmes é (002) para as molaridades menores que $1 \times 10^{-2}$ e (2) influência do substrato sobre o tamanho de cristalito na direção do plano (002) [5]. . . . .	48
Figura 2.1.2	Imagens de AFM de $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$ para as molaridades do precursor $1 \times 10^{-1}$ e $5 \times 10^{-3}$ e o efeito sobre os substratos [5]. . . . .	49
Figura 2.1.3	Esquema da montagem experimental de spray pirólise para a deposição dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . . . . .	50
Figura 2.1.4	Etapas do tratamento térmico realizado nos filmes finos para as atmosferas de nitrogênio e oxigênio. . . . .	52
Figura 2.2.1	Esquema da montagem experimental de espectroscopia de fotoluminescência (PL). A linha roxa representa o laser e a linha laranja representa a radiação emitida pela amostra após a excitação com o laser. . . . .	55
Figura 2.2.2	Representação do substrato com eletrodos de Pt utilizado para a deposição dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . (a) vista transversal e (b) substrato com eletrodos interdigitados, espaçados $50\mu\text{m}$ entre os dígitos. . . . .	56
Figura 3.1.1	Difratogramas de raios X dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . . . . .	59
Figura 3.1.2	Varição do (a) parâmetro de rede $c$ e (b) tamanho de cristalito $D$ em função da concentração de Co dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . . . . .	61
Figura 3.1.3	Difratogramas de raios X das amostras ZnO, ZnOC <sub>0,25</sub> e ZnOC <sub>0,5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> . . . . .	63
Figura 3.1.4	Varição do (a) parâmetro de rede $c$ e (b) tamanho de cristalito $D$ das amostras ZnO, ZnOC <sub>0,25</sub> e ZnOC <sub>0,5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de N <sub>2</sub> e O <sub>2</sub> . . . . .	64
Figura 3.1.5	Difratogramas de raios X dos filmes de (a) ZnO e (b) $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ com diferente espessura. . . . .	65
Figura 3.1.6	Difratograma de raios X da amostra de $\text{Zn}_{0,95}\text{Co}_{0,05}\text{O}$ de 110 nm de espessura obtido na configuração de ângulo rasante. . . . .	65
Figura 3.2.1	Micrografias de MEV com magnificação de 10.000 vezes da superfície dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . . . . .	66
Figura 3.2.2	Micrografias de MEV com magnificação de 50.000 vezes da superfície dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ com suas respectivas distribuições de tamanho de grão. . . . .	67

Figura 3.2.3	(a) Tamanho médio de grão em função da concentração de Co das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ . (b) Micrografia de MEV da secção transversal da amostra ZnOC <sub>0,5</sub> . . . . .	68
Figura 3.2.4	Micrografias de MEV com magnificação de 10.000 vezes da superfície dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ submetidos a tratamento térmico nas atmosferas redutora ( $N_2$ ) e oxidante ( $O_2$ ). . . . .	68
Figura 3.2.5	Micrografias de MEV com magnificação de 50.000 vezes da superfície dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ submetidos a tratamento térmico nas atmosferas redutora ( $N_2$ ) e oxidante ( $O_2$ ). . . . .	69
Figura 3.2.6	Tamanho médio de grão das amostras ZnO, ZnOC <sub>2,5</sub> e ZnOC <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas redutora ( $N_2$ ) e oxidante ( $O_2$ ). . . . .	70
Figura 4.1.1	Espectros de <i>XPS</i> de ampla varredura ( <i>survey scan</i> ) dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	72
Figura 4.1.2	Espectros de <i>XPS</i> de alta resolução na região do nível Zn 2p dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	73
Figura 4.1.3	Espectros de <i>XPS</i> de alta resolução na região do nível (a) Co 2p e (b) O 1s dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	74
Figura 4.1.4	Intensidade relativa da componente O 1s <sub>(2)</sub> dos espectros de <i>XPS</i> dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ em função da concentração de Co. . . . .	75
Figura 4.1.5	(a) Espectros de <i>XPS</i> em alta resolução na região C 1s dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . (b) Variação da intensidade relativa da componente C 1s <sub>(3)</sub> (288,8 eV) em função da concentração de Co. . . . .	75
Figura 4.1.6	Variação da razão de intensidade relativa das componentes de <i>XPS</i> O 1s <sub>(2)</sub> e C 1s <sub>(3)</sub> dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ em função da concentração de Co. . . . .	76
Figura 4.1.7	Espectros de <i>XPS</i> de ampla varredura ( <i>survey</i> ) das amostras (a) ZnO, (b) ZnOC <sub>2,5</sub> e (c) ZnOC <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera oxidante ( $O_2$ ) e redutora ( $N_2$ ). . . . .	77
Figura 4.1.8	Espectros de <i>XPS</i> de alta resolução da região do nível (a) Zn 2p e (b) N 1s das amostras ZnO, ZnOC <sub>2,5</sub> e ZnOC <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em $N_2$ e $O_2$ . . . . .	78
Figura 4.1.9	(a) Espectros de <i>XPS</i> de alta resolução na região C 1s e (b) variação da intensidade relativa da componente C 1s <sub>(3)</sub> (pico 288,8 eV) das amostras ZnO, ZnOC <sub>2,5</sub> e ZnOC <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera redutora e oxidante. . . . .	79
Figura 4.1.10	Espectros de <i>XPS</i> de alta resolução na região do nível (a) Co 2p e (b) O 1s das amostras ZnO, ZnOC <sub>2,5</sub> e ZnOC <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera oxidante e redutora. . . . .	80

Figura 4.1.11	Variação da intensidade relativa da componente O 1s <sub>(2)</sub> das amostras ZnO, ZnOC <sub>0,5</sub> e ZnOC <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera redutora e oxidante. . . . .	81
Figura 5.1.1	Espectros de fotoluminescência em baixa temperatura 10 K dos filmes de Zn <sub>(1-x)</sub> Co <sub>x</sub> O para x= 0-15 % mol de Co. . . . .	83
Figura 5.1.2	Espectros de fotoluminescência do ZnO em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas. . . . .	84
Figura 5.1.3	(a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnO para as temperaturas de 10-300 K e a razão entre a intensidade integrada das bandas de defeitos e NBE ( $I_{def}/I_{NBE}$ ) em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de NBE e defeitos. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida representa o ajuste de Arrhenius. . . . .	86
Figura 5.1.4	Esquema da localização de portadores em flutuações de potencial. Os portadores fotoexcitados aprisionados nas flutuações de potencial rasas e profundas com o aumento da temperatura ganham suficiente energia para serem promovidos a um nível opticamente ativo ou capturados por flutuações de potencial vizinhas até que as flutuações sejam blindadas termicamente. . . . .	87
Figura 5.1.5	Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>1</sub> em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas. . . . .	88
Figura 5.1.6	(a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>1</sub> para as temperaturas de 10-300 K e a razão entre a intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de NBE e defeitos. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni. . . . .	89
Figura 5.1.7	Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>0,5</sub> em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas. . . . .	90
Figura 5.1.8	(a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>0,5</sub> para as temperaturas de 10-300 K e as razões da intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $Co^{2+}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de NBE, defeitos e Co <sup>2+</sup> . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida representa o ajuste de Arrhenius . . . . .	91
Figura 5.1.9	Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>5</sub> em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas. . . . .	91

Figura 5.1.10	(a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>5</sub> para as temperaturas de 10-300 K e as razões da intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $Co^{2+}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> , defeitos e $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida representa o ajuste de Arrhenius. . . . .	92
Figura 5.1.11	Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras (a) ZnOC <sub>7,5</sub> e (b) ZnOC <sub>15</sub> . . . . .	93
Figura 5.1.12	(a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>7,5</sub> para o intervalo de temperatura de 10-300 K e as razões da intensidade integrada das bandas de defeitos e $Co^{2+}$ com a intensidade integrada da banda de <i>NBE</i> $I_{def}/I_{NBE}$ e $Co^{2+}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> , defeitos e $Co^{2+}$ . A linha sólida representa o ajuste de Arrhenius. . . . .	94
Figura 5.1.13	(a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOC <sub>15</sub> no intervalo de temperatura de 10-300 K e a razão entre a intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> e defeitos. . . . .	94
Figura 5.1.14	Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras de ZnO submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de (a) nitrogênio e (b) oxigênio. . . . .	99
Figura 5.1.15	(a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnO submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio e as razões de intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $IR/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> , defeitos e IR. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius. . . . .	100

Figura 5.1.16	(a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnO submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio e as razões de intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $IR/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> e defeitos.	101
Figura 5.1.17	Espectros de fotoluminescência nas temperaturas (a) 10 K e (b) 300 K das amostras de ZnO sem e submetidas a tratamento térmico. A intensidade da fotoluminescência foi normalizada em relação à banda de <i>NBE</i> .	102
Figura 5.1.18	Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras de ZnOCo <sub>2,5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de (a) nitrogênio e (b) oxigênio.	103
Figura 5.1.19	Espectros de fotoluminescência nas temperaturas (a) 10 K e (b) 300 K das amostras de ZnOCo <sub>2,5</sub> sem e submetidas a tratamento térmico. A intensidade de fotoluminescência foi normalizada em relação à banda de <i>NBE</i> .	104
Figura 5.1.20	(a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo <sub>2,5</sub> com tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio e as razões da intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $Co^{2+}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> , defeitos e $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.	105
Figura 5.1.21	(a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo <sub>2,5</sub> com tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio e as razões da intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $Co^{2+}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de <i>NBE</i> , defeitos e $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.	106
Figura 5.1.22	Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras de ZnOCo <sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de (a) nitrogênio e (b) oxigênio.	107
Figura 5.1.23	Espectros de fotoluminescência nas temperaturas (a) 10 K e (b) 300 K das amostras de ZnOCo <sub>5</sub> sem e submetidas a tratamento térmico. A intensidade de PL foi normalizada em relação à banda de <i>NBE</i> .	108

Figura 5.1.24	(a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo5 submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de N <sub>2</sub> e as razões da intensidade integrada das bandas $I_{def}/I_{NBE}$ e $Co^{2+}/I_{NBE}$ em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura (b) e intensidade integrada em função do inverso da temperatura (c) para as bandas de NBE, defeitos e Co <sup>2+</sup> . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius. . . . .	109
Figura 5.1.25	(a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo5 submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de O <sub>2</sub> e as razões da intensidade integrada da emissão IR e as bandas de defeitos e Co <sup>2+</sup> com a intensidade integrada da banda de NBE ( $I_b/I_{NBE}$ ) em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para a emissão IR e as bandas de NBE, defeitos e Co <sup>2+</sup> . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius. . . . .	110
Figura 6.0.26	Resposta sensora para diferentes espessuras dos filmes de (a) ZnO e (b) Zn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O expostos a 260 ppb de O <sub>3</sub> em função da temperatura de trabalho. . . . .	113
Figura 6.0.27	Tempos de resposta e recuperação do filme de Zn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O com espessura de 110 nm exposto a 260 ppb de O <sub>3</sub> (a) em função da temperatura de trabalho e (b) em T <sub>ope</sub> = 250 °C. . . . .	114
Figura 6.0.28	(a) Comportamento da resistência elétrica dos filmes de ZnO e Zn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O na presença e ausência de gás O <sub>3</sub> e (b) resposta sensora do filme de Zn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O para diferentes concentrações de gás O <sub>3</sub> em T <sub>ope</sub> = 250 °C. . . . .	115
Figura 6.0.29	Resposta sensora do filme de Zn <sub>0,95</sub> Co <sub>0,05</sub> O aos gases O <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub> , CO e NO <sub>2</sub> , para T <sub>ope</sub> = 250 °C. . . . .	116
Figura 6.1.1	Comportamento da resistência elétrica dos filmes de Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O em função da concentração de cobalto em T <sub>ope</sub> = 250°C. . . . .	117
Figura 6.1.2	Resposta sensora (a) em função do tempo, (b) em função da concentração de cobalto e (c) tempos de resposta e recuperação em função da concentração de cobalto dos filmes de Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O expostos a 70 ppb de O <sub>3</sub> em T <sub>ope</sub> = 250 °C. . . . .	118
Figura 6.1.3	Resposta sensora normalizada dos filmes de Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O para um ciclo de exposição a 70 ppb de O <sub>3</sub> em 250 °C. . . . .	120
Figura 6.1.4	Resposta sensora dos filmes de Zn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O em função da concentração de gás O <sub>3</sub> para a temperatura T <sub>ope</sub> = 250°C. . . . .	121

Figura 6.1.5	Esquema de formação da barreira de potencial nas fronteiras de grão em uma atmosfera de gás a) ar sintético e b) ar sintético e O <sub>3</sub> . . . . .	123
Figura 6.2.1	Comportamento da resistência elétrica das amostras de ZnOCo5 submetidas a tratamento térmico em diferentes atmosferas durante 1h em 500 °C. . . . .	124
Figura 6.2.2	Resposta sensora (a) em função do tempo, (b) em função das atmosferas de tratamento térmico e (c) tempos de resposta e recuperação em função da atmosfera de tratamento térmico das amostras ZnOCo5 expostas a 70 ppb de O <sub>3</sub> em T <sub>ope</sub> = 250 °C. . . . .	125
Figura 6.2.3	Resposta sensora das amostras de ZnOCo5 com tratamento térmico para 1 ciclo de exposição a 70 ppb de O <sub>3</sub> na temperatura T <sub>ope</sub> = 250 °C.	126

# Lista de tabelas

Tabela 2.1.1	Classificação das amostras depositadas de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	52
Tabela 3.1.1	Valores de posição de pico, tamanho de cristalito $D$ , parâmetro de rede $c$ e largura a meia altura ( $FWHM$ ) do pico de DRX (002) dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	60
Tabela 3.1.2	Valores de posição de pico, tamanho de cristalito $D$ , parâmetro de rede $c$ e largura a meia altura ( $FWHM$ ) do pico de DRX (002) das amostras submetidas a tratamento térmico. . . . .	64
Tabela 5.1.1	Posição de energia das componentes gaussianas dos espectros de fotoluminescência da amostra ZnO em 10 K. . . . .	83
Tabela 5.1.2	Posição de energia das bandas dos espectros de fotoluminescência em 10 K e os parâmetros dos ajustes de Varshni e Arrhenius dos filmes $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	97
Tabela 5.1.3	Razão da intensidade integrada das bandas dos espectros de fotoluminescência em 10 K e a energia das flutuações de potencial dos filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	97

# Sumário

<b>Publicações</b>	<b>8</b>
<b>Introdução</b>	<b>22</b>
<b>Objetivos</b>	<b>25</b>
<b>1 Fundamentos Teóricos</b>	<b>26</b>
1.1 Defeitos Pontuais Cristalinos . . . . .	26
1.2 Óxidos Metálicos Semicondutores: Óxido de Zinco . . . . .	27
1.3 Propriedades Ópticas dos Semicondutores . . . . .	31
1.4 Sensores de Gás Baseados em Óxidos Metálicos Semicondutores . . . . .	32
1.4.1 Mecanismo de Detecção . . . . .	33
1.4.1.1 Modelo da Barreira de Potencial . . . . .	34
1.4.2 Mecanismo de Condução da Camada de Sensora . . . . .	37
1.4.3 Características do SMO que Influenciam o Desempenho Sensor . . . . .	40
1.4.3.1 Tamanho de Grão . . . . .	40
1.4.3.2 Dopagem . . . . .	41
1.4.3.3 Microestrutura . . . . .	41
1.4.4 Características dos Sensores de Gás . . . . .	42
1.4.4.1 Resposta Sensora . . . . .	42
1.4.4.2 Tempo de Resposta e Recuperação . . . . .	43
1.4.4.3 Temperatura de Operação ou Trabalho . . . . .	43
1.4.4.4 Umidade Relativa . . . . .	44
1.4.4.5 Estabilidade . . . . .	45
1.4.4.6 Seletividade . . . . .	45
1.4.4.7 Limite de Detecção . . . . .	45
<b>2 Materiais e Métodos</b>	<b>46</b>
2.1 Método de Síntese: Spray Pirólise . . . . .	46
2.1.1 Deposição de Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	49
2.2 Técnicas de caracterização . . . . .	53
2.2.1 Difração de Raios X (DRX) . . . . .	53
2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	53
2.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) . . . . .	54
2.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL) . . . . .	54
2.2.5 Detecção de Gás: Medidas Elétricas . . . . .	56

<b>3</b>	<b>Caracterização Estrutural e Morfológica</b>	<b>58</b>
3.1	Difração de Raios X (DRX) . . . . .	58
3.1.1	Influência da Concentração de Co nos Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	58
3.1.2	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada . . . . .	62
3.1.3	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ de Diferente Espessura . . . . .	64
3.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) . . . . .	66
3.2.1	Influência da Concentração de Co nos Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	66
3.2.2	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada . . . . .	68
<b>4</b>	<b>Análise Química da Superfície</b>	<b>71</b>
4.1	Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS) . . . . .	71
4.1.1	Influência da Concentração de Co nos Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	71
4.1.2	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada . . . . .	76
<b>5</b>	<b>Propriedades Ópticas</b>	<b>82</b>
5.1	Fotoluminescência (PL) . . . . .	82
5.1.1	Influência da Concentração de Co nos Filmes de $Zn_{(1-x)}Co_xO$ . . . . .	82
5.1.1.1	Filme de ZnO . . . . .	82
5.1.1.2	Filmes de $Zn_{(1-x)}Co_xO$ . . . . .	87
5.1.2	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada . . . . .	97
5.1.2.1	Filme de ZnO . . . . .	98
5.1.2.2	Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ . . . . .	101
<b>6</b>	<b>Medidas Sensoras: Caracterização Elétrica</b>	<b>112</b>
6.1	Influência da Concentração de Co . . . . .	116
6.2	Influência da Atmosfera de Tratamento Térmico . . . . .	123
<b>7</b>	<b>Conclusões</b>	<b>128</b>
	<b>Referências</b>	<b>130</b>

# Introdução

Nas últimas décadas, a poluição do ar vem se tornando mais significativa devido às emissões de gases poluentes procedentes de processos industriais e de veículos automotores, sendo necessário um maior controle e monitoramento ambiental destes gases na atmosfera para reduzir seus efeitos nocivos à saúde humana e ao meio ambiente. Em atmosferas urbanas há uma maior concentração de gases poluentes, dentre os quais os gases poluentes secundários, como o ozônio, precisam de uma maior atenção, já que são formados por outros gases poluentes que se encontram no ar, podendo ser encontrados na atmosfera em concentrações maiores que seus gases precursores. O ozônio se forma através de reações fotoquímicas de  $\text{NO}_2$  e compostos orgânicos voláteis (VOC-*Volatile Organic Compounds*), e de acordo com a organização mundial da saúde (OMS) é um dos principais poluentes encontrados no ar [6]. O Relatório Anual de 2019 da CETESB-Companhia Ambiental do Estado de São Paulo, reporta que os níveis de ozônio ( $\text{O}_3$ ) ultrapassaram em vários dias o limite recomendado pela OMS de  $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $\sim 50$  ppb) média de 8 horas diárias de exposição em comparação como outros gases poluentes como o CO,  $\text{SO}_2$  e  $\text{NO}_2$  na região metropolitana de São Paulo [7]. O ozônio é utilizado para desodorização, esterilização e purificação em produtos farmacêuticos, abastecimento de água e indústrias químicas [8, 9]. Não obstante, a exposição ao ozônio é prejudicial à saúde devido a sua potente capacidade de oxidação. Dependendo de sua concentração e do tempo de exposição, pode causar desde dor de cabeça e ardência nos olhos até perda de 20% da capacidade respiratória e ataque de bronquite. Desse modo, a detecção e o monitoramento do gás ozônio, assim como de outros gases poluentes, precisa de sensores com alta sensibilidade, seletividade, rápida resposta e curto tempo de recuperação [10].

Os sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores surgem como uma alternativa para o controle e monitoramento de gases poluentes por detectar uma grande quantidade de gases nocivos para a saúde e o meio ambiente, apresentar estabilidade química, precisar de pouca manutenção, e ser compatíveis com a tecnologia existente [11]. Seu mecanismo de detecção é dado por mudanças na condutividade elétrica do óxido metálico semicondutor devido à interação do gás com sua superfície, pelo qual factores que melhoram a adsorção de gás (ativação da superfície) e a condutividade elétrica influenciam as propriedades de detecção. Entre os semicondutores mais estudados em detecção de gases poluentes encontram-se o  $\text{SnO}_2$  [4],  $\text{ZnO}$  [12],  $\text{WO}_3$  [13] e  $\text{TiO}_2$  [14]. Particularmente, o  $\text{ZnO}$  tem sido amplamente estudado por suas propriedades eletrônicas, ópticas e piezoelétricas para aplicações em diodos emissores de luz (LED-light emitting diode) [15], dispositivos de

ondas acústicas de superfície (SAW-surface acoustic wave) [16], fotocatalise [17] e células solares como óxido condutor transparente (TCO-transparent conductive oxides) [18]. Em aplicações de sensor de gás, foi reportado pela primeira vez em 1962 que o ZnO apresentou boa sensibilidade para os gases tolueno, benzeno, propano e dióxido de carbono [19], e desde então tem sido estudado como material de detecção para diferentes gases,  $\text{NO}_x$  [20],  $\text{H}_2\text{S}$  [21],  $\text{H}_2$  [22],  $\text{O}_3$  [12] e etanol [23], sendo considerado um material promissor para a detecção de gás apesar de apresentar baixa seletividade e alta temperatura de operação (acima de 200 °C) [24].

Várias abordagens para melhorar o desempenho do ZnO como material de detecção de gás tem sido investigadas, principalmente, mudanças no tamanho e forma dos grãos [25, 26], a adição de metais nobres (Au, Pt, Pd) [27] e a dopagem com metais de transição [28, 29, 30]. O processo de dopagem tem sido uma abordagem eficaz para mudar as propriedades eletrônicas, microestruturais, ópticas e magnéticas da matriz ZnO, o qual também permite melhorar seu desempenho na detecção de gás [31, 32, 33, 34]. Os filmes finos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  tem sido extensivamente estudados em engenharia de *band gap* [35] e também como semicondutor magnético diluído (DMS-*dilute magnetic semiconductors*) [36, 37, 38]. Recentemente, sua aplicação como material de detecção de gás mostrou um aumento na resposta sensora e seletividade para gases como  $\text{NH}_3$  [39], GLP, (Gás de Petróleo Liquefeito) [40],  $\text{H}_2$  [29],  $\text{O}_3$  [41] e etanol [42]. Esta melhora na resposta sensora e seletividade ao gás tem sido atribuída ao fato que a adição de cobalto na matriz ZnO induz defeitos e impurezas estruturais, como vacâncias de oxigênio [43], que podem criar/atuar como sítios de adsorção ativos e contribuir para o melhoramento dos processos e propriedades de detecção de gás [29, 41].

A formação de níveis de defeitos e impurezas estruturais em óxidos semicondutores é um processo que depende do método de síntese e pode ser influenciado pelo tratamento térmico em atmosfera controlada. Várias técnicas são utilizadas para a síntese de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ , em particular, a spray pirólise permite a produção em grande escala de óxidos com vantagens como baixo custo e simplicidade de uso, dado que não é necessário a realização de vácuo e são empregados como precursores acetatos [35], cloretos [44] e/ou nitretos [45] de zinco e cobalto dissolvidos em água ou uma mistura de água, ácidos, metanol e etanol.

Deste modo, esta tese concentra-se no estudo do efeito da concentração de cobalto e do tratamento térmico sobre os níveis de energia de impureza e defeitos na rede ZnO, e sua possível correlação com as propriedades de detecção de gás ozônio observadas nos filmes finos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  obtidos por spray pirólise. Este efeito também é estudado nas propriedades estruturais e de superfície dos filmes, uma vez que estas também afetam as propriedades de detecção de gás dos filmes, e sua influência no tamanho de cristalito, tamanho médio de grão e concentração de regiões deficientes de oxigênio na superfície

é discutido. Os níveis de energia de defeitos e impureza principais são identificados por espectroscopia de fotoluminescência de acordo com os valores de energia reportados na literatura e examina-se sua dependência com a temperatura. São determinadas a espessura e a temperatura de operação ótima dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , também como sua aplicação como material de detecção de gás ozônio por investigar a influência da espessura dos filmes de ZnO e  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  nas propriedades de detecção de gás. Finalmente, são avaliados os efeitos da concentração de cobalto e da atmosfera de tratamento térmico na resposta sensora ao gás ozônio e correlacionados com a microestrutura e os defeitos estruturais de filmes com concentrações de cobalto específicas.

Esta tese se encontra organizada em 4 capítulos da seguinte forma: o capítulo 1 contém uma breve descrição dos conceitos teóricos abordados neste trabalho. Inicia-se com uma visão geral sobre os defeitos pontuais cristalinos, seguido por uma descrição sobre as características dos semicondutores, dos óxidos metálicos semicondutores e da matriz ZnO. Então, é ressaltada a importância dos defeitos pontuais, formados durante o processo de síntese, em sua condutividade tipo-n. Posteriormente, os processos de absorção e recombinação óptica dos portadores de carga nas bandas/níveis de energia do semicondutor são explicados. Finalmente, são apresentados o mecanismo de detecção, as características importantes do material e os parâmetros dos sensores de gás baseados em óxido metálico semicondutor. No capítulo 2 é explicado o método de síntese empregado, spray pirólise, e o efeito da molaridade da solução precursora em filmes de ZnO depositados sobre substratos de vidro e silício. Também é descrito o processo de deposição e tratamento térmico em atmosfera controlada realizado nos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , assim como as técnicas experimentais empregadas para suas caracterizações estrutural, microestrutural, química da superfície, óptica e de detecção de gás  $O_3$ . São apresentados e discutidos os resultados obtidos das caracterizações dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  e os efeitos da adição de cobalto e da atmosfera de tratamento térmico sobre a estrutura cristalina e a microestrutura no capítulo 3, a química da superfície no capítulo 4, os níveis de defeitos e impurezas no capítulo 5 e as propriedades de detecção de gás  $O_3$  no capítulo 6. Também, é mostrado a influência da espessura na resposta sensora ao gás  $O_3$  dos filmes de ZnO e  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  no capítulo 6. Por último, o capítulo 7 apresenta as considerações finais e as perspectivas futuras desta pesquisa.

# Objetivos

O objetivo geral desta tese consistiu em correlacionar os efeitos da concentração de Co e do tratamento térmico em atmosfera controlada causados nas propriedades estruturais, microestruturais, química da superfície e ópticas, com o desempenho de detecção de gás  $O_3$  de filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  depositados pelo técnica de spray pirólise.

Para alcançar o objetivo geral, buscou-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Obter filmes finos do sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$  em substratos de Si por spray pirólise, a partir dos precursores acetatos de zinco e cobalto, para as concentrações  $x = 0-15$  % mol de Co, e realizar o tratamento térmico nas atmosferas de oxigênio e nitrogênio.
- Investigar os efeitos da concentração de cobalto e da atmosfera de tratamento térmico nas propriedades estruturais, na microestrutura, e na composição química da superfície dos filmes.
- Investigar a influência da concentração de cobalto e da atmosfera de tratamento térmico nos defeitos e impurezas cristalinos induzidos na matriz ZnO, através da caracterização óptica por espectroscopia de fotoluminescência (PL).
- Avaliar o desempenho das propriedades de detecção de gás  $O_3$  para os filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da espessura, da concentração de Co e da atmosfera de tratamento térmico.
- Correlacionar os efeitos da concentração de cobalto e do tratamento térmico em atmosfera controlada sobre a microestrutura e os defeitos estruturais dos filmes com sua resposta sensora ao gás  $O_3$ .

# 1 Fundamentos Teóricos

## 1.1 Defeitos Pontuais Cristalinos

As imperfeições na rede cristalina têm uma grande influência sobre as propriedades (ópticas, elétricas, mecânicas, dentre outras) dos materiais, podendo ser favoráveis ou desfavoráveis para alguma destas propriedades, dependendo do tipo de defeito e sua concentração. Os defeitos cristalinos são amplamente classificados, de acordo com sua geometria ou dimensionalidade, em defeitos pontuais, lineares, e interfaciais. Em esta seção são abordados os defeitos pontuais.

Os defeitos pontuais são uma modificação no arranjo periódico regular dos átomos na rede, os quais podem ser originados em pontos isolados e associados à posição dos átomos ou ao tipo de átomo. Dentre os defeitos pontuais encontram-se vacâncias, átomos intersticiais e substitucionais, porém o tipo e a concentração de defeitos dependem do material e de suas condições de síntese.

As vacâncias são sítios vazios na rede causados pela ausência dos átomos. No geral, este tipo de defeito é facilmente formado durante o processo de síntese ou pelas vibrações atômicas da rede causadas pelo aumento da temperatura. A concentração de vacâncias  $N_v$  aumenta com a temperatura de acordo com a relação [46]:

$$N_v = N \exp\left(-\frac{Q_v}{k_B T}\right) \quad (1.1.1)$$

onde  $N$  é o número total de sítios atômicos na rede,  $Q_v$  é a energia de formação da vacância e  $k_B$  é a constante de Boltzmann.

Sítios intersticiais são lugares na rede onde um átomo que migra de sua posição normal se localiza entre dois átomos que se encontram em suas posições regulares da rede. Este tipo de defeito causa uma distorção na rede pois no sítio intersticial não há espaço suficiente espaço para o átomo.

Em redes cristalinas compostas por íons, a formação de defeitos pontuais deve conservar a neutralidade elétrica da rede, pelo qual os defeitos são usualmente formados em pares. O defeito Frenkel envolve uma vacância cátion e um cátion-intersticial, o qual é criado pela migração de um átomo de sua posição normal da rede a um sítio intersticial. Por outro lado, o defeito Schottky é formado por dois íons de cargas opostas que são removidos do interior da rede para a superfície criando uma dupla vacância. A formação

destes dois tipos de defeitos conserva a neutralidade de carga e não altera a proporção entre cations e anions do material (estequiometria). São considerados materiais estequiométricos, aqueles que não apresentam alterações da proporção estabelecida na formula química entres seus cations e anions. Grandes desvios da composição estequiometria do material podem ocorrer quando um de seus átomos apresenta diferentes estados de oxidação e para manter a neutralidade de carga da rede, defeitos de tipo vacância ou intersticial dos átomos que compõem o material devem ser criados.

A adição de átomos estranhos (impureza) na rede cristalina pode ajudar a melhorar propriedades específicas do material, dependendo da concentração de impurezas dentro ou acima do limite de solubilidade pode formar-se uma solução sólida ou uma segunda fase, respectivamente. O limite de solubilidade depende da temperatura de síntese do material e do tipo de impureza.

As soluções sólidas conservam a estrutura cristalina da matriz, e têm uma composição homogênea com os átomos de impureza aleatória e uniformemente distribuídos na rede. As soluções sólidas de tipo substitucional, onde os átomos de impureza substituem os átomos da matriz, se formam mais facilmente quando os átomos de impureza e os átomos da matriz apresentam características atômicas semelhantes, como eletronegatividade, raio iônico e número de oxidação. No caso de soluções sólidas intersticiais, os átomos de impureza ocupam os sítios intersticiais da rede e são mais prováveis de se formar quando o raio iônico da impureza é menor que o átomo da matriz. Em ambos tipos de soluções sólidas dependendo do tamanho do átomo de impureza, pode gerar uma maior ou menor distorção na rede. No caso de átomos de impureza com diferente carga (estado de oxidação), a diferença de carga deve ser compensada e defeitos de vacâncias ou intersticiais podem ser formados causando uma não estequiometria da solução sólida.

## 1.2 Óxidos Metálicos Semicondutores: Óxido de Zinco

Os sólidos cristalinos podem ser classificados, de acordo com sua condutividade elétrica, em: metais, semicondutores, ou isolantes. Os semicondutores são definidos como materiais com condutividade elétrica menor que a dos metais e maior que a dos isolantes à temperatura ambiente. Os semicondutores, como os isolantes, são materiais que possuem uma separação de energia entre seus estados ocupados na banda de valência e seus estados desocupados na banda de condução. Esta separação é denominada de *band gap* ( $E_g$ ) que pode ser até aproximadamente 5 eV para os semicondutores denominados de gap largo e acima deste valor para isolantes, de modo que a 0 K um semicondutor se comporta como um isolante [47]. A diferença entre os semicondutores e os metais ou os isolantes está na dependência da condutividade elétrica com a temperatura. Ao aumentar a temperatura, a concentração de portadores de carga em um semicondutor incrementa levando a uma

melhora da condutividade elétrica, enquanto nos metais a concentração de portadores é constante e o espalhamento de portadores diminui a condutividade elétrica. Nos isolantes, as ligações interatômicas são muito mais fortes que nos semicondutores, dificultando o aumento da concentração de portadores de carga por excitação térmica.

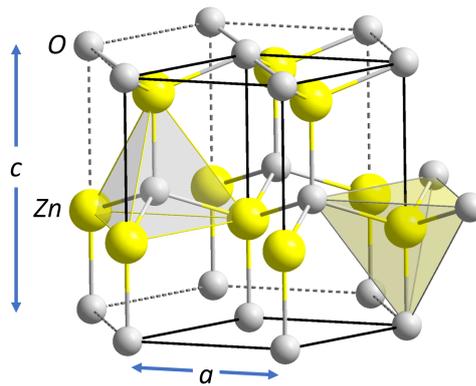
Outras maneiras de aumentar a concentração de portadores de carga e melhorar a condutividade elétrica dos semicondutores são através da excitação com luz e dopagem. A excitação com luz permite a promoção de elétrons à banda de condução quando a energia da fonte de excitação for igual ou maior que o *band gap* do semicondutor. No caso da dopagem, a introdução de outros átomos pode introduzir níveis de energia próximos às bandas de valência e/ou condução, que geram estados aceitadores/doadores.

Além da dopagem do semicondutor com impurezas aliovalentes, este também pode ser dopado por impurezas isovalentes que, normalmente, geram uma pequena perturbação na estrutura de bandas da rede da matriz. No entanto, se as propriedades da impureza isovalente e o átomo que ela substitui são muito diferentes, a impureza isovalente pode causar uma perturbação significativa na distribuição eletrônica de carga, como aprisionar um portador de carga, e ocasionar alterações na condutividade elétrica e emissões ópticas [48].

Os óxidos metálicos semicondutores (SMO-*semiconducting metal oxides*), compostos por átomos de metal e oxigênio, apresentam características especiais em relação aos semicondutores tradicionais como o Si, dadas pela interação entre os orbitais, comumente, ns do metal e 2p do oxigênio [49]. Entre suas características, se destacam a transparência óptica na região de energia visível, as propriedades de transporte eletrônica e a não apresentação de efeitos irreversíveis em suas propriedades elétricas por causa da oxidação. Estas características fazem dos SMO materiais de interesse para aplicações como células solares [50], optoeletrônica [51] e sensor de gás [52].

Um dos mais estudados óxidos metálicos semicondutores é o óxido de zinco (ZnO), devido a suas propriedades ópticas, semicondutoras, e piezoelétricas. Adicionalmente, sua abundância, baixo custo e fácil processamento por diversas técnicas de síntese em diferentes formas micro e/ou nanoestruturadas (pós e/ou filmes cerâmicos) com várias morfologias têm atraído a atenção de diversos pesquisadores. [53, 54, 26]. O ZnO, em condições normais de pressão e temperatura, apresenta uma estrutura cristalina hexagonal wurtzita com parâmetros de rede  $a = 3,25 \text{ \AA}$  e  $c = 5,20 \text{ \AA}$ . A estrutura cristalina é formada por duas sub-redes hexagonais compactas (hcp), onde cada sub-rede é de um tipo de átomo e encontram-se deslocadas uma em relação à outra no eixo  $c$ . Deste modo, a rede é composta por estruturas tetraédricas formadas por átomos de um tipo coordenados a 4 átomos do outro tipo como ilustrado na figura 1.2.1 [55].

O ZnO é um semicondutor com um *band gap* largo e direto ( $E_g = 3,37 \text{ eV}$  em temperatura ambiente), uma alta energia de ligação excitônica de 60 meV, condutividade



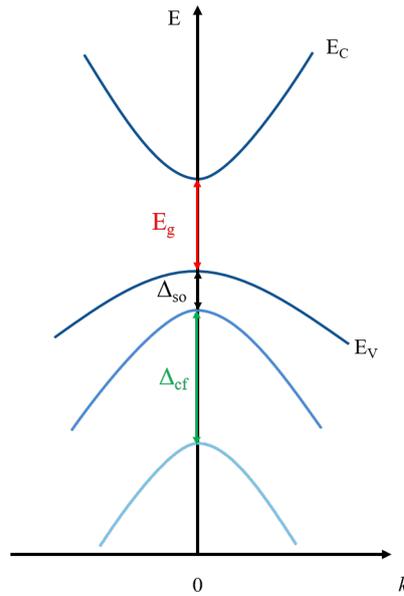
**Figura 1.2.1:** Estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita do ZnO com parâmetros de rede  $a= 3,25 \text{ \AA}$  e  $c= 5,20 \text{ \AA}$ .

tipo-n, uma alta concentração intrínseca de portadores (até  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ), e mobilidade eletrônica ( $300 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ ) [49]. Em aplicações de optoeletrônica é um candidato potencial devido a sua transparência óptica para comprimentos de onda na região visível e emissão de radiação ultravioleta (UV) à temperatura ambiente. Também é um material promissor para aplicações em sensores de gás por causa da sensibilidade de sua condutividade elétrica à exposição de vários gases [23, 21].

A estrutura de bandas do ZnO, responsável pelas suas propriedades ópticas e elétricas, ilustrada na figura 1.2.2, é caracterizada por apresentar o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução no mesmo valor do vetor de onda  $k=0$  no ponto  $\Gamma$  da primeira zona de Brillouin. A banda de condução é principalmente composta por estados  $s$  e sua banda de valência é composta por estados  $p$ , sendo a banda de valência desdobrada em três bandas devido ao acoplamento spin-órbita  $\Delta_{so}$  e à influência do campo cristalino  $\Delta_{cf}$  [56].

A condutividade elétrica tipo-n do ZnO puro tem sido associada à presença de defeitos cristalinos intrínsecos [57, 58, 59]. Estes defeitos cristalinos são formados durante o processo de síntese e atribuídos à não estequiometria entre os átomos de Zn e O. A presença destes defeitos cristalinos no ZnO geram estados eletrônicos localizados com diferentes níveis de energias dentro do *band gap* do material.

Tais defeitos incluem vacâncias (sítios vacantes), sítios intersticiais e anti-sítios de átomos de Zn ( $V_{Zn}$ ,  $Zn_i$ ,  $O_{Zn}$ , respectivamente), assim como de átomos de oxigênio ( $V_O$ ,  $O_i$ ,  $Zn_O$ , respectivamente). A energia de formação de tais defeitos cristalinos depende das condições de síntese. Por exemplo, em condições de processamento ricas em oxigênio é esperado que predominem os defeitos aceitadores  $V_{Zn}$ ,  $O_i$ ,  $O_{Zn}$ , sendo  $V_{Zn}$  o defeito que apresenta menor energia de formação. Por outro lado, em condições ricas em Zn espera-se que os defeitos doadores  $V_O$ ,  $Zn_i$ ,  $Zn_O$  sejam predominantes, e  $V_O$  tenha a mais baixa



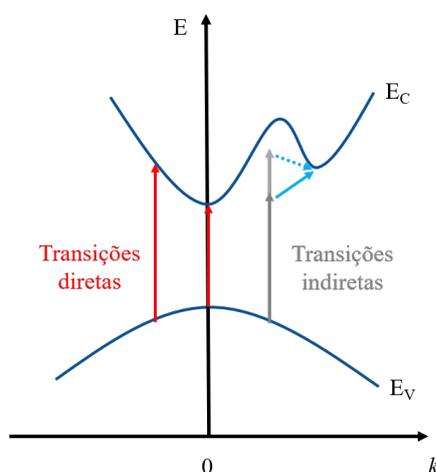
**Figura 1.2.2:** Estrutura de bandas do ZnO com o desdobramento da banda de valência causado pelo acoplamento spin-órbita  $\Delta_{so}$  e a influencia do campo cristalino  $\Delta_{cf}$ .

energia de formação [60]. Os defeitos cristalinos são denominados do tipo doadores quando seus átomos cedem elétrons e aceitadores quando seus átomos recebem elétrons.

Os defeitos cristalinos doadores rasos, com níveis de energias próximos da banda de condução (da ordem de alguns meV), são importantes para aumentar a concentração de portadores de carga (elétrons) e melhorar a condutividade elétrica do ZnO, dado que os elétrons que se encontram localizados nesses níveis rasos podem ser termicamente promovidos à banda de condução. Os elétrons localizados em níveis doadores profundos (com energias no meio do *band gap*), em condições de equilíbrio, não ajudam a incrementar a concentração de portadores e conseqüentemente não contribuem à condução elétrica [61]. A origem exata de qual tipo de defeito causa a condutividade tipo-n no ZnO é um assunto controverso e ainda em debate. Comumente, tem sido atribuído  $V_O$  ou  $Zn_i$  [58, 62, 63, 59, 64], porém alguns autores [60, 65] questionam este resultado e argumentam que  $V_O$  atuam como doadores profundos e que  $Zn_i$ , apesar de ser um doador raso, sua difusão na rede não permite que seja estável isoladamente à temperatura ambiente, pelo qual estes dois defeitos não podem contribuir à condutividade tipo-n. Por outro lado, Janotti *et. al* sugerem que H, adicionado não intencionalmente durante o processo de síntese, pode substituir átomos de O na matriz ZnO e atuar como um doador raso, de modo que em concentrações significativas poderia explicar a condutividade tipo-n [66]. Look *et. al* reportaram para o ZnO com tratamento térmico sob uma atmosfera de  $N_2$ , a formação do defeito complexo  $Zn_i-N_O$  como um doador raso associado ao  $Zn_i$  que contribui à condutividade [57].

### 1.3 Propriedades Ópticas dos Semicondutores

As propriedades ópticas permitem identificar os efeitos da interação da radiação eletromagnética com o semicondutor. A absorção de um fóton induz transições eletrônicas entre diferentes níveis de energia, se a energia do fóton for igual ou maior que a energia do *band gap* ( $E_g$ ) ocorre uma transição banda a banda, entre a banda de valência e a banda de condução. Estas transições banda a banda são diretas se ocorrem entre duas bandas com o mesmo valor de vetor de onda  $k$ , e são indiretas se ocorrem entre bandas com diferente valor de  $k$ , onde um fônon é absorvido ou emitido para conservar o momentum, como é ilustrado na figura 1.3.1 [67].



**Figura 1.3.1:** Absorção óptica banda a banda, transição direta para o mesmo valor de vetor de onda  $k$  e indireta para valores diferentes de  $k$  envolvendo um fônon adsorvido (linha sólida) e emitido (linha tracejada).

Em uma transição banda a banda, um elétron da banda de valência é promovido para a banda de condução deixando para trás um buraco na banda de valência. Devido à interação coulombiana entre o elétron e o buraco, pode ser formado um estado ligado denominado de éxciton, com uma energia um pouco menor que a energia da banda de condução. O éxciton podem ser considerado análogo ao átomo de H. Após a absorção do fóton, os portadores de carga excitados perdem sua energia por diferentes mecanismos de recombinação. Na recombinação banda a banda, os portadores de carga (elétron e buraco), se relaxam até as bordas de suas respectivas bandas interagindo com a rede cristalina emitindo fônons (termalização) até recombinar-se, emitindo um fóton de energia característica (luminescência) que será igual à energia do *band gap*. No caso do éxciton ter sido formado, será emitido um fóton com energia  $E_g - E_x$ , onde  $E_x$  é a energia de ligação do par elétron-buraco.

Os semicondutores com impurezas (doadoras ou aceitadoras) ou defeitos na rede cristalina, gerados pela dopagem ou processo de síntese, apresentam estados localizados no

*band gap* que influenciam os processos de absorção e emissão óptica. Os portadores de carga fotoexcitados podem ser capturados por estes defeitos ou impurezas cristalinas e então recombinar-se por meio de processos radiativos e não radiativos. Entre as recombinações radiativas encontram-se os éxcitons ligados à impureza, os pares doador-aceitador e banda-impureza. Para as recombinações dos éxcitons ligados e dos pares doador-aceitador devem ser levadas em conta as energias de ligação do éxciton com a impureza  $E_{BX}$  e do doador com o aceitador  $E_{DA}$ , respectivamente.

## 1.4 Sensores de Gás Baseados em Óxidos Metálicos Semicondutores

Um sensor de gás tem dois processos básicos denominados de recepção e transdução. A recepção transforma a interação do gás com a camada sensora (material semicondutor) em um forma de energia (resposta), e a transdução converte esta energia (resposta) em um sinal analítico. Dependendo do princípio de funcionamento da recepção, o sensor é classificado em químico, físico, ou bioquímico. Além disso, também é considerado para a classificação o princípio de funcionamento do transdução (resistivo, piezoelétrico, etc).

Os sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores são do tipo químico-resistivo. Nestes, o gás é detectado a partir de uma reação química com a camada de detecção semicondutora, que envolve transferência de portadores de carga em temperaturas maiores que 100 °C, a qual produz uma mudança na resistência elétrica do material semicondutor [68].

Os sensores de gás de óxido metálico semicondutor (SMO) são amplamente estudados por apresentarem reatividade da superfície, variações da resistência elétrica detectáveis quando na presença de um determinado gás (em comparação com metais e isolantes), estabilidade química, compatibilidade com a tecnologia eletrônica existente, diversas áreas de aplicação, uma alta variedade de gases detectáveis e baixo custo. O primeiro sensor de gás de SMO comercial foi desenvolvido por Taguchi em 1968 para detecção de gases inflamáveis e redutores (Taguchi Gas Sensor (TGS) da *Figaro Engineering Inc*), desde então os SMO continuam sendo estudados para detecção de gases explosivos, tóxicos e poluentes [21, 69, 4], sendo os mais estudados  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{In}_2\text{O}_3$  e  $\text{WO}_3$ . No entanto, é necessário um entendimento fundamental dos mecanismos envolvidos no processo detecção para o desenvolvimento de novas gerações de sensores de gás a base de SMO que atendam as necessidades atuais de miniaturização, temperaturas de operação próxima da ambiente, alta confiabilidade, baixos limites de detecção de gás e também uma melhor seletividade.

### 1.4.1 Mecanismo de Detecção

A detecção dos sensores de gás de SMO ocorre comumente por reações de superfície termo-ativadas ( $T > 100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) entre as espécies químicas reagentes da atmosfera ambiente, o material detector semiconductor e o gás de análise. Sob uma atmosfera de ar, as moléculas de oxigênio são adsorvidas na superfície do material semiconductor (aquecido a uma temperatura fixa). Uma vez adsorvidas, podem capturar elétrons da banda de condução do material semiconductor tipo-n e formar ânions sobre sua superfície. Para semicondutores do tipo-p, o processo é inverso. A quantidade de elétrons dos ânions de oxigênio e o tipo molecular ou atômico ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^{2-}$ ,  $\text{O}^-$ ,  $\text{O}^{2-}$ ) dependem da temperatura [3].

O recobrimento da superfície  $\theta$  do semiconductor pelas espécies de oxigênio é dado por [3]:

$$\theta = \frac{[O_{\beta s}^{\alpha-}]}{[S_t]} \quad (1.4.1)$$

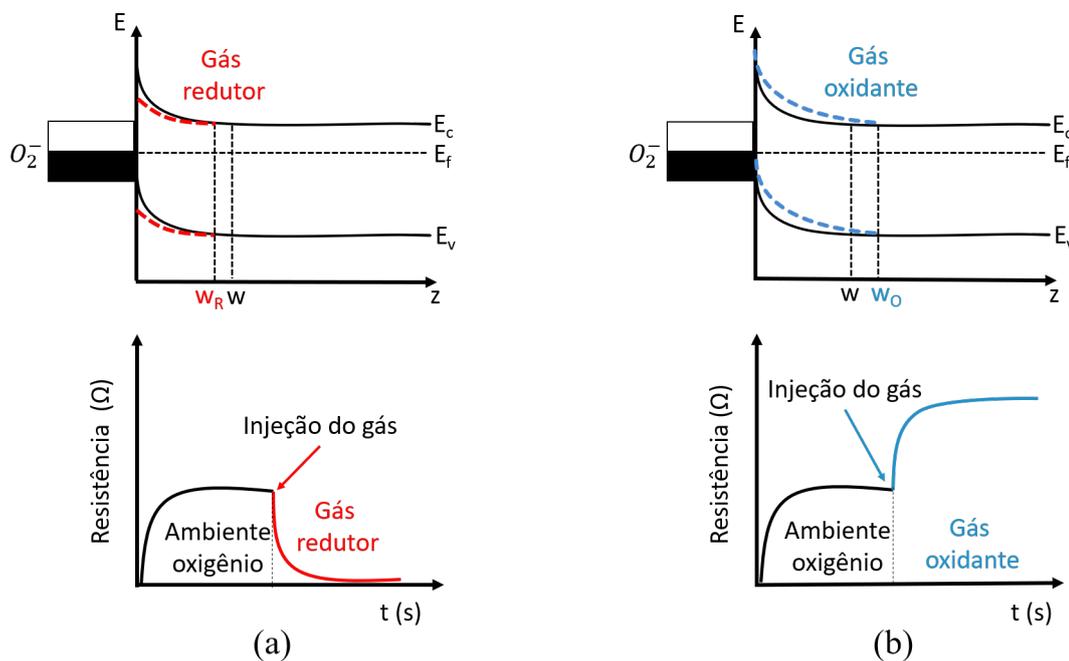
onde  $[O_{\beta s}^{\alpha-}]$  é a concentração das espécies de oxigênio na superfície,  $\alpha$  e  $\beta$  representam o número de elétrons capturados e se o oxigênio é molecular ou atômico, respectivamente.  $[S_t]$  é a concentração total de sítios ativos na superfície, sendo definida pela soma da concentração de sítios ativos disponíveis  $[s]$  mais a concentração das espécies carregadas  $[O_{\beta s}^{\alpha-}]$  [3].

A adsorção das espécies de oxigênio cria uma camada de carga sobre a superfície do semiconductor, que gera uma região de depleção de carga em um semiconductor tipo-n e uma região de acumulação de carga para um tipo-p, que causa uma mudança na resistência elétrica do semiconductor.

Uma vez que o gás de análise encontra-se presente na atmosfera, ele pode reagir com as espécies de oxigênio adsorvidas e/ou diretamente com a superfície do material sensor (SMO). Se o gás for do tipo redutor (ex.: CO, e  $\text{NH}_3$ ), atua como um doador de elétrons e contribui para a dessorção de oxigênio e os elétrons resultantes das reações químicas retornam às suas respectivas bandas, aumentando a concentração de elétrons do semiconductor. Por outro lado, se o gás for do tipo oxidante (ex.:  $\text{O}_3$ , e  $\text{NO}_2$ ), atua como um aceitador de elétrons e contribui para a captura de elétrons das bandas do semiconductor, aprisionando-os na superfície, aumentando a concentração de carga negativa na superfície e diminuindo a concentração de elétrons do semiconductor. Nestes dois casos, o gás de análise gera uma mudança na concentração de portadores de carga na superfície e, portanto, na resistência elétrica do material. As mudanças na resistência elétrica dependem se o material sensor é um semiconductor tipo-n ou tipo-p, ou do tipo do gás analisado (reductor ou oxidante).

Num semiconductor tipo-n, os elétrons são os portadores de carga majoritários.

Na presença de um gás redutor, diminui-se a concentração de elétrons na superfície do semiconductor, o que causa um aumento da concentração de portadores de carga majoritários, devido ao retorno dos elétrons à banda de condução. Isto produz uma diminuição no entortamento das bandas e na região de depleção, levando à diminuição da resistência elétrica [70]. Na presença de um gás oxidante, aumenta-se a concentração de elétrons na superfície do semiconductor, diminuindo a concentração de portadores de carga majoritários, uma vez que os elétrons da banda de condução são capturados pelas moléculas de gás adsorvidas. O entortamento das bandas e a região de depleção são maiores, causando uma aumento da resistência elétrica [71]. Estes comportamentos são ilustrados na figura 1.4.1.



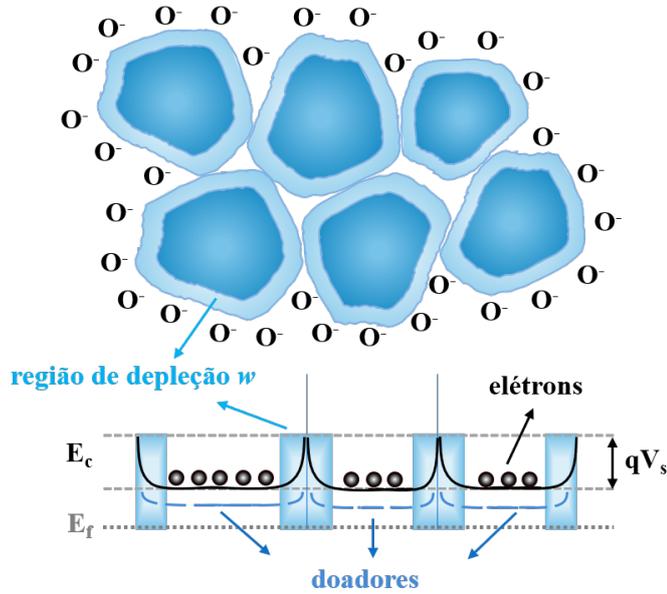
**Figura 1.4.1:** Representação do diagrama de bandas de um semiconductor tipo-n e da variação da resistência elétrica na presença de um gás (a) redutor e (b) oxidante.

Ao contrário de um semiconductor tipo-n, os buracos são os portadores de carga majoritários em um semiconductor tipo-p. Na presença de um gás oxidante, aumenta-se a concentração de buracos produzindo uma diminuição no entortamento das bandas e na região de depleção, levando ao diminuição da resistência elétrica. Para o caso de um gás redutor, diminui a concentração de buracos, devido ao retorno dos elétrons à banda de valência, aumentando o entortamento das bandas e a região de depleção, provocando uma incremento da resistência elétrica.

#### 1.4.1.1 Modelo da Barreira de Potencial

O modelo da barreira de potencial é comumente aceito para explicar o mecanismo de detecção dos sensores de gás de SMO. Neste modelo considera-se que a camada de

detecção é formada por grãos, e parâmetros como tamanho, forma, e o contato entre as partículas/grãos devem ser considerados. [72, 3]. Por simplicidade, o modelo que será apresentado considera uma camada de detecção de um SMO tipo-n, com grãos levemente conetados e suficientemente grandes para que a largura de depleção  $w$  seja pequena em comparação com o tamanho de grão (figura 1.4.2).



**Figura 1.4.2:** Representação do modelo da barreira de potencial de uma camada sensora de óxido metálico semiconductor tipo-n formada por grãos grandes e levemente conetados sob uma atmosfera de oxigênio.  $O^-$  representa o oxigênio adsorvido. Adaptado de [1].

A adsorção das espécies de oxigênio sobre os grãos da camada sensora, devido à transferência de carga entre os grãos e o oxigênio na superfície, causa uma depleção de carga dos grãos com uma largura  $w$  e o entortamento das bandas, como esquematizado na figura 1.4.2. Este entortamento das bandas é descrito pela energia potencial  $qV(x)$  e caracterizado por uma barreira de potencial  $qV_s$ , onde  $q$  é carga do elétron,  $V(x)$  é o potencial elétrico em função da posição na banda ( $x$ ) e  $V_s$  é o potencial elétrico na superfície.

Da equação de Poisson tem-se a relação entre o potencial elétrico  $V(x)$  e a densidade de carga:

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (1.4.2)$$

$\epsilon$  é a permissividade do SMO e  $\rho(x) = q [N_d^+(x) - n(x)]$ , onde  $N_d^+(x)$  e  $n(x)$  são as densidades de doadores ionizados e de elétrons, respectivamente. Assumindo a ionização térmica de todos os doadores (rasos) na região de depleção, a densidade de doadores  $N_d(x)$  seria  $N_d(x) = N_d^+(x)$  e densidade de portadores  $n(x)$  seria  $n(x) \approx 0$ . A densidade de carga

fora da região de depleção é considerada neutra, e a densidade de carga na superfície  $Q_s$ , considerando que todos os elétrons de depleção são transferidos à superfície, é igual a  $-qN_d w$ . Deste modo a densidade de carga é:

$$\rho(x) = qN_d \quad \text{para} \quad 0 \leq x \leq w \quad (1.4.3)$$

$$\rho(x) = 0 \quad \text{para} \quad w \leq x \quad (1.4.4)$$

Substituindo 1.4.3 em 1.4.2

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = -\frac{qN_d}{\epsilon} \quad (1.4.5)$$

integrando e considerando que  $\frac{dV(w)}{dx} = 0$  e  $V(w) = 0$ . O potencial eletrostático é:

$$V(x) = -\frac{qN_d}{2\epsilon} (x - w)^2 \quad (1.4.6)$$

A energia potencial eletrostática  $qV(x)$  e a altura da barreira  $qV_s$  podem ser calculadas de 1.4.6 considerando que  $qV(0) > qV(w)$

$$qV(x) = qV_0 + \frac{q^2 N_d}{2\epsilon} (x - w)^2 \quad (1.4.7)$$

onde  $qV_0$  é uma constante. A altura da barreira de potencial pode ser definida por:

$$qV_s = qV(0) - qV(w) = \frac{q^2 N_d w^2}{2\epsilon} \quad (1.4.8)$$

Devido ao entortamento das bandas (formação da barreira  $qV_s$ ), a condução ocorre quando os elétrons tem energia suficiente para superar a barreira de potencial nas fronteiras de grão percolando entre os grãos, ou seja, a condução/resistência elétrica do SMO é modulada pela altura da barreira entre os grãos  $qV_s$ .

Assumindo que a distribuição de Boltzmann é válida ( $qV_s$  é maior que vários  $k_B T$ ), a densidade de elétrons com suficiente energia para superar a barreira entre os grãos e participar do processo de condução é dada por:

$$n_s = N_d \exp\left(-\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (1.4.9)$$

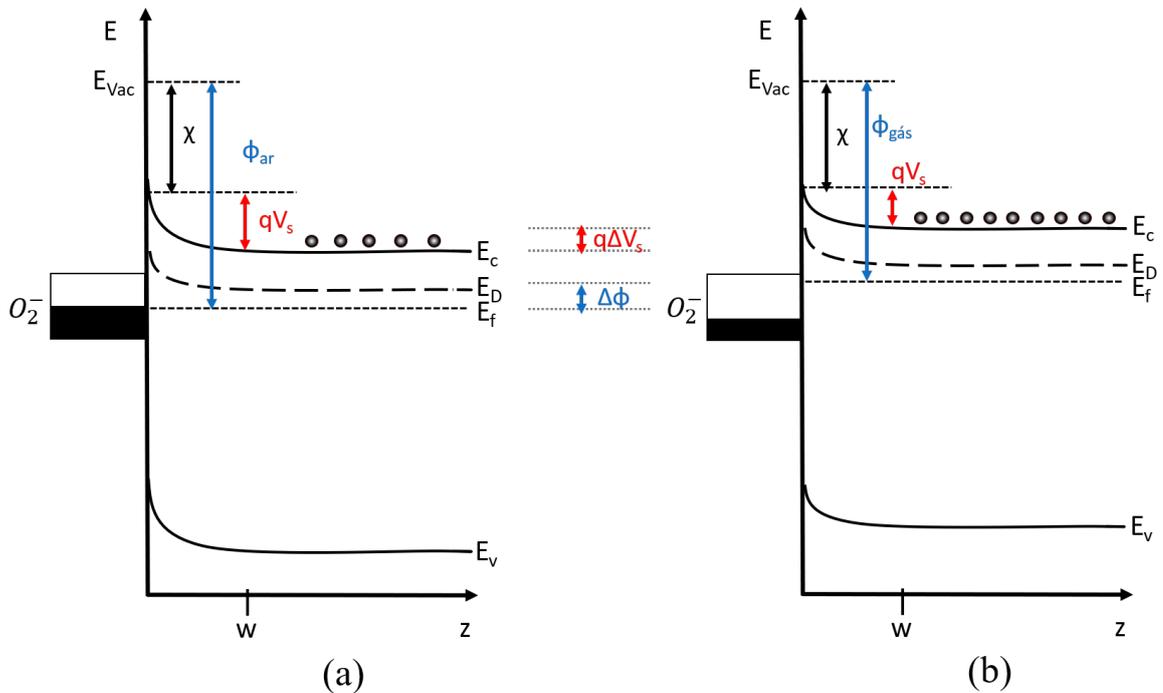
e portanto a resistência elétrica é:

$$R \propto \frac{1}{n_s} \quad \Rightarrow \quad R = R_0 \exp\left(\frac{qV_s}{k_B T}\right) \quad (1.4.10)$$

$R_0$  representa a resistência da banda plana.

Quando o gás de análise (reductor ou oxidante) interage com as espécies de oxigênio adsorvidas sobre os grãos ou diretamente com os grãos do SMO, a concentração de elétrons na superfície destes grãos é alterada e afeta o entortamento das bandas (altura da barreira  $qV_s$ ). Portanto, a resposta sensora ao gás de análise depende da altura da barreira  $qV_s$  que é regulada pela concentração de carga na superfície do SMO. De acordo com isto, da variação da altura da barreira  $q\Delta V_s$  quando o SMO é exposto ao gás ( $qV_s^{gás}$ ) e ao ar ( $qV_s^{ar}$ ) (figura 1.4.3 [2]) pode determinar-se a resposta sensora ao gás de análise do SMO tipo-n,  $S_n$ , pela relação [2]:

$$S_n = \exp\left(\frac{q\Delta V_s}{k_B T}\right) \quad (1.4.11)$$

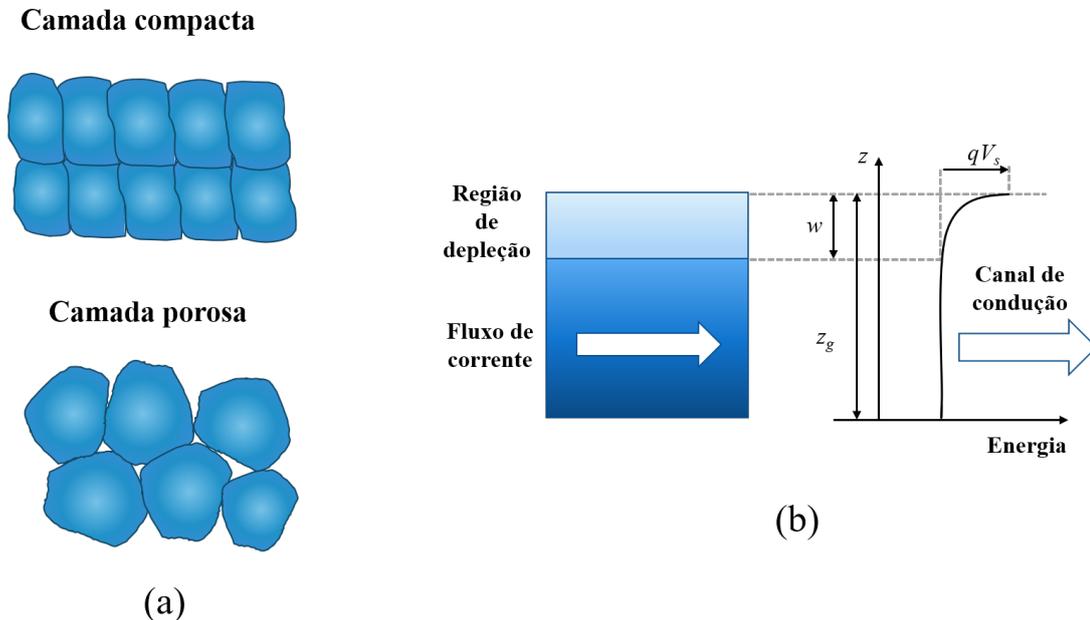


**Figura 1.4.3:** Representação do diagrama de bandas de um semicondutor tipo-n sob uma atmosfera de (a) ar e (b) CO ( gás redutor), com suas respectivas variações de altura da barreira de potencial  $\Delta V_s$  e função de trabalho  $\Delta\Phi$ .  $\chi$  é a eletronegatividade do SMO. Adaptado de [2].

### 1.4.2 Mecanismo de Condução da Camada de Sensora

Na camada de detecção do SMO é onde ocorre a interação com gás de análise. Dependendo de como seja a microestrutura da camada, o gás pode ter uma maior ou menor superfície de interação com o SMO, o qual é refletido na resposta sensora. Em geral, podem ser consideradas dois tipos de camadas formadas por grãos: compactas e porosas. As camadas compactas são caracterizadas por grãos extremamente próximos e

com um maior grau de densificação dos grãos, enquanto as camadas porosas apresentam grãos próximos com uma menor região de contato entre os grãos, o qual cria um pequeno espaçamento entre os grãos, como é ilustrado na figura 1.4.4.



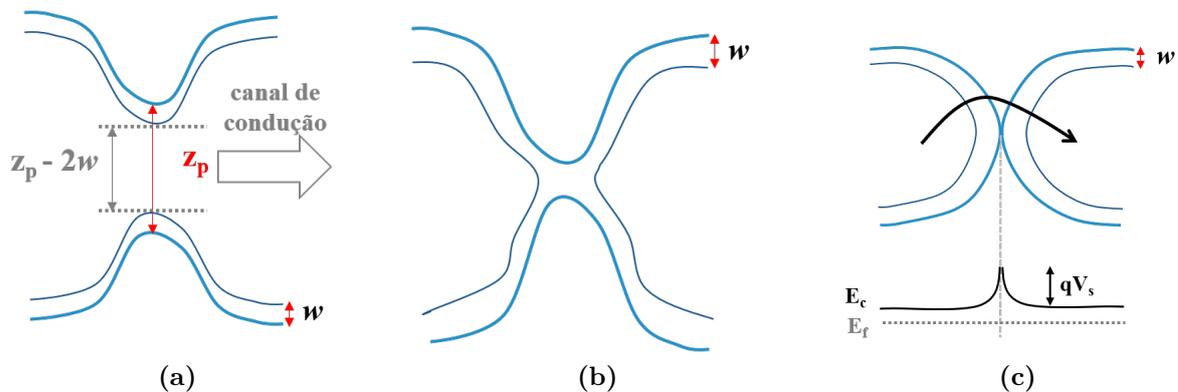
**Figura 1.4.4:** Representação (a) camadas compacta e porosa formadas por grãos (b) diagrama de bandas de uma camada compacta de um óxido metálico semiconductor tipo-n sob a exposição ao gás de análise.  $w$  e  $z_g$  são a largura da região de depleção e a espessura da camada, respectivamente. Adaptado de [3].

Em uma camada compacta de SMO tipo-n, o gás interage unicamente com os grãos que se encontram na superfície. Isto leva a uma camada que pode ter uma parcial ou completa depleção de carga  $w$ , a qual depende da espessura da camada como será explicado na subseção 1.4.3 (tamanho de grão). Em uma camada com uma parcial depleção de carga, o fluxo de elétrons (canal de condução) é paralelo à região de depleção, ou seja, a condução ocorre na região *bulk* da camada (figura 1.4.4). Estas duas regiões atuam como duas resistências em paralelo, onde uma é influenciada pelas reações químicas na superfície e a outra não, o qual explica a limitada resposta sensora ao gás de análise [3]. No caso de uma camada com uma completa depleção, a condução é dada pelos elétrons na superfície. No entanto, é possível que a exposição a um gás redutor possa converter uma camada com completa a parcial depleção devido à injeção de portadores de carga. Por outro lado, também é possível que a exposição a um gás oxidante possa converter uma camada com parcial a completa depleção (pela captura de portadores carga) [3].

A interação do gás com uma camada porosa de SMO tipo-n ocorre por meio dos grãos em toda a camada, de modo que a área de superfície ativa é maior do que para a camada compacta. Em camadas porosas, os grãos podem estar conectados a seus vizinhos, de acordo com o grau de sinterização, por *pescoços* em três diferentes formas: i) pescoços

abertos, ii) pescoços fechados e iii) fronteiras de grão, como ilustrado na figura 1.4.5. Uma vez que ocorre a depleção dos grãos, pela carga adsorvida na superfície dos grãos que resulta da interação com o gás, estas três formas de conexão entre os grãos vizinhos afetam o mecanismo de condução.

Em grãos bem sinterizados, conectados por pescoços abertos, sua depleção causa uma mudança na largura do canal de condução através dos grãos (figura 1.4.5a). Neste caso, a carga acumulada na superfície leva a uma condução por *bulk* como no caso da uma camada compacta com uma depleção parcial. Em grãos com uma sinterização parcial, os pescoços que conectam os grãos são estreitos e a depleção dos grãos fecham estes pescoços deixando um caminho de maior resistência entre os grãos (figura 1.4.5b). Assim, a condução é dada pelos elétrons na superfície e denominada como condução por estados de superfície. Para grãos levemente conectados (não sinterizados juntos), os pescoços são muito estreitos e a depleção dos grãos forma uma barreira de potencial nas fronteiras de grão (figura 1.4.5c). A condução ocorre quando os elétrons têm energia suficiente para superar a barreira de potencial nas fronteiras de grão e percolar entre os grãos (modelo da barreira de potencial). Este mecanismo de condução é denominado como condução por barreira, e a altura da barreira depende da densidade de carga na superfície [3].



**Figura 1.4.5:** Conexão intergrãos de uma camada porosa de SMO a) pescoço aberto b) pescoço fechado c) fronteira de grão.  $Z_p$  e  $Z_p - 2w$  são a largura do pescoço e do canal de condução, respectivamente. Adaptado de [3].

A formação dos pescoços entre os grãos de um SMO depende do método de síntese e das condições de sinterização empregadas. Em geral, o surgimento de pescoços resulta de tratamentos em altas temperaturas ( $T > 700$  °C). Para filmes finos de SMO (espessura  $< 1\mu\text{m}$ ) sem tratamentos em altas temperaturas é esperado que os grãos cresçam separadamente sem formação de pescoços ou levemente conectados, portanto a condução é controlada pela barreira de potencial entre os grãos [73].

### 1.4.3 Características do SMO que Influenciam o Desempenho Sensor

O mecanismo de detecção de gás é um processo complexo que depende da contribuição química da superfície e eletrônica do óxido metálico semiconductor. Vários fatores como a atmosfera, a microestrutura e composição do SMO influenciam uma ou ambas destas contribuições afetando principalmente sua resposta sensora, e até outros parâmetros de detecção.

#### 1.4.3.1 Tamanho de Grão

De acordo com o mecanismo de detecção, a acumulação de carga na superfície dos grão do SMO tipo-n gera um campo elétrico que leva à formação de uma região de depleção e um entortamento das bandas de energia. A largura da região de depleção  $w$  é dada pela relação 1.4.8 do modelo de barreira de potencial:

$$w = \sqrt{\frac{2\epsilon V_s}{qN_d}} \quad (1.4.12)$$

e pode ser re-escrita em termos do comprimento de Debye  $\lambda_D$ , que é distância na qual o potencial elétrico dos portadores de carga persiste e é parâmetro característico de cada semiconductor:

$$w = \sqrt{\frac{2qV_s}{k_B T}} \lambda_D \quad \text{onde} \quad \lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon k_B T}{q^2} N_d} \quad (1.4.13)$$

onde  $k_B$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura. Da relação anterior tem-se que  $w \propto \lambda_D$ , portanto se o tamanho de grão for comparável ao comprimento de Debye, a condução elétrica do SMO, que é controlada pela largura da região de depleção, dependeria do tamanho de grão. Para grãos maiores, com diâmetro  $\gg 2\lambda_D$ , a região de depleção dos grãos é pequena comparada ao tamanho de grão, assim a condução elétrica é controlada pela barreira de potencial formada entre as fronteiras dos grãos devido ao entortamento das bandas de energia, que não depende do tamanho de grão. Deste modo, a resposta sensora é praticamente independente do tamanho de grão.

No caso de grãos pequenos, com diâmetro  $\leq 2\lambda_D$ , os grãos sofrem uma quase completa depleção de portadores de cargas impedindo a condução através dos grãos, portanto a condução elétrica é afetada pelo tamanho de grão e controlada pela carga na superfície dos grãos. Neste caso, a resposta sensora depende do tamanho de grão e apresenta os maiores valores [74, 75, 76]. O que foi mencionado para o tamanho de grão também é válido para a espessura da camada sensora no caso de uma camada compacta.

### 1.4.3.2 Dopagem

A adição de impurezas na matriz do SMO pode contribuir para o aprimoramento da resposta sensora e de outros parâmetros de detecção de gás, como a seletividade, estabilidade e temperatura de operação, devido à influência da impureza nas propriedades químicas e/ou elétricas do SMO [52]. O efeito da dopagem do SMO nos parâmetros de detecção tem sido explicado através de dois mecanismos, a sensibilização química e eletrônica.

A sensibilização química do SMO com metais nobres [77, 78] e metais de transição [79, 29] melhora a reatividade da superfície por incrementar o número de sítios ativos, além de favorecer os processos de adsorção e dessorção do gás de análise. Neste caso, a impureza é considerada como um catalizador, onde o gás primeiro interage com a impureza ativando ou formando espécies reativas do gás de análise, seguidamente estas espécies reativas de gás são transferidas para interagir diretamente com a superfície ou com as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do SMO [52]. Este processo é denominado de *spillover* e contribui para o recobrimento da superfície do SMO com o gás de análise, melhorando a função de recepção do sensor de gás. O mecanismo de *spillover* é comumente utilizado para explicar o melhoramento dos parâmetros de detecção dos SMO dopados que apresentam segregação de fases ou que são decorados [80, 52]

A dopagem do SMO contribui para a sensibilização eletrônica por induzir níveis de impurezas e defeitos cristalinos que afetam a condução elétrica. No caso de um SMO tipo-n, a dopagem pode causar um entortamento inicial das bandas de energia (região de depleção) por alterar a carga na superfície. Este entortamento não depende da interação com as espécies de gás na atmosfera e afetaria a função de transdução do sensor de gás [52]. Se o gás de análise for oxidante ou redutor, o entortamento inicial de bandas contribuiria para o efeito do entortamento das bandas (altura da barreira de potencial) gerado pela interação das espécies de gás com a superfície do SMO, o qual causaria uma mudança na altura da barreira, de acordo com a espécie de gás, melhorando a transdução.

### 1.4.3.3 Microestrutura

As características microestruturais da camada de detecção, além do tamanho e forma dos grãos, a porosidade, e sua espessura também influenciam a resposta sensora do SMO. As diferentes morfologias das nanoestruturas são caracterizadas por apresentar uma maior área de superfície, a qual permite a adsorção na superfície de uma maior quantidade de espécies de gás otimizando sua resposta sensora. Como foi mencionado anteriormente, camadas de detecção porosas permitem a interação de todos os grãos da camada do SMO com as espécies de gás, melhorando a área de superfície. Isto é devido à difusão do gás através dos poros da camada do SMO, que depende do tamanho médio dos poros e da temperatura de operação. Se todos os caminhos de percolação na camada são acessíveis

ao gás, há uma mudança na resistência elétrica que contribui ao melhoramento da resposta sensora [81]. Além disso, uma rápida difusão do gás na camada de detecção é associada a um melhoramento do tempo de resposta [82]. Em camadas de detecção espessas a resposta sensora é melhorada pela difusão do gás através dos poros enquanto em camadas finas a resposta sensora é melhorada pelo aumento da área de superfície causado pelos poros e pela eficiência das reações de superfície.

#### 1.4.4 Características dos Sensores de Gás

A avaliação do desempenho dos sensores de gás a base de SMO pode ser realizada por vários parâmetros operacionais, que são relevantes para uma boa e confiável detecção. Os parâmetros comumente investigados são: resposta sensora, tempo de resposta e recuperação, temperatura de operação, estabilidade, repetitividade, seletividade e limite de detecção [68].

##### 1.4.4.1 Resposta Sensora

A resposta sensora  $S$  é o parâmetro que permite determinar se há uma variação mensurável de uma das propriedades físicas ou químicas do material de detecção (de acordo com o princípio de funcionamento do sensor), quando exposto a uma concentração específica de gás. Em nosso caso (sensor de gás químico-resistivo), a resposta sensora pode ser quantificada pela variação relativa da resistência elétrica do SMO e definida para os gases redutor e oxidante como:

$$S_{\text{gás redutor}} = \frac{R_a - R_g}{R_g} \quad (1.4.14)$$

$$S_{\text{gás oxidante}} = \frac{R_g - R_a}{R_a} \quad (1.4.15)$$

sendo  $R_a$  a resistência do material antes da exposição ao gás de análise (resistência do ar) e  $R_g$  a resistência do material quando exposto ao gás de análise.

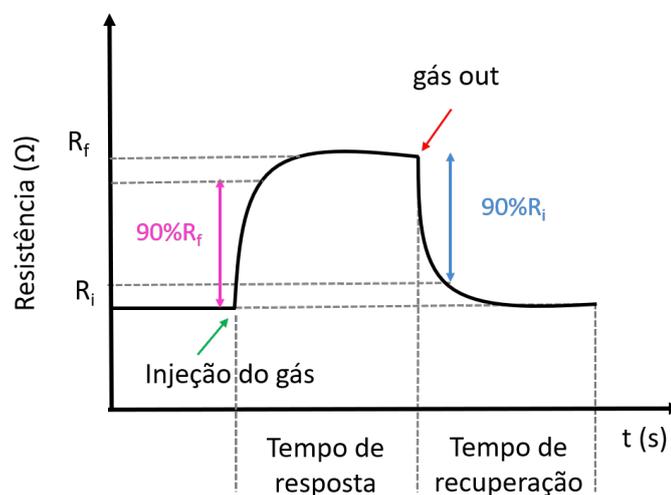
A resposta sensora do SMO ao gás de análise varia com a temperatura, devido à ativação térmica das reações químicas na superfície e da condutividade elétrica. Além disso, a resposta sensora também depende da concentração do gás de análise  $[C]$  e pode ser descrita pela relação [83]:

$$S = a [C]^n \quad (1.4.16)$$

onde  $a$  e  $n$  são constantes.  $n$  geralmente é 0,5 ou 1, dependendo da carga das espécies na superfície e da largura da região de depleção do material sensor [83].

#### 1.4.4.2 Tempo de Resposta e Recuperação

O tempo de resposta de um sensor de gás é o tempo necessário no qual a resistência elétrica do SMO atinge 90 % de seu valor de resistência elétrica final  $R_f$ , quando exposto a uma determinada concentração do gás de análise. Após a exposição ao gás de análise, o tempo que demora a resistência elétrica  $R_f$  para retornar a 90 % de seu valor de resistência elétrica inicial,  $R_i$ , é denominado de tempo de recuperação [73]. Na figura 1.4.6 são representados os tempos de resposta e de recuperação em uma curva de resposta sensora de um SMO para um ciclo de exposição a um gás de análise. Os tempos de resposta e recuperação são parâmetros essenciais para determinar a aplicação prática do sensor de gás, e dependem da temperatura, da concentração do gás de análise e da espessura do material de detecção.



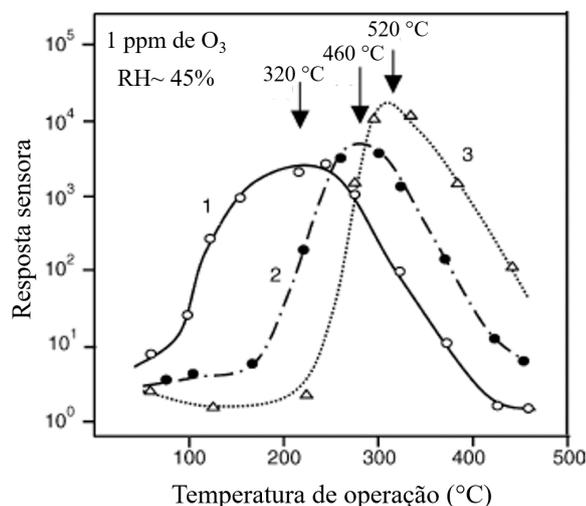
**Figura 1.4.6:** Curva de variação da resistência elétrica do SMO ao gás de análise com seus respectivos tempos de resposta e recuperação.

#### 1.4.4.3 Temperatura de Operação ou Trabalho

Dado que a temperatura governa os processos de adsorção e dessorção de gás na superfície do SMO, assim como sua condutividade elétrica, a resposta sensora ao gás de análise é dependente da temperatura. O comportamento da resposta sensora do SMO em função da temperatura de operação exibe um máximo conforme aumenta a temperatura, como apresentado na figura 1.4.7 [4]. Este comportamento é devido à adsorção e dessorção de gás na superfície do SMO que são favorecidas pela energia cinética das espécies de gás em baixa e alta temperatura, respectivamente.

A temperatura na qual o SMO apresenta o valor máximo de resposta sensora ao gás de análise é denominada de temperatura de operação ótima, e depende do SMO e do

gás de análise. Em geral, os sensores de gás de SMO funcionam em temperaturas entre 200-500 °C [84], entretanto há também os que funcionam à temperatura ambiente [85, 86].



**Figura 1.4.7:** Resposta sensora do filme fino de SnO<sub>2</sub> a 1 ppm de gás O<sub>3</sub> em função da temperatura de operação para três temperaturas de deposição [4].

#### 1.4.4.4 Umidade Relativa

Em uma atmosfera úmida, o vapor de água é adsorvido sobre a superfície do SMO e sua interação com a superfície do SMO pode resultar em uma co-adsorção das moléculas de água sobre outras espécies de gás adsorvidas ou na adsorção de íons OH (dissociação da molécula de água), que afetam a condução elétrica do SMO e conseqüentemente a resposta sensora ao gás de análise. A co-adsorção das moléculas de água, dependendo do nível de umidade, pode formar uma camada de moléculas de água sobre a superfície do SMO dificultando a adsorção das moléculas do gás de análise e interferindo na obtenção de sua resposta sensora. Por outra parte, a adsorção dos íons OH mudam a resposta sensora ao gás de análise pela geração de elétrons que são fornecidos pelas  $V_O$  após a formação dos íons na superfície entre um H dissociado e o oxigênio da rede, ou pela mudança da afinidade eletrônica do oxigênio da matriz do SMO através da formação de íons OH que atuam como doadores, formados pela difusão do H dissociado na rede cristalina [87]. Independentemente do efeito da adsorção do vapor de água na superfície do SMO, sua resposta sensora ao gás de análise é afetada, de modo que é necessário encontrar materiais que sejam menos sensíveis à umidade ou garantir uma confiabilidade da resposta sensora em uma determinada faixa de umidade.

#### 1.4.4.5 Estabilidade

A estabilidade de um sensor de gás é associada à reprodutibilidade dos parâmetros de detecção em um período de tempo. As consecutivas reações químicas entre o gás de análise e a superfície do SMO em temperaturas entre 200-500 °C podem resultar em um envenenamento ou deterioramento da superfície do SMO, imediatamente após o uso ou ao longo do tempo de uso, alterando os parâmetros de detecção e prejudicando o tempo de vida útil do sensor de gás. Pequenas variações nos parâmetros de detecção são inevitáveis e esperadas durante a detecção do gás, devido às pequenas flutuações na atmosfera ambiente (umidade) e inclusive na temperatura, que afetam a resistência do material de detecção.

#### 1.4.4.6 Seletividade

A seletividade é a capacidade do sensor de gás de detectar um gás particular entre uma mistura de gases (interferentes), isto é, apresentar uma maior resposta sensora para um gás específico e uma menor resposta para outros gases. Os sensores de gás a base de SMO apresentam uma baixa seletividade, dado que podem ter valores similares de resistência elétrica para diferentes espécies e concentrações de gás.

#### 1.4.4.7 Limite de Detecção

O limite de detecção do sensor de gás é definido como a menor concentração do gás de análise que pode ser detectada em uma determinada temperatura. O limite de detecção adequado depende da área de aplicação específica do sensor de gás (industrial ou ambiental) e da espécie de gás, sendo necessários limites de detecção, da ordem de dezenas de ppb (baixos) ou ppm (altos).

## 2 Materiais e Métodos

Nesta seção será apresentada uma descrição geral do método de síntese empregado para a deposição dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  e as técnicas de caracterização empregadas no desenvolvimento deste trabalho. Além disso, também serão mostrados os resultados de um estudo da deposição de filmes de ZnO em substrato de vidro e Si (100) variando a molaridade do precursor.

### 2.1 Método de Síntese: Spray Pirólise

A técnica de spray pirólise é considerada um método de deposição química de filmes (finos e espessos) que utiliza uma solução precursora na fase líquida (reagente + solvente), sendo habitualmente usada para fabricação de vidros condutores [88] e filmes de materiais óxidos [54, 4, 89] e sulfetos [90, 91, 92].

A spray pirólise é baseada na pulverização de uma solução precursora em um substrato aquecido. Existem variações de metodologia, algumas depositam partículas nanométricas crescidas previamente por outros métodos, outras utilizam um precursor que reagirá à temperatura e/ou solução no processo de deposição. Para o desenvolvimento do presente estudo, foi adotada a última abordagem em que ocorrem os processos de evaporação do solvente e decomposição do precursor que dão origem ao composto esperado.

Nos últimos anos, nosso grupo de pesquisa tem feito uso da técnica de spray pirólise para a obtenção de filmes finos de óxido de zinco (ZnO). O processo consiste basicamente dos seguintes componentes:

- Soluções precursoras aquosas elaboradas com água destilada. Isto garante um processo ecologicamente viável, evitando a utilização de solventes com relativa toxicidade como etanol, metanol, acetona, clorofórmio, etc.
- Os solutos são, dentro do possível, a base de acetatos. A temperatura de pirólise nestes compostos não é elevada e permite trabalhar em um intervalo de temperatura entre 200-300 °C.
- O gás de arraste utilizado é o ar comprimido obtido por meio de um compressor odontológico sem óleo. Além disso, estão instalados filtros no trajeto da tubulação para evitar contaminação remanescente de água da atmosfera.

O sistema de deposição na figura 2.1.3 foi montado no interior de uma capela química com exaustão adequada. O bico pulverizador é adaptado de uma pistola de funilaria e o aquecimento do substrato é realizado por uma placa quente comercial. Os substratos são presos a um suporte que possui um termopar acoplado. O fluxo da solução precursora foi melhorado no decorrer do tempo, partindo de gotejamento, passando por um fluxômetro de líquidos e ultimamente por uma bomba de seringa. Estabelecemos o fluxo de solução no intervalo de 0,2-0,3 mL/min. O controle de todos estes parâmetros garante a formação dos filmes finos.

É interessante demonstrar, antes de adicionar um dopante, as características dos filmes de ZnO puro. A concepção principal do processo de deposição adotado baseia-se em um crescimento similar ao realizado pelo método de deposição química por vaporização (CVD-*Chemical Vapor Deposition*), que ocorre à medida em que as gotículas pulverizadas aquecem a caminho do substrato. Para que a quase totalidade das gotículas estejam em fase de vapor, é necessário que sejam de tamanho reduzido, além de que a temperatura no trajeto não seja elevada o suficiente para levar à produção de partículas sólidas que seriam depositados na superfície.

Esta combinação de condições leva ao estabelecimento de uma sobrepressão do gás de arraste em 0,1 MPa ( $\sim 1$  bar manométrico) e a temperaturas de crescimento acima de 220 °C. Entretanto, as placas de aquecimento comerciais não possuem potência suficiente para manter a temperatura do substrato elevada. Assim, trabalhamos em um processo cíclico que consiste nas seguintes etapas: i) pulverização da solução precursora quando o substrato encontra-se a 300 °C. ii) à medida que o fluxo de ar atinge o substrato, a temperatura da mesma decai gradativamente. Em razão disto, mantemos a pulverização até que a temperatura seja de 220 °C. iii) A pulverização é interrompida e a temperatura de substrato é gradativamente aumentada até 300 °C, definindo o ciclo de uma camada. Em 300 °C, um novo ciclo se inicia. O crescimento de uma amostra é então finalizado com a conclusão da etapa iii)

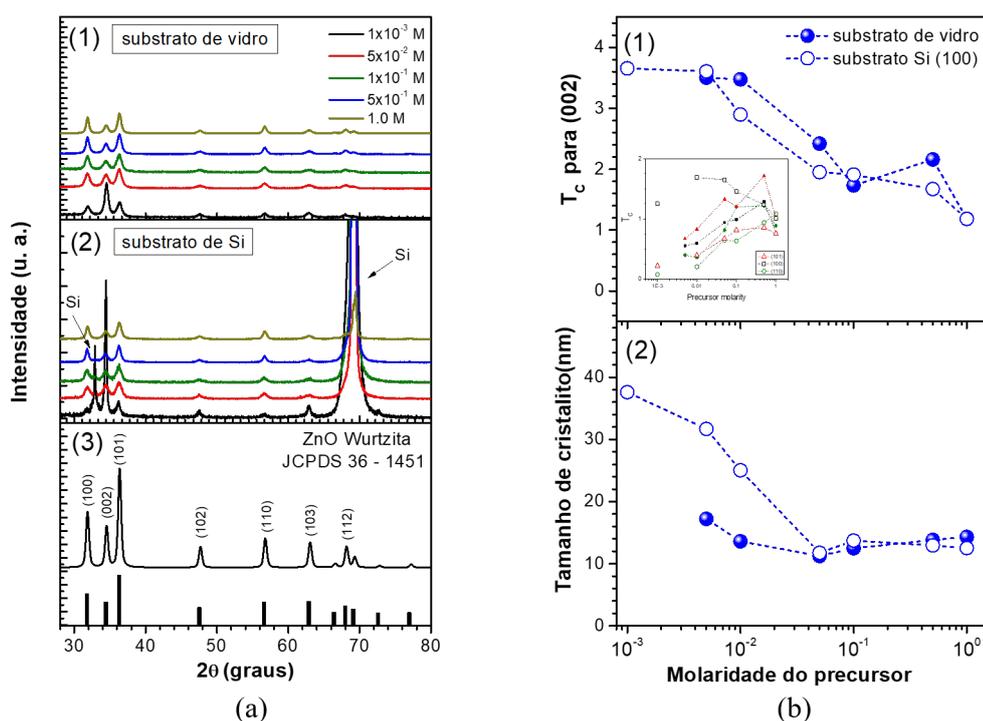
A quantidade de ciclos e o tempo no qual a deposição ocorre são assim importantes parâmetros para o controle da espessura dos filmes obtidos pela técnica de spray pirólise. Outro parâmetro relevante é a diluição do precursor na solução aquosa. Esta diluição é quantificada pela molaridade da solução, cuja definição é:

$$M = \frac{\text{número de mols do soluto}}{1 \text{ litro de solvente}} \quad (2.1.1)$$

Descrevemos abaixo os resultados de uma investigação variando-se a molaridade em ordens de grandeza de  $M = 1 \times 10^{-3}$ -1 para dois tipos de substrato: vidro borossilicato e Si (100) [5].

Do ponto de vista estrutural e morfológico, soluções com molaridades maiores que

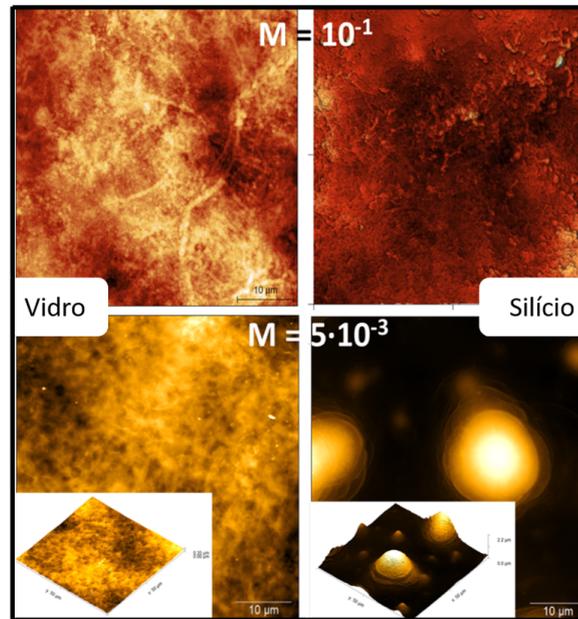
0,1 definem um filme com natureza policristalina próxima de estruturas de ZnO na forma de pó. Os difratogramas da figura 2.1.1 (a) exibem este caráter, cujas intensidades são equivalentes às do padrão reportado na ficha JCPDS (The Joint Committee on Powder Diffraction Standards) No: 36-1451, ou seja, definidas pelo fator de estrutura da simetria wurtzita. Para o substrato de vidro em molaridades menores, nota-se uma tendência ao ordenamento ao longo da direção do eixo c, ou seja, a direção (002). Este ordenamento, quantificado através do fator de textura, é exibido na figura 2.1.1 (b).



**Figura 2.1.1:** (a) Difratogramas de raios X das amostras crescidas sobre os substratos de (1) vidro e (2) Si (100). (3) Padrão de referência para o ZnO policristalino com estrutura wurtzita. (b) (1) fator de textura calculado para o plano (002) para os filmes crescidos sobre os substratos de vidro e Si, e calculado para os planos (101), (100), e (110) no *inset*. A direção preferencial dos filmes é (002) para as molaridades menores que  $1 \times 10^{-2}$  e (2) influência do substrato sobre o tamanho de cristalito na direção do plano (002) [5].

Os substratos de Si (100) foram limpos previamente por meio de um processo consistindo de duas etapas: i) remoção de compostos orgânicos pelo uso de uma solução de  $H_2SO_4$  e  $H_2O_2$  (8:1) e ii) remoção de metais pelo uso de uma solução de  $H_2O$ , HCl e  $H_2O_2$  (proporção em volume 5:1:1). Não foi realizada a limpeza do óxido  $SiO_2$  residual.

Para o substrato de Si na figura 2.1.1 nota-se que tal como no substrato de vidro, à medida que a molaridade da solução precursora é menor, o fator de textura na direção (002) também aumenta. Adicionalmente, o tamanho de cristalito  $D$  também aumenta, mas em contraste com os substratos de vidro, ele é maior. Isto indica uma influência da cristalinidade do substrato mesmo na presença de uma camada de  $SiO_2$  residual típica, ou



**Figura 2.1.2:** Imagens de AFM de  $50\mu\text{m} \times 50\mu\text{m}$  para as molaridades do precursor  $1 \times 10^{-1}$  e  $5 \times 10^{-3}$  e o efeito sobre os substratos [5].

seja, menor que 5 nm.

As imagens de microscopia de força atômica AFM (figura 2.1.2) mostram características distintas na morfologia dos filmes crescidos em substrato de vidro borossilicato e em silício cristalino (Si (100)). Quando utilizado o substrato de vidro, a superfície do filme obtido tende a ser mais uniforme e, no caso, sua rugosidade  $R_g = 140$  nm. Já para o substrato de Si, a superfície do filme exhibe estruturas do tipo domo, ou seja, domínios que podem estar correlacionados à melhor qualidade cristalina. Esta cristalização pode estar associada à natureza hidrofílica remanescente da superfície do Si, em regiões na qual o óxido remanescente apresenta falhas.

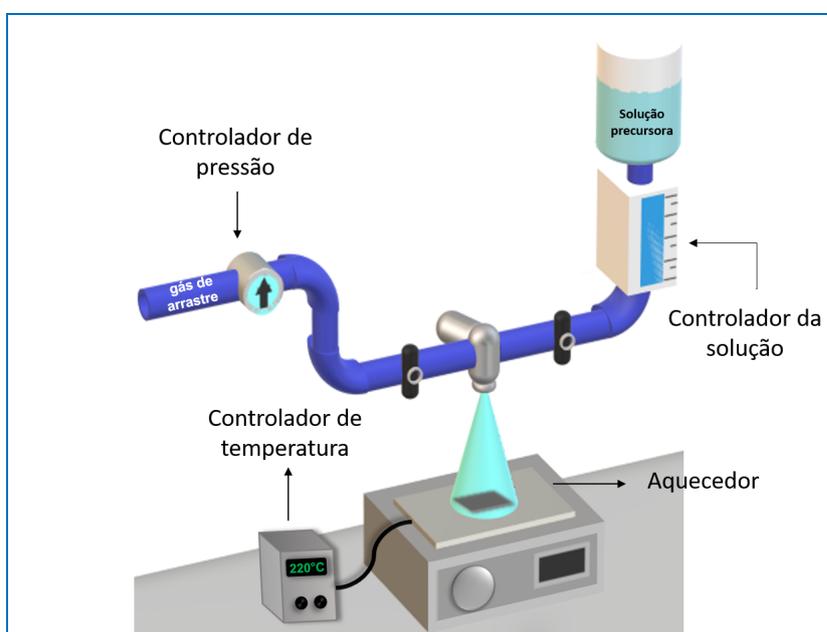
Concluindo, nossos resultados mostraram que filmes finos de ZnO crescidos pela técnica de spray pirólise exibem uma ótima qualidade cristalina quando utilizadas condições de alta diluição do precursor na solução aquosa, ou seja, para molaridades menores.

### 2.1.1 Deposição de Filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

Os filmes finos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  com  $0 \leq x \leq 15$  % mol de Co foram depositados pelo método de spray pirólise utilizando os seguintes precursores: acetato de zinco dihidratado ( $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , Synth) e acetato de cobalto tetrahidratado ( $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , Synth). Inicialmente, as soluções de acetato de zinco e acetato de cobalto de molaridade  $4 \times 10^{-3}$  foram preparadas ao diluir, separadamente, cada acetato em água destilada sob constante agitação em temperatura ambiente durante 60 minutos. Essas duas soluções foram utilizadas como os precursores dos filmes, sendo a primeira para o filme de ZnO,

e uma mistura das duas soluções em proporções adequadas de volume para garantir as concentrações de Co ( $x = 1; 2,5; 5; 7,5$  e  $15$  % mol) dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Antes do processo de deposição, as soluções precursoras foram agitadas à temperatura ambiente por 30 minutos para garantir sua completa mistura.

Os substratos utilizados na deposição dos filmes foram todos de Si (100) e, unicamente, para as medidas de detecção de gás foram utilizados substratos de  $SiO_2/Si$  com eletrodos interdigitados de Pt. Os substratos foram limpos com o auxílio de acetona, álcool isopropílico e água destilada, sendo mantidos em ultrassom por um período de 5 minutos. Após este processo, a secagem dos substratos foi realizada com o auxílio de um jato de ar comprimido seco.

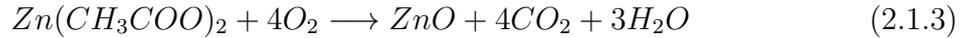


**Figura 2.1.3:** Esquema da montagem experimental de spray pirólise para a deposição dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

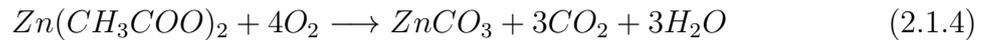
Os filmes foram obtidos usando a montagem ilustrada na figura 2.1.3 com os seguintes parâmetros de deposição: ar comprimido com pressão de 0,1 MPa como gás de arraste, fluxo da solução de  $\sim 0,25$  ml/min, temperatura do substrato entre 220-300 °C, distância do spray ao substrato de 10 cm que garante uma área de deposição de aproximadamente 4cmx4cm, e tempo de deposição por camada/ciclo de aproximadamente 4 min.

A fase do ZnO na temperatura de deposição empregada e em presença de oxigênio pode ser formada pela desidratação e transformação do acetato de zinco nos produtos óxido de zinco, dióxido de carbono e água, segundo as reações descritas nas equações 2.1.2 e 2.1.3.





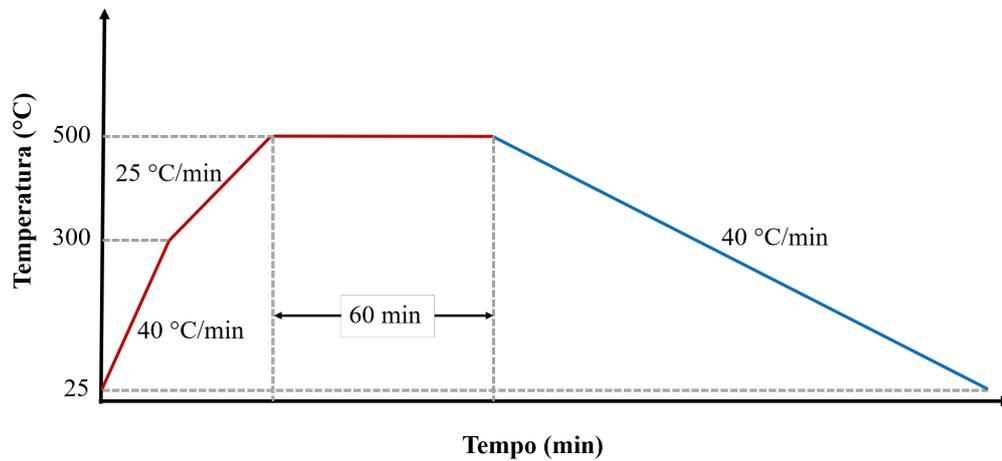
Alternativamente, a formação da fase do ZnO pode ocorrer através da transformação do acetato de zinco desidratado em carbonato de zinco que será finalmente transformado nos produtos óxido de zinco e dióxido de carbono, de acordo com as reações descritas nas equações 2.1.4 e 2.1.5.



Com o intuito de modificar a superfície das amostras depositadas e estudar o efeito em suas propriedades, amostras selecionadas foram tratadas termicamente a 500 °C durante 1h de acordo com o rampa de temperatura descrita na figura 2.1.4 para as atmosferas de nitrogênio e oxigênio. O tratamento térmico foi realizado em um forno que contém um tubo de quartzo horizontal que passa através dele, e permite manter o fluxo contínuo gás de cada atmosfera utilizada.

Durante o tratamento, a superfície da amostra pode ser alterada devido à remoção da contaminação residual do processo de síntese, e às mudanças nos defeitos cristalinos geradas pela difusão dos átomos na rede. Em uma atmosfera de oxigênio são favorecidas, as ligações metal-oxigênio e a redução das regiões deficientes de oxigênio nas amostras. No caso de uma atmosfera de nitrogênio, promove-se uma redução de átomos de oxigênio nas amostras e a possível interação do nitrogênio com a superfície através da substituição de oxigênio por nitrogênio ( $\text{N}_\text{O}$ ), ligações metal-nitrogênio, C-N, e/ou O-N. Portanto, o tratamento térmico nas duas atmosferas afetará a estequiometria das amostras.

As amostras depositadas foram classificadas em 3 grupos como apresentado na tabela 2.1.1. No primeiro grupo se encontram as amostras nas quais variou-se a concentração de cobalto  $x= 0; 1; 2,5; 5; 7,5$  e 15 % mol; O segundo grupo contém as amostras com concentrações de Co  $x= 0; 2,5$  e 5 % mol que foram tratadas termicamente em atmosferas de nitrogênio e oxigênio. O terceiro grupo, crescido unicamente em substratos de Si com eletrodos para as medidas de detecção de gás, inclui as amostras com concentrações de Co  $x= 0$  e 5 % mol de diferentes espessuras, depositadas variando o número de camadas/ciclos entre 2, 5 e 10.



**Figura 2.1.4:** Etapas do tratamento térmico realizado nos filmes finos para as atmosferas de nitrogênio e oxigênio.

**Tabela 2.1.1:** Classificação das amostras depositadas de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Grupo de amostras	Nome do grupo	Atmosfera ou camadas/ciclos	Concentração de Co $x$ (%)	Nome da amostra
Primeiro	Variação da concentração de Co		0	ZnO
			1	ZnOCo1
			2,5	ZnOCo2,5
			5	ZnOCo5
			7,5	ZnOCo7,5
			15	ZnOCo15
Segundo	Tratamento térmico	Nitrogênio	0	ZnO_N <sub>2</sub>
			2,5	ZnOCo2,5_N <sub>2</sub>
			5	ZnOCo5_N <sub>2</sub>
		Oxigênio	0	ZnO_O <sub>2</sub>
			2,5	ZnOCo2,5_O <sub>2</sub>
			5	ZnOCo5_O <sub>2</sub>
Terceiro	Espessura	2		ZnO_2ciclos
		5		ZnO_5ciclos
		10		ZnO_10ciclos
		2		ZnOCo5_2ciclos
		5	5	ZnOCo5_5ciclos
		10		ZnOCo5_10ciclos

## 2.2 Técnicas de caracterização

### 2.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A caracterização estrutural dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  como-crescido e com tratamento térmico, foi realizada através da técnica de difração de raios-X. Esta técnica permite a identificação da fase e da estrutura cristalina dos filmes, além da determinação de parâmetros cristalinos como o tamanho de cristalito e o parâmetro de rede.

A técnica consiste em incidir um feixe de raios X sobre uma amostra sólida cristalina e detectar os raios X difratados pelos átomos da rede cristalina. A difração ocorre quando os raios X espalhados pelos átomos nos planos cristalinos, espaçados uma distância  $d$  na rede cristalina, interferem construtivamente de acordo com a lei de Bragg:

$$2d\sin\theta = n\lambda \quad (2.2.1)$$

onde  $n$  é número inteiro,  $\lambda$  é comprimento de onda dos raios X,  $\theta$  é o ângulo de incidência e  $d$  é a distância interplanar

As análises foram realizadas no Departamento de Física da UFSCar em um difratômetro *Shimadzu* modelo *XRD-6100*, na configuração Bragg-Bretano, utilizando a radiação  $Cu K_\alpha$  ( $\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$ ), a voltagem de 40 kV, o ângulo de varredura  $2\theta = 10-60^\circ$ , passo de  $0,02^\circ$  e velocidade de varredura de  $0,5^\circ/\text{min}$ . Todos os difratogramas foram obtidos à temperatura ambiente.

### 2.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características microestruturais dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  como-crescidos e após tratamento térmico foram analisadas através de micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura. As micrografias de MEV permitem obter informação sobre a superfície da amostra tal como: trincas, fissuras, geometria dos grãos, distribuições de tamanho de grão e tamanho médio de grão.

As imagens de MEV são geradas pela varredura de um feixe de elétrons focalizado por lentes eletromagnéticas sobre a superfície da amostra. Quando o feixe de elétrons incide sobre a amostra, sua interação com os átomos da amostra ocasiona as emissões de elétrons retro-espalhados e de elétrons secundários, devido ao espalhamento elástico com o núcleo e ao espalhamento inelástico com os elétrons das camadas internas do átomo, respectivamente. Os elétrons secundários têm energias  $> 50 \text{ eV}$  e podem ser facilmente absorvidos antes de ser ejetados, por isso somente aqueles que se encontram muito próximos da superfície podem ser coletados pela detector para formar as imagens (modo SEI).

As micrografias de MEV foram obtidas no modo SEI com magnificações de 10.000, 50.000 e 150.000 vezes, em um microscópio eletrônico de varredura *Zeiss* modelo *Supra 35*

do Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da UFSCar.

A espessura dos filmes foi determinada por meio de micrografias de MEV de seção transversal. Para a obtenção das micrografias os filmes foram clivados ao meio.

### 2.2.3 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

A espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) foi utilizada para realizar a análise química da superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  como-crescidos e com tratamento térmico. Esta técnica consiste na fotoemissão de elétrons após a excitação da superfície da amostra por um feixe de raios X. A fotoemissão acontece quando os elétrons da amostra absorvem fótons de raios X e são ejetados de seus níveis de energia. A relação que governa a fotoemissão é dada por:

$$E_K^{SP} = h\omega - (E_B^F + \phi_{SP}) \quad (2.2.2)$$

onde  $E_K$  é energia cinética do elétron no detector,  $h\omega$  é energia do fóton de raio-X,  $E_B^F$  é a energia de ligação do elétron referente ao nível de fermi e  $\phi_{SP}$  função de trabalho do espectrômetro. Os elétrons ejetados (fotoelétrons) são coletados por um analisador de elétrons que mede o número de elétrons que saem da amostra e sua energia cinética característica, permitindo a identificação dos elementos da superfície e seus estados de oxidação. As análises de XPS foram realizadas no Laboratório Nacional de Nanotecnologia-LNNano do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais-CNPEN em um espectrômetro de fotoelétrons de raios X *Thermo Scientific* com radiação monocromática Al- $K\alpha$  (1486,6 eV). Os espectros de ampla varredura (*survey scan*) e de alta resolução foram coletados com um passo de 1 eV e de 0,1 eV, respectivamente. A correção dos efeitos de carga sobre a energia de ligação dos espectros foi realizada usando como referência o valor de 284,8 eV do pico principal da região C 1s para o carbono adventício. Os espectros obtidos foram analisados no *software CasaXPS* e utilizando a linha de base Shirley.

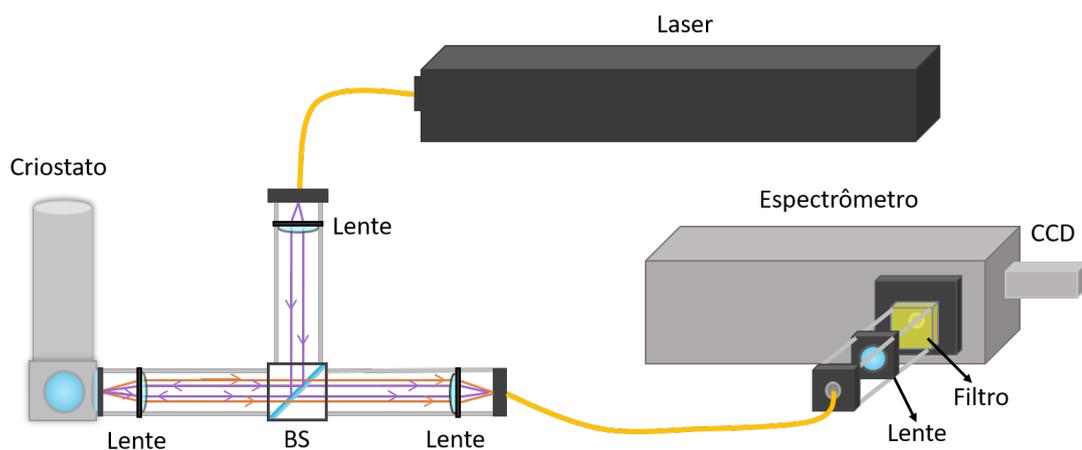
### 2.2.4 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

As propriedades ópticas dos filmes em função da temperatura foram avaliadas utilizando a espectroscopia de fotoluminescência. Esta técnica permite obter informação sobre o *band gap*, e os níveis de defeitos e impureza da amostra, através da emissão de fótons pela amostra após a excitação da mesma com uma fonte de radiação eletromagnética monocromática (laser).

A fotoluminescência pode ser descrita em três etapas: absorção de fótons, termalização e recombinação radiativa. Quando a amostra é excitada com um laser de maior ou igual energia ao *band gap*  $E_g$  da amostra, um fóton é absorvido por um elétron na banda de

valência e promovido à banda de condução, gerando um buraco na banda de valência. Se a energia do fóton  $E_f$  é maior que  $E_g$ , o elétron e o buraco termalizam, cedem o excesso de energia, até relaxar aos mínimos de banda de condução e valência, respectivamente, através de processos não radiativos. Finalmente, o elétron e o buraco retornam às suas respectivas posições iniciais nas bandas, por meio da recombinação elétron-buraco, emitindo um fóton de energia característica. Esta emissão de energia característica, além da transição banda-banda, pode ser devida às transições que envolvem níveis de energia localizados dentro do *band gap* da amostra. Deste modo, os espectros de PL podem ser formados por várias emissões com energias/comprimentos de onda nas regiões ultravioleta, visível e infravermelha.

As medidas de PL foram realizadas no Grupo de Nanoestruturas Semicondutores (GNS) do Departamento de Física da UFSCar, usando um laser de He-Cd com comprimento de onda  $\lambda = 325$  nm como fonte de excitação, um criostato *Janis Research CCS-150*, um espectrômetro *Andor* modelo *Shamrock 500i* com uma CCD (*Charge-Coupled Device*) *Andor* modelo *iDus 420* como detector. Os espectros foram obtidos no intervalo de temperatura de 10-300 K utilizando a montagem experimental ilustrada na figura 2.2.1. O feixe do laser foi acoplado a uma fibra óptica que passa por uma lente para ser colimado, passando por um divisor de feixe (BS) e finalmente passa por uma lente para ser focalizado na amostra dentro do criostato. A radiação emitida pela amostra foi colimada por uma lente que passa pelo divisor de feixe para ser focalizada por uma lente em uma segunda fibra óptica, que leva a radiação até o espectrômetro sendo focalizada com uma lente. Para evitar as emissões de segunda ordem foi utilizado um filtro no caminho óptico entre a lente e o espectrômetro, introduzido nas medidas acima de 475 nm.



**Figura 2.2.1:** Esquema da montagem experimental de espectroscopia de fotoluminescência (PL). A linha roxa representa o laser e a linha laranja representa a radiação emitida pela amostra após a excitação com o laser.

## 2.2.5 Detecção de Gás: Medidas Elétricas

As medidas de detecção de gás são do tipo quimiorresistiva, dadas pela variação da condutividade/resistência elétrica devido à interação da amostra (camada sensora) com o gás de análise. No momento em que o gás de análise (reductor ou oxidante) entra em contato com a superfície da amostra (semicondutor tipo n ou tipo p), pode ocorrer uma reação química que causa uma mudança em sua resistência elétrica. A variação da resistência elétrica da amostra antes e após a interação com o gás de análise indica sua sensibilidade, permitindo determinar a resposta sensora ( $S$ ) e os tempos de resposta e recuperação da amostra em estudo.

Para realizar as medidas de detecção de gás, os filmes de ZnO e  $Zn_{1-x}Co_xO$  foram depositados sobre substratos de Si com uma camada de  $SiO_2$  de  $1\ \mu m$  e eletrodos interdigitados de Pt com espessura 100 nm e espaçamento entre os dígitos de  $50\ \mu m$  (figura 2.2.2). Os eletrodos interdigitados foram fabricados no Laboratório de Microfabricação do LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia, CNPEM, Campinas, SP) por um processo de litografia, utilizando a técnica de *sputtering* para o recobrimento do substrato com Pt. Este tipo de eletrodos representa uma configuração de resistores associados em paralelo que permite melhorar a transdução do sinal que provém da amostra, e sua posição embaixo do filme possibilita a interação do gás com toda a camada do filme, otimizando assim, o processo de detecção de gás.



**Figura 2.2.2:** Representação do substrato com eletrodos de Pt utilizado para a deposição dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . (a) vista transversal e (b) substrato com eletrodos interdigitados, espaçados  $50\ \mu m$  entre os dígitos.

As medidas de detecção de gás foram realizadas para o intervalo de temperatura 150 a  $350\ ^\circ C$  e para o gás  $O_3$  em uma câmara equipada com uma placa de aquecimento e com conexão às linhas de gás de ar sintético,  $NO_2$ ,  $NH_3$  e  $CO$ . O gás ozônio ( $O_3$ ) utilizado nas medidas de detecção de gás é formado em um gerador comercial (UVP, modelo P/N 90-0004-01), pelo qual passa o ar sintético, antes de chegar na câmara. Neste compartimento, as moléculas de  $O_2$  são oxidadas por meio de uma lâmpada de luz ultravioleta, formando, o  $O_3$ . Inicialmente, a amostra é colocada sobre a placa de aquecimento a uma temperatura de trabalho específica e exposta a um fluxo constante de  $500\ mL/min$  de ar sintético (controlado por fluxômetros de massa, MFC, Cole-Parmer) para a formação de uma linha de base, isto é, até a resistência elétrica atingir um valor constante. Depois da obtenção da uma linha de base estável, a amostra é exposta ao gás de análise até atingir um valor de

resistência elétrica relativamente constante. A resistência elétrica das amostras foi medida usando um eletrômetro *Keithley* modelo 6514.

As medidas foram realizadas nos grupos de Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA) do Instituto de Física de São Carlos da Universidade de São Paulo e Microsensores do Institut Matériaux Microélectronique Nanosciences de Provence (IM2NP) da Universidade de Aix-Marseille (França) para as amostras com concentração de Co  $x= 0$  e 5 % mol de diferentes espessuras (terceiro grupo de amostras), e no grupo de Materiais Multifuncionais Nanoestruturados do Departamento de Física da UFSCar para as amostras com variação da concentração de Co  $x= 0-15$  % mol e com tratamento térmico (primeiro e segundo grupo de amostras).

## 3 Caracterização Estrutural e Morfológica

Neste capítulo serão apresentados os resultados da identificação de fase, estrutura cristalina e microestrutura dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  como-crescidos ("as-grown"), submetidos a tratamento térmico em atmosfera controlada e de diferente espessura.

### 3.1 Difração de Raios X (DRX)

#### 3.1.1 Influência da Concentração de Co nos Filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$

A figura 3.1.1 mostra os difratogramas de raios X dos filmes como-crescidos ("as-grown") de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ( $0 \leq x \leq 15$  % mol de Co). Estes difratogramas exibem vários picos referentes ao filme, substrato (Si e Pt) e porta-amostra utilizado. A baixa intensidade dos picos relacionados ao filme é devida à pouca quantidade de material. Os picos de difração em aproximadamente  $34,49^\circ$  e  $36,20^\circ$  das amostras pura e dopadas correspondem aos planos (002) e (101) da fase cristalina hexagonal wurtzita do ZnO (JCPDS No: 36-1451). Dentro do limite de detecção fornecido pelo difratômetro de raios X empregado para a técnica de DRX, não foram evidenciados picos relacionados às fases de óxidos de cobalto ( $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) nem cobalto metálico nas amostras dopadas. Isto indica que para as concentrações utilizadas, os íons de cobalto foram homogeneamente incorporados na rede do ZnO, dentro do limite de solubilidade, indicando a formação da solução sólida  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ . Na literatura encontram-se estudos que reportam para o  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  limites de solubilidade para o Co até  $x=8$  % mol para nanobastões obtidos pelo método hidrotermal [93] e  $x=10$  % mol para filmes depositados por spray pirólise [94]. Enquanto, outros estudos com maiores concentrações de Co  $x=15$  % mol [95] e  $x=20$  % mol [35] relatam ausência de fases secundárias relacionadas ao cobalto em filmes depositados por spray pirólise. Mandal *et al.* [96] reportaram que o limite de solubilidade para o Co no ZnO depende da temperatura de preparação da amostra, em temperaturas  $\sim 300\text{-}500$  °C decresce linearmente de acordo com a taxa  $1 \times 10^{-3}/^\circ\text{C}$  e na temperatura  $300$  °C é  $x=20$  % mol (nanopartículas). Com base nestas informações, não é esperado ultrapassar o limite de solubilidade de Co na matriz ZnO para as concentrações e temperatura de crescimento empregadas.

A partir da análise dos difratogramas de raios X (figura 3.1.1) é possível observar que o pico (002) apresenta uma maior intensidade em todas as amostras. Este resultado é contrário ao reportado na ficha de referência do ZnO *bulk* (JCPDS No: 36-1451) onde

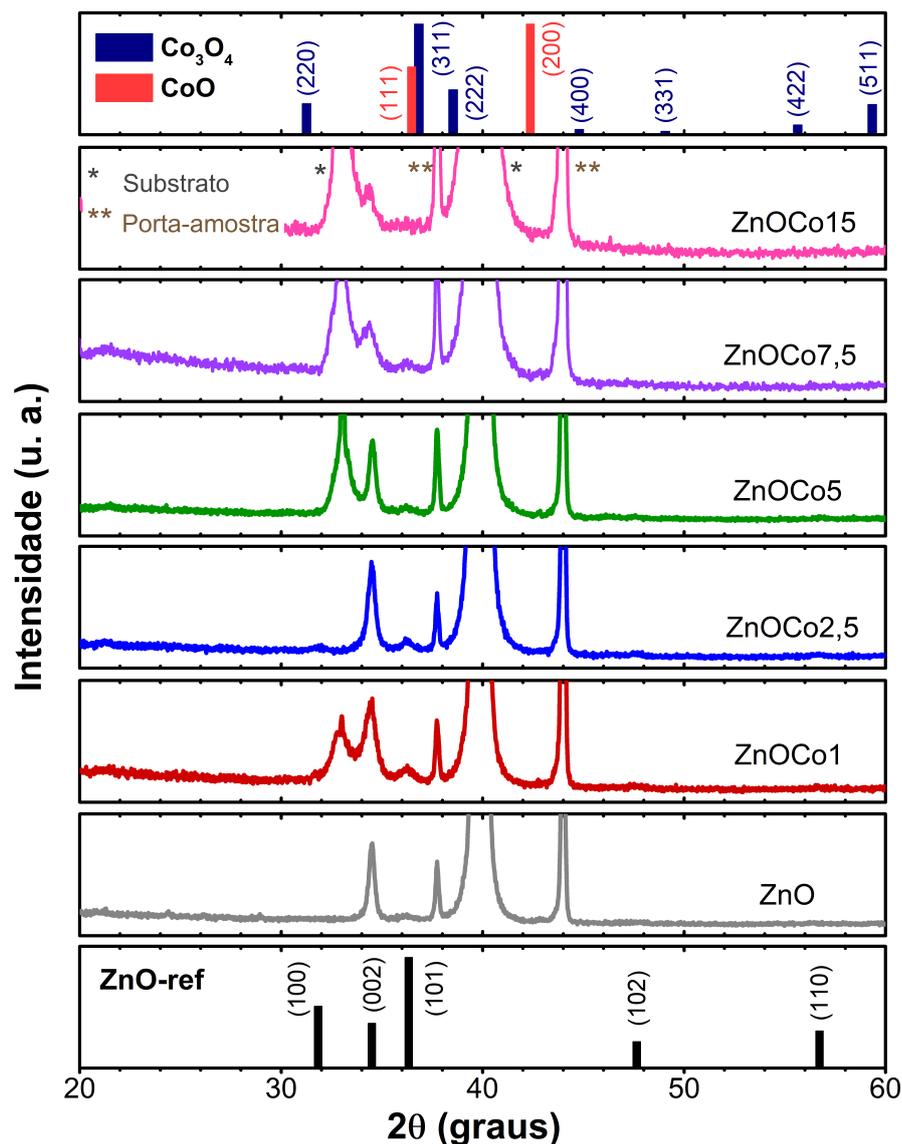


Figura 3.1.1: Difratogramas de raios X dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

o pico (101) é o mais intenso. Uma possível explicação para este comportamento é que os filmes depositados cresceram com orientação preferencial no eixo- $c$ , perpendicular ao plano do substrato, como foi reportado por outros autores na literatura para substratos de Si (cristalino) [97, 95] e inclusive vidro (amorfo) [42]. Este resultado pode ser devido à mínima energia livre de superfície do eixo- $c$  no ZnO que leva a uma auto-texturização do filme [98]. A auto-texturização pode ser modificada por condições específicas de síntese (temperatura, atmosfera, taxa de deposição, etc) [98, 99]. Além disso, também pode ser visto que a intensidade do pico (002) é reduzida em função da concentração de Co nas amostras.

A rede do ZnO pode sofrer algumas alterações pela adição de cobalto, como distorções que aumentam o grau de desordem estrutural. Assim, torna-se interessante considerar o

efeito do cobalto sobre o parâmetro de rede  $c$  e o tamanho de cristalito  $D$  dos filmes para o pico de difração com maior intensidade, (002). A relação para calcular o parâmetro de rede  $c$  foi obtida por meio da equação da distância interplanar e a equação da lei de Bragg, isto é:

$$\frac{1}{d_{hkl}} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}$$

na lei de Bragg

$$n\lambda = 2d_{hkl}\text{sen}\theta$$

e isolando  $c$  da equação, finalmente obtém-se para o plano (002)

$$c = \frac{\lambda}{\text{sen}\theta}$$

O tamanho de cristalito  $D$  calculou-se utilizando a equação de Scherrer [100]:

$$D = \frac{0,94\lambda}{FWHM\cos\theta}$$

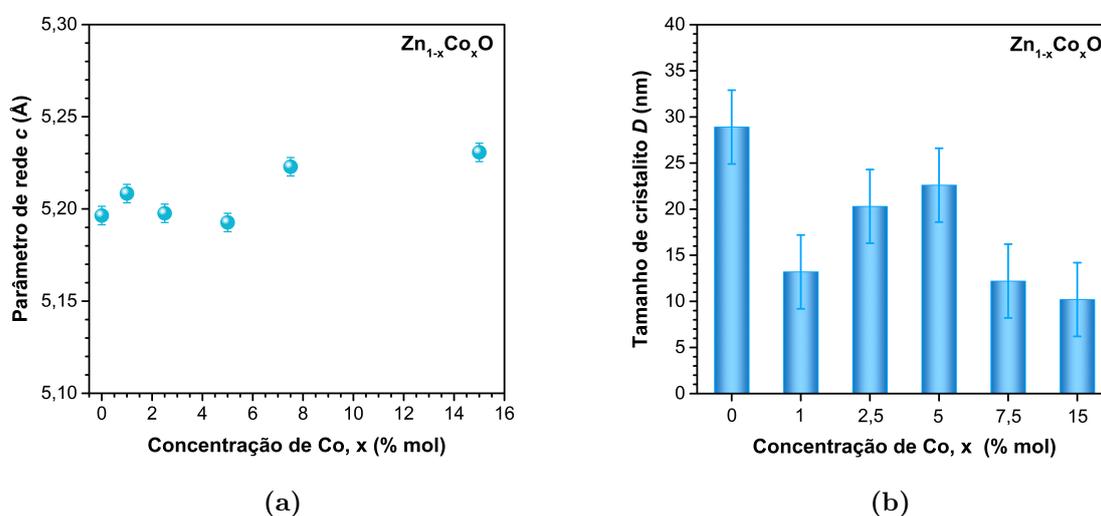
onde o comprimento de onda dos raios X  $\lambda = 1,540592 \text{ \AA}$  corresponde à linha  $K_\alpha$  do cobre;  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg;  $h, k$  e  $l$  são os índices de miller;  $a$  e  $c$  são os parâmetros de rede e  $FWHM$  é a largura a meia altura, do inglês *full width at half maximum*, do pico de difração em radianos. Os valores obtidos encontram-se na tabela 3.1.1.

**Tabela 3.1.1:** Valores do tamanho de cristalito, parâmetro de rede  $c$  e largura a meia altura ( $FWHM$ ) do pico DRX (002) dos filmes  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

Amostra	$2\theta$ (°)	$FWHM$ (°)	Parâmetro de rede $c \pm 0,005$ (Å)	Tamanho de cristalito $D \pm 4$ (nm)
ZnO	34,49	0,301	5,196	29
ZnOCo1	34,41	0,658	5,208	13
ZnOCo2,5	34,48	0,428	5,198	20
ZnOCo5	34,52	0,385	5,193	23
ZnOCo7,5	34,31	0,709	5,223	12
ZnOCo15	34,26	0,851	5,231	10

A figura 3.1.2a mostra o comportamento do parâmetro de rede  $c$  dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  em função da concentração de Co. Os valores do parâmetro  $c$  para os filmes

dopados em comparação ao filme puro são similares para os filmes ZnOCo2,5 e ZnOCo5, e apresentam um incremento para os filmes ZnOCo1; ZnOCo7,5 e ZnOCo15. As variações do parâmetro de rede  $c$  observadas podem ser associadas às distorções que induz a incorporação de Co na rede do ZnO, que dependendo da posição dos átomos resulta na expansão ou contração da rede ao longo do eixo- $c$  [101, 102]. Assim, uma diminuição do parâmetro de rede  $c$  pode ser causada pela substituição do íon  $\text{Zn}^{2+}$  pelo íon  $\text{Co}^{2+}$  dado que o raio iônico de  $\text{Co}^{2+}$  (0,58 Å) é menor que do  $\text{Zn}^{2+}$  (0,60 Å) na coordenação tetraédrica [103]. Portanto, um incremento de  $c$  pode ser ocasionado pela posição dos átomos em sítios intersticiais [104], sendo estes átomos de Co e/ou da matriz ZnO que se deslocam de suas posições normais na rede quando o Co é incorporado.



**Figura 3.1.2:** Variação do (a) parâmetro de rede  $c$  e (b) tamanho de cristalito  $D$  em função da concentração de Co dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

O tamanho de cristalito dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  diminui conforme aumenta a concentração de Co (3.1.2b), como também reportado na literatura [44, 105, 34]. A diminuição no tamanho de cristalito pode ser relacionada ao aumento do grau de desordem estrutural dos filmes, causado por variações do potencial cristalino com a incorporação de Co (impurezas) e/ou alteração da concentração defeitos pontuais. As amostras ZnOCo1; ZnOCo7,5 e ZnOCo15 apresentam os menores valores de tamanho de cristalito, o qual poderia ser um indicativo de que provavelmente elas tenham uma maior quantidade de defeitos cristalinos. Aparentemente, as amostras ZnCoO2,5 e ZnCoO5 têm quantidades de Co que produzem pequenas alterações na matriz ZnO sem ocasionar um incremento excessivo de seu grau de desordem estrutural.

Conclui-se que a incorporação dos íons de Co na rede do ZnO induz modificações que afetam o tamanho da rede e a desordem estrutural dos filmes  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  sem modificar a fase cristalina, i.e., ZnO hexagonal wurtzita. Estas modificações são basicamente referidas

aos defeitos pontuais que pode apresentar a matriz.

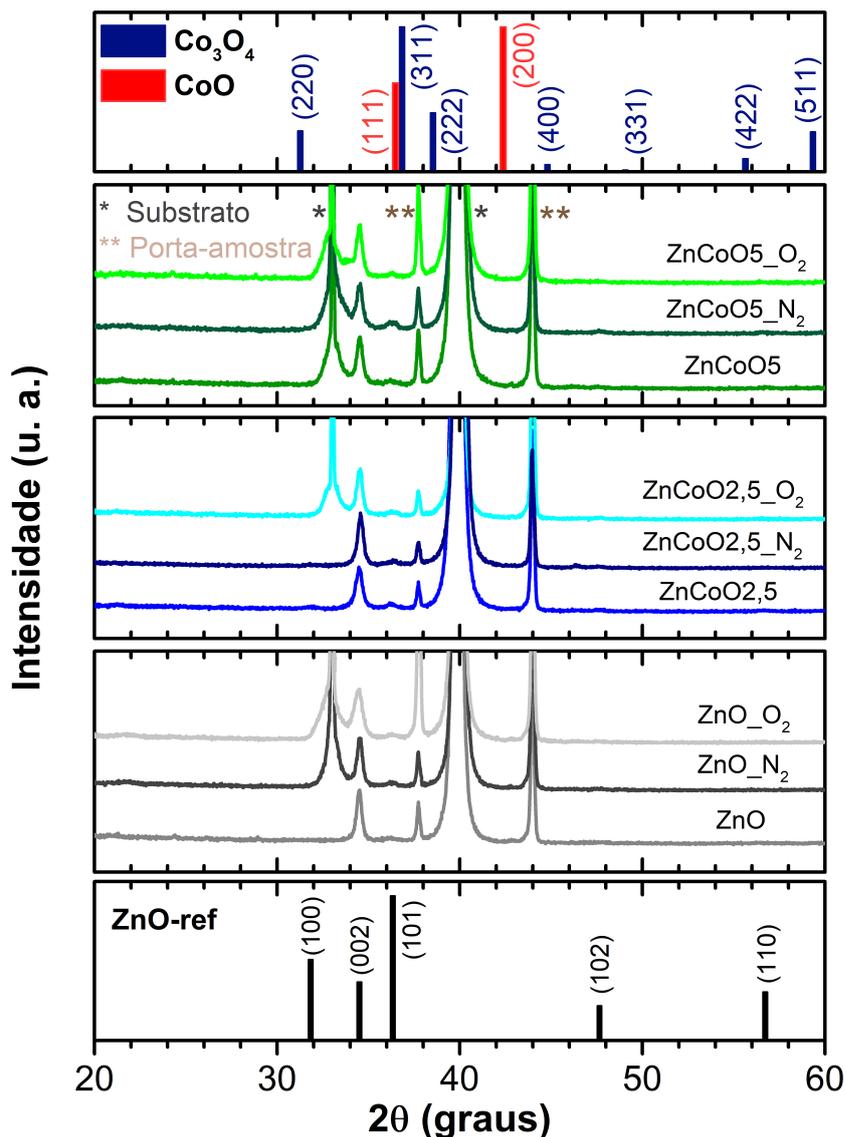
### 3.1.2 Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada

O tratamento térmico é uma ferramenta utilizada após o crescimento de amostras para melhorar a cristalinidade, controlar defeitos e obter fases cristalinas [106, 107, 108], uma vez que pode promover alterações na estrutura cristalina através do rearranjo dos átomos.

Os difratogramas de raios X das amostras ZnO, ZnCoO<sub>2,5</sub> e ZnCoO<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico na figura 3.1.3 apresentam dois picos correspondentes aos planos (002) e (101) da fase do ZnO hexagonal wurtzita (JCPDS No: 36-1451) e não há evidência de picos referentes a outras fases cristalinas dentro do limite de detecção do equipamento de difração de raios X empregado. Portanto o tratamento térmico conduzido em atmosfera controlada não alterou a fase cristalina das amostras.

De modo a evidenciar as mudanças estruturais induzidas pelo tratamento térmico foi calculado o parâmetro de rede  $c$  e o tamanho de cristalito  $D$  para todas as amostras, os valores se encontram na tabela 3.1.2. Na figura 3.1.4a pode-se apreciar o efeito do tratamento térmico sobre o parâmetro de rede  $c$  para as amostras ZnO, ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub>. As amostras ZnO e ZnOCo<sub>2,5</sub> revelam uma pequena variação dos valores de  $c$  para as atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, respectivamente, enquanto que a amostra ZnOCo<sub>5</sub> não apresenta uma influência no valor de  $c$  para as duas atmosferas investigadas. O aumento do parâmetro de rede  $c$  para a amostra ZnO sob uma atmosfera oxidante pode ser atribuído à difusão dos átomos de oxigênio adsorvidos na superfície da amostra. A difusão na rede pode levar o oxigênio a ocupar sítios intersticiais (O<sub>i</sub>) ou fazer ligações com zinco intersticial (Zn<sub>i</sub>) provocando uma distorção da rede cristalina ao longo do eixo- $c$ . No caso da amostra ZnCoO<sub>2,5</sub> em uma atmosfera redutora, a diminuição do parâmetro de rede  $c$  pode ser ocasionada pelo reordenamento dos átomos na rede cristalina.

A figura 3.1.4b mostra a influência do tratamento térmico sobre o tamanho de cristalito  $D$  das amostras. Nota-se que para a amostra ZnO a atmosfera de tratamento térmico redutora não alterou o tamanho de cristalito  $D$ , enquanto para a atmosfera de tratamento térmico oxidante este diminuiu quase à metade do valor da amostra como-crescida, sugerindo um incremento do grau de desordem estrutural gerado pelo aumento de defeitos pontuais provavelmente ocasionado pela difusão de oxigênio adsorvido na rede. Para as amostras dopadas ZnCoO<sub>2,5</sub> e ZnCoO<sub>5</sub> não houve um efeito das atmosferas de tratamento térmico investigadas sobre o tamanho de cristalito  $D$ . Este resultado indica que as distorções causadas pela incorporação de Co na rede cristalina não são alteradas pelo tratamento térmico.

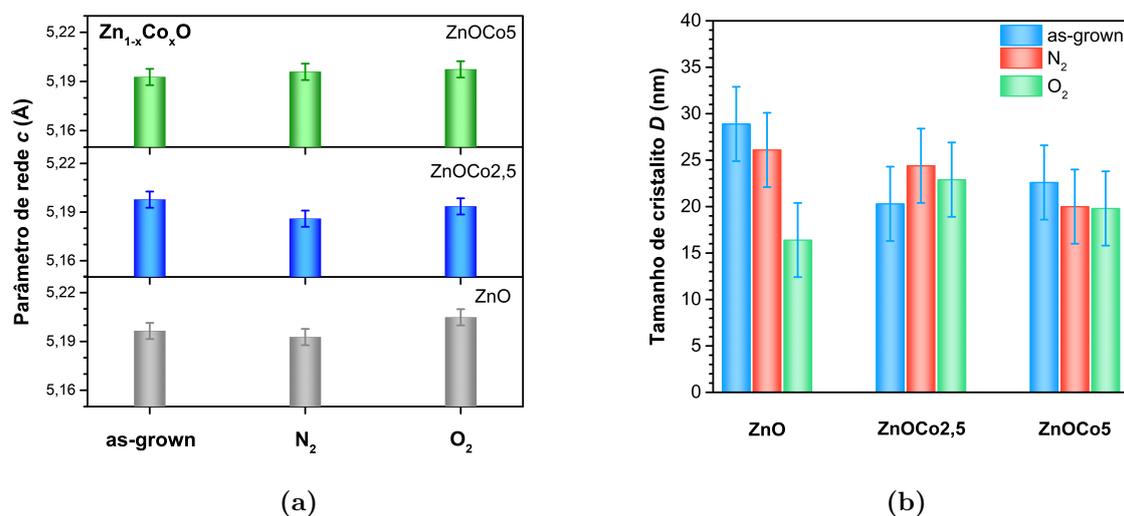


**Figura 3.1.3:** Difractogramas de raios X das amostras ZnO, ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Os resultados do tratamento térmico em atmosfera controlada indicam que para a amostra ZnO, unicamente, uma atmosfera de tratamento térmico oxidante aumenta seu grau de desordem estrutural, associado com a diminuição do tamanho de cristalito  $D$ , possivelmente por favorecer a formação de defeitos pontuais. No caso das amostras dopadas ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> não foi possível evidenciar um efeito das atmosferas oxidante e redutora sobre sua desordem estrutural. Por outro lado, pequenas alterações nas condições de estresse, atribuídas às variações do parâmetro de rede  $c$ , são evidenciadas apenas para as amostras contendo Co.

**Tabela 3.1.2:** Valores do tamanho de cristalito, parâmetro de rede  $c$  e largura a meia altura ( $FWHM$ ) do pico de DRX (002) das amostras submetidas a tratamento térmico.

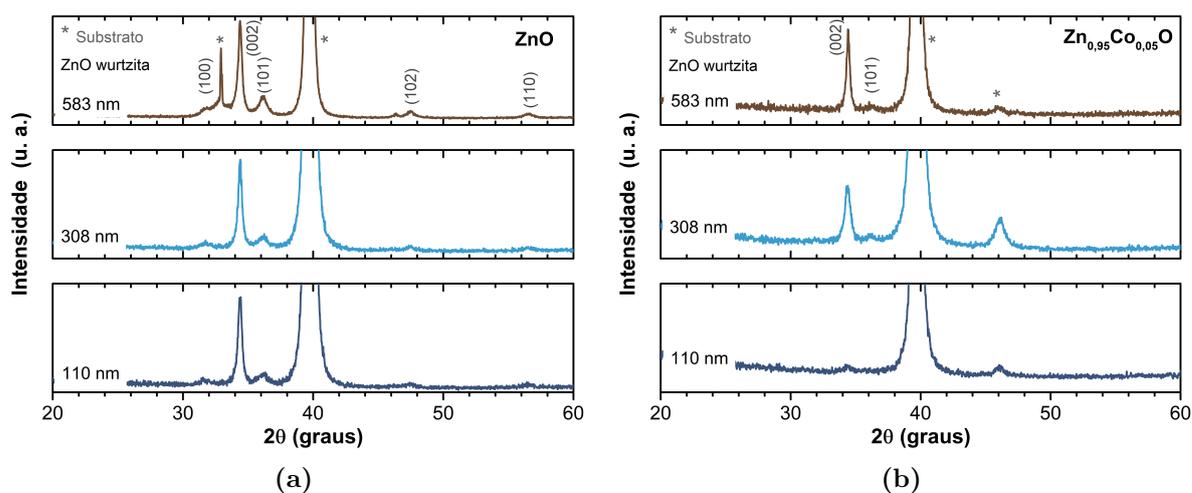
Amostra	$2\theta$ ( $^\circ$ )	$FWHM$ ( $^\circ$ )	Parâmetro de rede $c \pm 0,005$ ( $\text{\AA}$ )	Tamanho de cristalito $D \pm 4$ (nm)
ZnO_N <sub>2</sub>	34,51	0,333	5,193	26
ZnO_O <sub>2</sub>	34,43	0,530	5,205	16
ZnOCo <sub>2,5</sub> _N <sub>2</sub>	34,56	0,357	5,186	24
ZnOCo <sub>2,5</sub> _O <sub>2</sub>	34,51	0,379	5,193	23
ZnOCo <sub>5</sub> _N <sub>2</sub>	34,49	0,434	5,196	20
ZnOCo <sub>5</sub> _O <sub>2</sub>	34,48	0,439	5,197	20

**Figura 3.1.4:** Variação do (a) parâmetro de rede  $c$  e (b) tamanho de cristalito  $D$  das amostras ZnO, ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

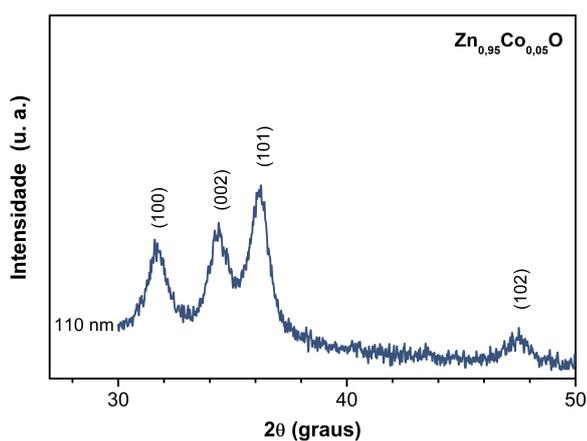
### 3.1.3 Filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O de Diferente Espessura

Com o intuito de determinar a espessura ótima dos filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O como camada sensora para detecção de gás O<sub>3</sub> foram depositados filmes de ZnO e Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O para três espessuras. As análises de DRX foram realizadas para determinar a fase cristalina formada nos filmes.

A figura 3.1.5 apresenta os difratogramas das amostras de ZnO e Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O para as três espessuras obtidos na configuração Bragg-Bretano. Observa-se que as amostras apresentam picos de difração correspondentes à fase cristalina ZnO hexagonal wurtzita (JCPDS No: 36-1451), unicamente na amostra com menor espessura de Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O não foi possível evidenciar nenhum pico de difração correspondente com esta fase cristalina.



**Figura 3.1.5:** Difratoigramas de raios X dos filmes de (a) ZnO e (b) Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O com diferente espessura.



**Figura 3.1.6:** Difratoograma de raios X da amostra de Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O de 110 nm de espessura obtido na configuração de ângulo rasante.

Para conferir que a amostra com menor espessura (110nm) de Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O apresenta também a fase cristalina do ZnO foi realizada a análise de DRX na configuração de ângulo rasante. Na figura 3.1.6 nota-se que a amostra exibe os picos de difração correspondentes com a fase do ZnO hexagonal wurtzita (JCPDS No: 36-1451) ao igual que as outras amostras.

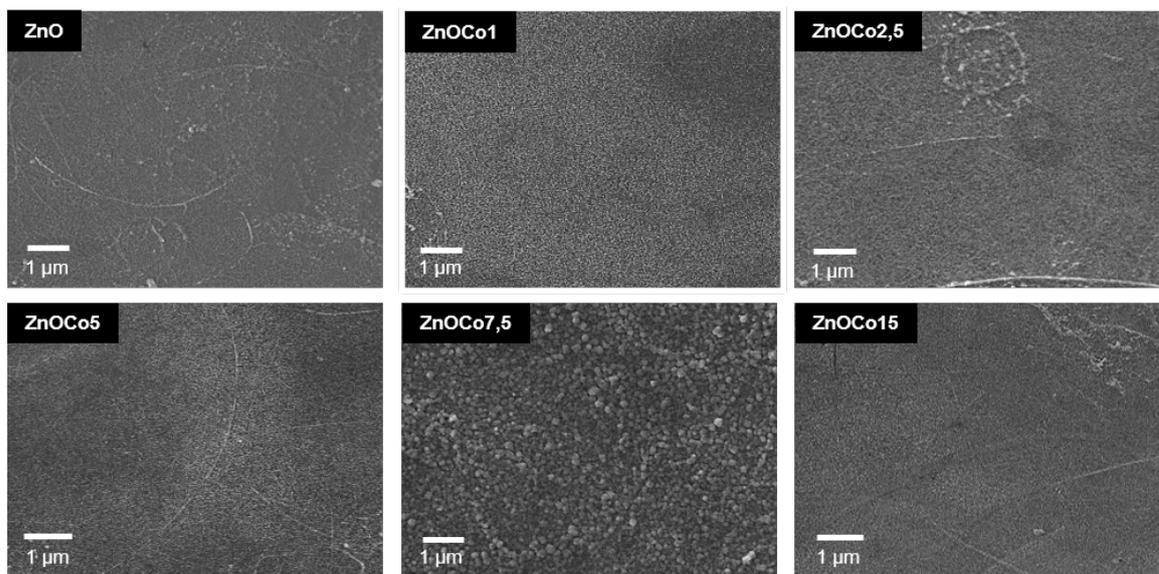
Estes resultados indicam que todos os filmes são cristalinos e apresentam a fase do ZnO hexagonal wurtzita e não há evidenciada de fases relacionadas com óxidos de Co nas amostras dopadas, dentro do limite de detecção do equipamento utilizado para as análises.

## 3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As características microestruturais dos filmes como irregularidades, tamanho de grão, morfologia e até a espessura, são dependentes do método de síntese e da atmosfera utilizada para tratamento térmico. Tais características têm uma influência importante nas propriedades de detecção de gás [109].

### 3.2.1 Influência da Concentração de Co nos Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$

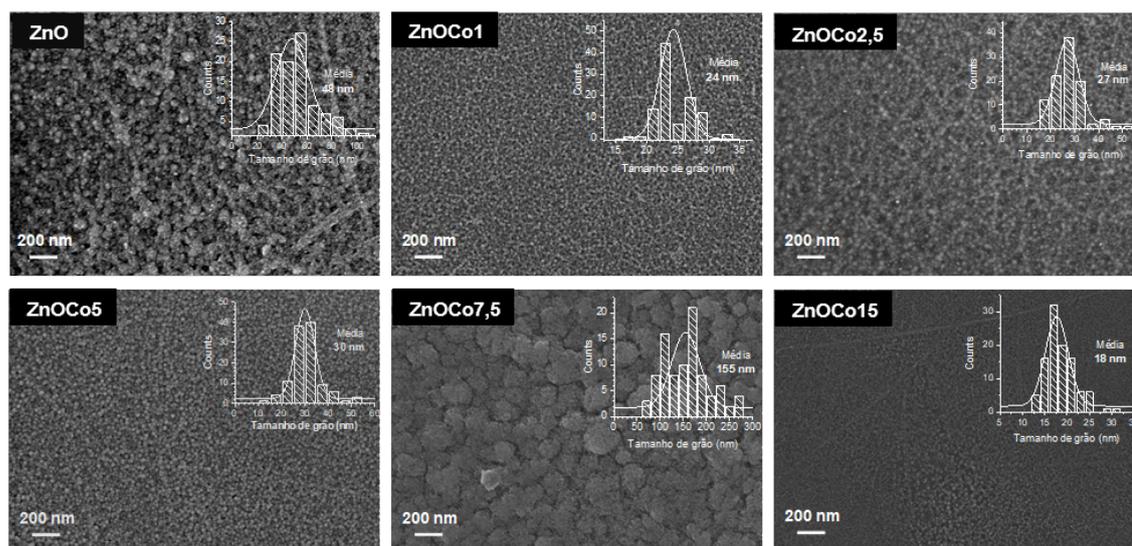
A figura 3.2.1 apresenta as micrografias de MEV com magnificação de 10.000 vezes das amostras pura e dopadas. As amostras ZnO, ZnOCo1, ZnOCo2,5, ZnOCo5, ZnOCo15 revelam superfícies sem trincas e algumas linhas arqueadas. Estas linhas observadas são as marcas dos contornos das gotas mais densas de solução precursora que atingiram o substrato no processo de deposição. Em geral, nos filmes não foi observado um efeito explícito na superfície com o incremento da concentração de Co, só foi evidenciado que a amostra ZnOCo7,5 mol de Co exibe uma superfície caracterizada pela formação de grãos.



**Figura 3.2.1:** Micrografias de MEV com magnificação de 10.000 vezes da superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Nas micrografias de MEV com uma maior magnificação de 50.000 vezes (figura 3.2.2) pode-se observar, com detalhe, que a superfície dos filmes é formada por partículas arredondadas e alguns poros. De todas as regiões examinadas nos filmes, a amostra ZnCoO7,5 é a única que revela uma superfície com algumas trincas.

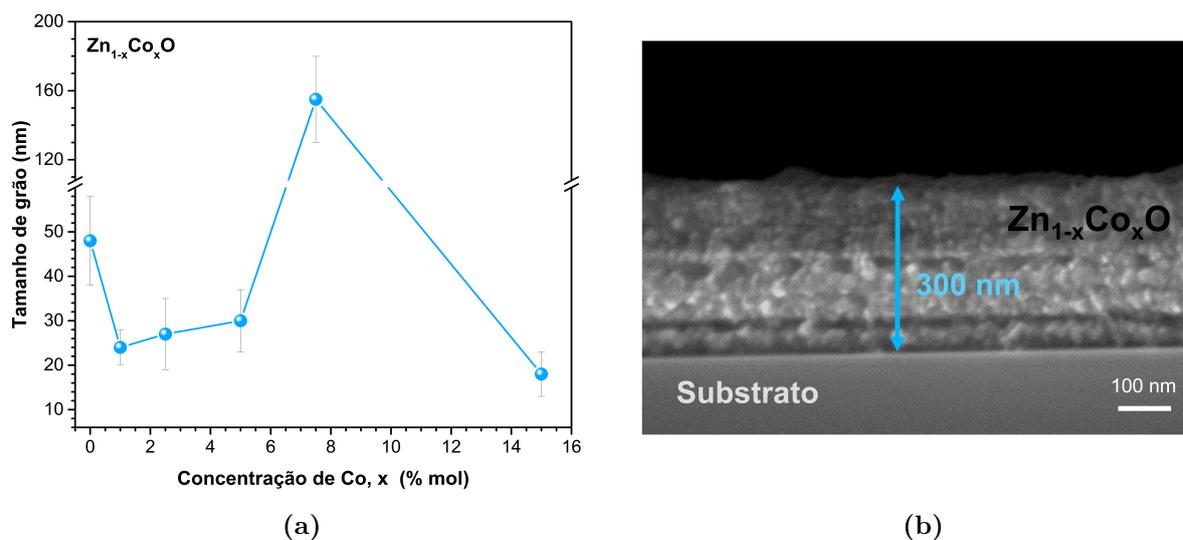
As distribuições de tamanho de grão apresentadas na figura 3.2.2 foram obtidas das micrografias de MEV utilizando o *software ImageJ*, e das quais foram estimados os respectivos valores de tamanho médio de grão para todas as amostras (figura 3.2.3a). Nota-



**Figura 3.2.2:** Micrografias de MEV com magnificação de 50.000 vezes da superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com suas respectivas distribuições de tamanho de grão.

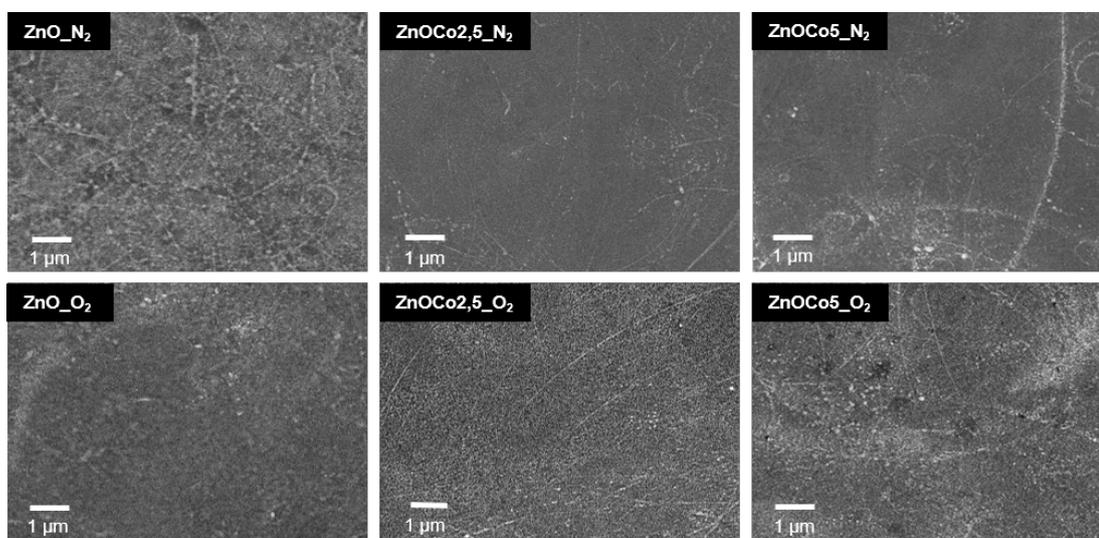
se que nas amostras ZnO e ZnOCo7,5, as partículas de material que encontram-se muito próximas resultam em maiores tamanhos de grão com um amplo intervalo de variação. Na figura 3.2.3a observa-se uma diminuição dos valores de tamanho de grão, em relação à amostra ZnO, para as amostras ZnOCo1 (24 nm), ZnOCo2,5 (27 nm), ZnOCo5 (30 nm) e ZnOCo15 (18 nm), e um notável aumento para amostra ZnOCo7,5 (155 nm). Apesar da diminuição do tamanho médio de grão para a maioria das amostras dopadas, os valores das amostras ZnOCo1, ZnOCo2,5 e ZnOCo5 são muito próximos de maneira que não há uma variação significativa do tamanho dos grãos com a concentração de Co. Porém, pode ser evidenciado que só a incorporação de Co na matriz ZnO causa uma redução no tamanho de grão das amostras dopadas. Na literatura é reportado para os filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  depositados por spray pirólise que o tamanho médio de grão pode aumentar [42] ou diminuir [34] com a concentração de Co. De acordo com os resultados obtidos, podem ser atribuídas as alterações na microestrutura dos filmes, principalmente, a um efeito das condições do processo de síntese que ao aumento da concentração com Co, inclusive para a amostra ZnOCo7,5 que apresentou diferentes características microestruturais em relação às outras amostras contendo Co.

A espessura dos filmes de  $\sim 300$  nm foi estimada com o auxílio das micrografias de MEV obtidas da seção transversal das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . Uma imagem representativa é mostrada na figura 6.0.26, da qual pode-se identificar cada uma das camadas depositadas com espessuras em torno de 53-62 nm e a boa aderência do filme ao substrato.



**Figura 3.2.3:** (a) Tamanho médio de grão em função da concentração de Co das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ . (b) Micrografia de MEV da secção transversal da amostra  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

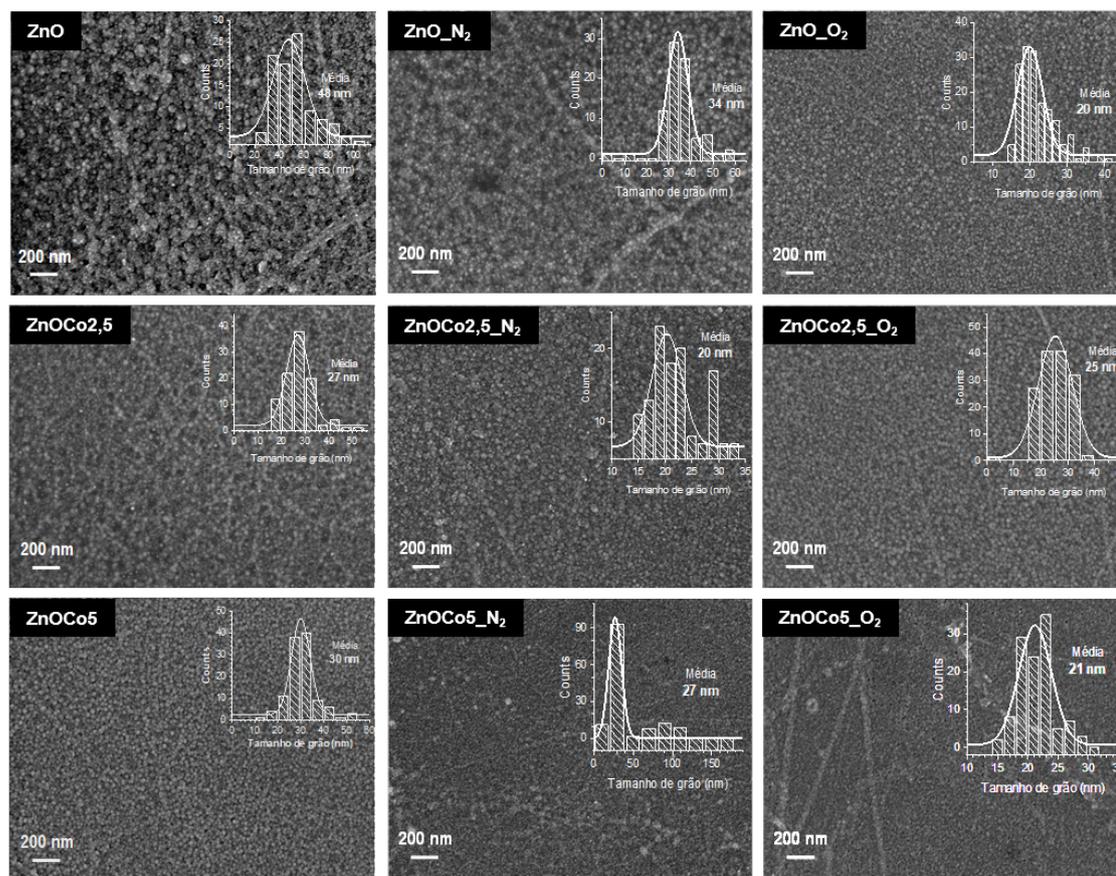
### 3.2.2 Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada



**Figura 3.2.4:** Micrografias de MEV com magnificação de 10.000 vezes da superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  submetidos a tratamento térmico nas atmosferas redutora ( $N_2$ ) e oxidante ( $O_2$ ).

As micrografias de MEV com magnificação de 10.000 vezes das amostras  $ZnO$ ,  $ZnOCo2,5$  e  $ZnOCo5$  submetidas a tratamento térmico em atmosferas redutora e oxidante na figura 3.2.4 exibem superfícies com algumas linhas arqueadas originadas provavelmente do contorno das gotas de solução precursora atomizada.

Na figura 3.2.5 as micrografias de MEV com magnificação de 50.000 vezes revelam superfícies formadas por grãos arredondados e alguns poros para todas as amostras. Além

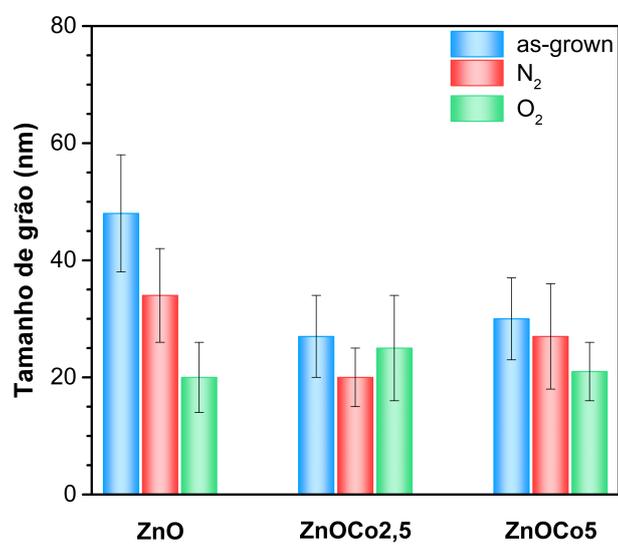


**Figura 3.2.5:** Micrografias de MEV com magnificação de 50.000 vezes da superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  submetidos a tratamento térmico nas atmosferas redutora ( $N_2$ ) e oxidante ( $O_2$ ).

disso, em amostras específicas observam-se aglomerações de material que formam grãos de maior tamanho. Entre as amostras com tratamento térmico e as como-crescidas (as-grown), percebem-se pequenas variações na superfície dos filmes, sendo mais evidente para as amostras  $ZnO\_O_2$  e  $ZnOCo5\_N_2$ . As duas amostras apresentam grãos com bordas suaves de tamanho menor para a amostra  $ZnO\_O_2$  e de tamanho maior para a amostra  $ZnOCo5\_N_2$ . Comparando o tamanho médio de grão das amostras tratadas termicamente com as amostras como-crescidas (figura 3.2.6), nota-se que para as amostras dopadas e  $ZnO\_N_2$  o tamanho médio de grão não exibe uma variação considerável, enquanto para a amostra  $ZnO\_O_2$  diminui à metade. Desta forma, as características microestruturais apresentadas pelas amostras pura e dopadas não podem associar-se a uma consequência direta do tratamento térmico realizado.

Em geral, as características microestruturais observadas para as amostras como-crescidas e com tratamento térmico como partículas arredondadas, poros, tamanho de grão e aderência do filme ao substrato, não podem ser diretamente relacionadas a um efeito da concentração de Co e da atmosfera de tratamento térmico. Não obstante, a diminuição do tamanho de grão para as amostras dopadas pode ser produzida pela incorporação de

cobalto na matriz ZnO, independente da concentração de Co da amostra.



**Figura 3.2.6:** Tamanho médio de grão das amostras ZnO, ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico nas atmosferas redutora (N<sub>2</sub>) e oxidante (O<sub>2</sub>).

## 4 Análise Química da Superfície

Os efeitos da variação da concentração de Co e do tratamento térmico sobre a composição química e os estados de oxidação dos elementos presentes na superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  serão apresentados e discutidos neste capítulo.

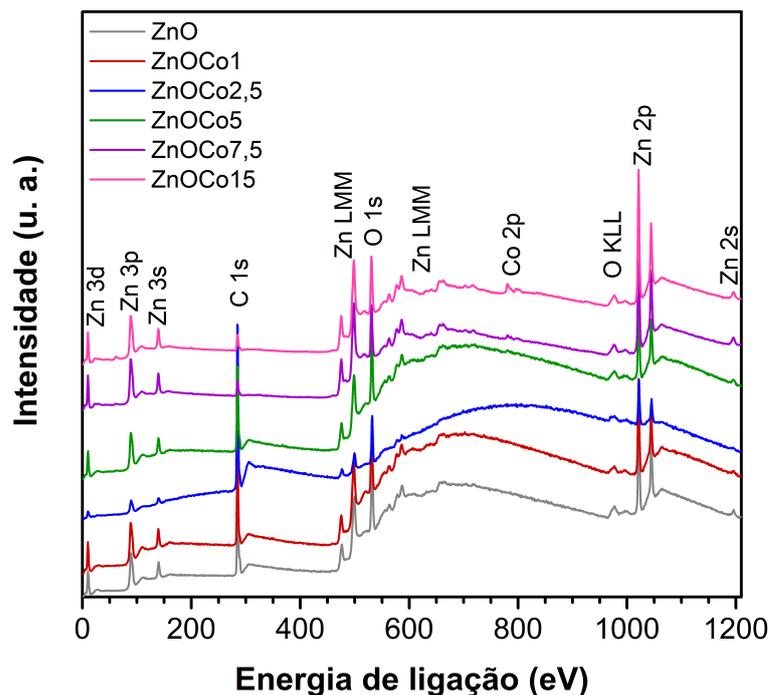
### 4.1 Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios X (XPS)

#### 4.1.1 Influência da Concentração de Co nos Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$

Os espectros de XPS de ampla varredura (*survey scan*) das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$  na figura 4.1.1, mostram os picos dos fotoelétrons referentes ao níveis atômicos dos elementos Zn, O e C. A presença de Co nos filmes pode ser observada na região Co 2p (770-815 eV) dos espectros, exclusivamente, para as amostras ZnOC05, ZnOC07,5 e ZnOC015 que têm maiores concentrações de Co. No caso das amostras ZnOC01 e ZnOC02,5 com baixas concentrações de Co, a ausência dos picos pode ser uma consequência da pouca quantidade de Co nos filmes. A contaminação por carbono dos filmes, região C 1s (280-296 eV) dos espectros, pode ser relacionada aos resíduos orgânicos do processo deposição e adsorção de  $CO_2$  devido à exposição dos filmes à atmosfera ambiente.

Para um melhor entendimento do ambiente químico dos elementos na superfície dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  foram realizados espectros de XPS de alta resolução na região dos níveis Zn 2p, Co 2p, O 1s e C 1S. Os espectros de XPS de alta resolução na região do nível Zn 2p de todas as amostras na figura 4.1.2, apresentaram dois picos que correspondem às componentes do desdobramento spin-órbita Zn 2p<sub>3/2</sub> e Zn 2p<sub>1/2</sub>. Para a amostra ZnO os valores das energias de ligação dos picos Zn 2p<sub>3/2</sub> (1021,8 eV) e Zn 2p<sub>1/2</sub> (1044,9 eV), e a energia de separação entre eles ( $\Delta E_{Zn} = 23,1$  eV) evidenciam a formação das ligações Zn-O no filme [110, 34], sugerindo que o Zn se encontra no estado de oxidação +2. No caso das amostras com Co, foi observado um pequeno deslocamento na posição dos picos Zn 2p de  $\sim 0,4$  eV em relação à amostra ZnO, principalmente para menores energias de ligação, mesmo assim a energia de separação dos picos  $\Delta E_{Zn} = 23,1$  eV continua sendo igual ao valor característico da espécie  $Zn^{2+}$ . O deslocamento da posição dos picos Zn 2p<sub>3/2</sub> e Zn 2p<sub>1/2</sub> tem sido reportado na literatura para o ZnO dopado com metais (M), e atribuído à formação da ligação de Zn-M que apresenta uma menor diferença de eletronegatividade  $\Delta\chi$  que da ligação Zn-O  $\Delta\chi_{Zn-O} = 1,8$  eV [111, 112].

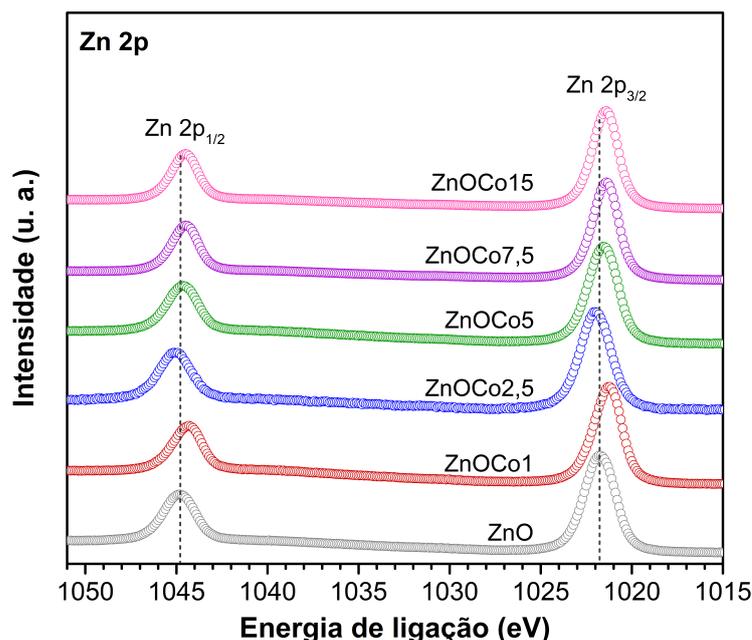
A figura 4.1.3a mostra os espectros de XPS de alta resolução na região Co 2p das



**Figura 4.1.1:** Espectros de *XPS* de ampla varredura (*survey scan*) dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

amostras dopadas. Assim como foi evidenciado dos espectros de ampla varredura, os espectros das amostras ZnOCo1 e ZnOCo2,5 revelaram que não foi possível detectar nenhuma espécie de Co na superfície. Os espectros das amostras ZnOCo5, ZnOCo7,5 e ZnOCo15 apresentaram quatro picos que foram ajustados por componentes gaussianas. Os dois picos principais (maior intensidade) em aproximadamente 780,8 eV e 796,5 eV correspondem às componentes do desdobramento spin-órbita Co 2p<sub>3/2</sub> e Co 2p<sub>1/2</sub>, respectivamente [113, 114, 34]. Os dois picos de menor intensidade em 785,6 eV e 802,1 eV são denominados de satélites *shake-up*, geralmente com energias de ligação de aproximadamente 5-6 eV maiores que os picos principais (Co 2p<sub>3/2</sub> e Co 2p<sub>1/2</sub>) [113, 41]. Os picos *shake-up* surgem quando os elétrons nas camadas mais externas do átomo experimentam uma mudança no potencial coulômbico causada pela geração do fotoelétron, que pode ocasionar a transição de um elétron de valência a um estado excitado, e conseqüentemente uma redução da energia cinética do fotoelétron (aumento da energia de ligação). Nos metais de transição, os picos *shake-up* são causados pelas transições com transferência de carga ligante-metal [115]. A presença do pico satélite em ~ 786 eV e o valor da energia de separação entre os picos Co 2p<sub>3/2</sub> e Co 2p<sub>1/2</sub> ( $\Delta E_{Co} = 15,7$  eV) são característicos do CoO [113, 116], o qual indica que a espécie Co<sup>2+</sup> está presente na superfície dos filmes dopados ZnOCo5, ZnOCo7,5 e ZnOCo15. Este resultado sugere uma possível substituição do íon Zn<sup>2+</sup> pelo íon Co<sup>2+</sup> na rede do ZnO das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Na figura 4.1.3b os espectros de *XPS* de alta resolução na região O 1s para as



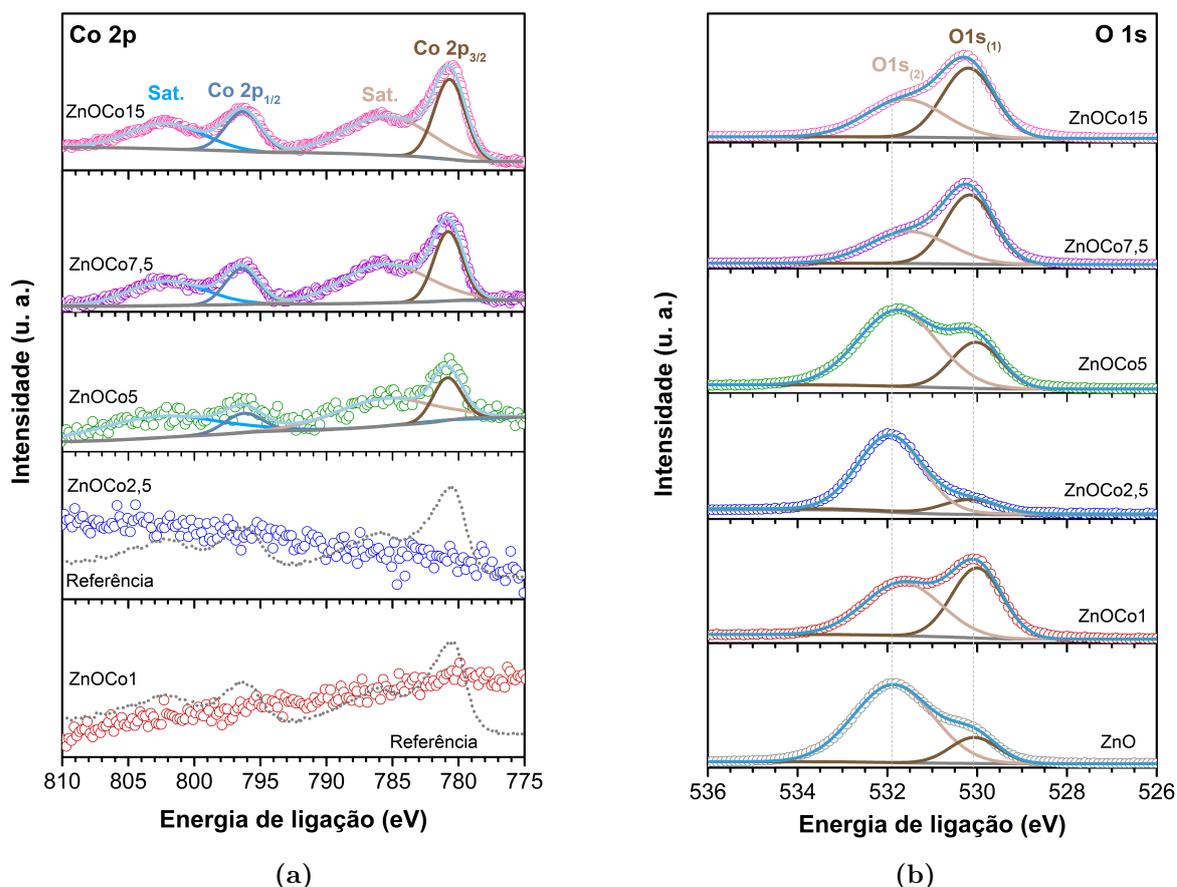
**Figura 4.1.2:** Espectros de *XPS* de alta resolução na região do nível Zn 2p dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

amostras apresentaram um pico assimétrico, que foi deconvoluído em duas componentes gaussianas denominadas como  $\text{O } 1s_{(1)}$  e  $\text{O } 1s_{(2)}$ . A componente  $\text{O } 1s_{(1)}$  em menor energia de ligação  $\sim 530,1$  eV tem sido associada à espécie de oxigênio  $\text{O}^{2-}$  da rede cristalina que se encontra ligada com às espécies metálicas  $\text{Zn}^{2+}$  e/ou  $\text{Co}^{2+}$  [117, 118]. A componente  $\text{O } 1s_{(2)}$  em maior energia de ligação  $\sim 531,7$  eV pode ser relacionada às espécies de carbonato e hidróxido na superfície da amostra, assim como às regiões deficientes de oxigênio na rede do ZnO, sendo sua intensidade relativa proporcional à concentração de vacâncias de oxigênio  $V_{\text{O}}$  [119, 41, 120]. A porcentagem da intensidade relativa  $\%I_r$  de uma das componentes obtidas nos espectros de *XPS* é calculada através da expressão:

$$\%I_r = \frac{I_c}{I_t} \times 100$$

Onde  $I_c$  é a intensidade integrada da componente e  $I_t$  é a intensidade integrada total.

A figura 4.1.4 mostra que a variação da porcentagem de intensidade relativa  $\%I_r$  da componente  $\text{O } 1s_{(2)}$  com a concentração de Co não aumenta proporcionalmente, pelo contrário as amostras com maiores concentrações de Co ( $\text{ZnOCo}_{7,5}$  e  $\text{ZnOCo}_{15}$ ) apresentam as menores porcentagens. Antes de relacionar a intensidade relativa desta componente com a concentração de  $V_{\text{O}}$  deve ser descartado do espectro de alta resolução na região C 1s componentes com energia de ligação correspondentes às espécies de carbonato, já que possivelmente na superfície das amostras tenha-se algum resíduo do processo de síntese, e portanto as espécies de carbonato também estejam contribuindo, além das vacâncias  $V_{\text{O}}$ ,

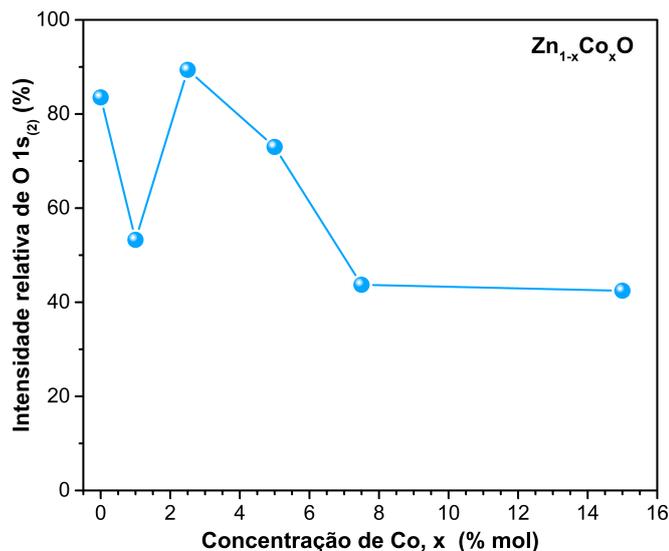


**Figura 4.1.3:** Espectros de *XPS* de alta resolução na região do nível (a) Co 2p e (b) O 1s dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

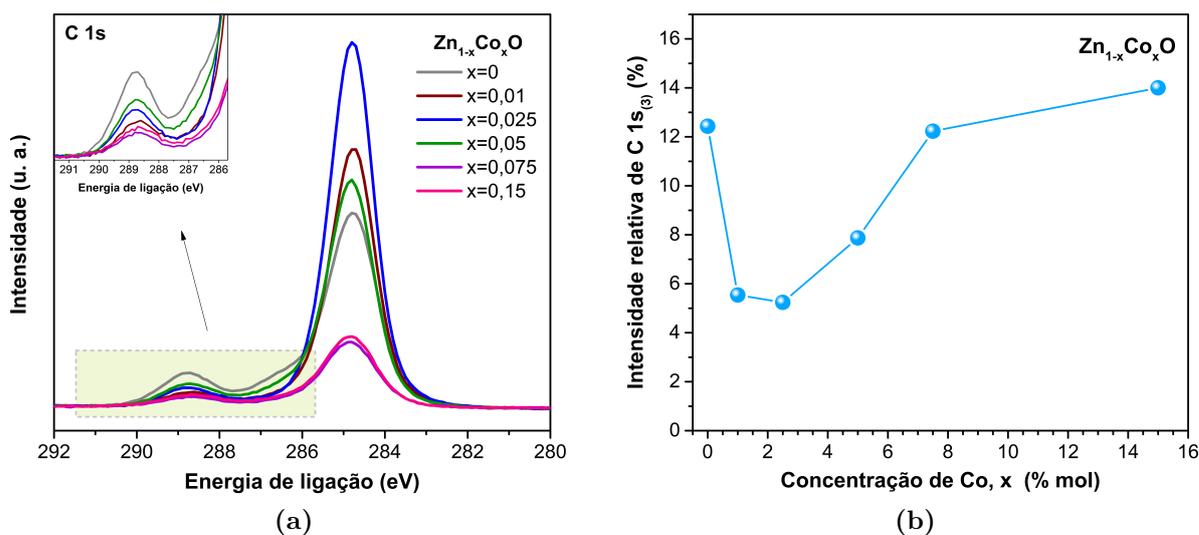
à porcentagem  $\%I_r$  da componente O 1s<sub>(2)</sub>.

Os espectros de *XPS* de alta resolução na região C 1s das amostras na figura 4.1.5a exibiram um pico principal com um ombro (maior intensidade) e outro pico de menor intensidade. De modo a identificar as espécies de carbono presentes nas amostras, todos os espectros foram deconvoluídos em três componentes gaussianas C 1s<sub>(1)</sub>, C 1s<sub>(2)</sub> e C 1s<sub>(3)</sub>. As componentes C 1s<sub>(1)</sub> em  $\sim 284,8$  eV e C 1s<sub>(2)</sub> em  $\sim 286,3$  eV têm sido atribuídas às ligações C-C/C-H e C-O-C do carbono adventício, respectivamente, e a última componente C 1s<sub>(3)</sub> em  $\sim 288,8$  eV pode ser atribuída às ligações O-C=O (carbono adventício) e espécies de carbonato [121, 122, 123]. De acordo com isto, a variação na intensidade relativa dos picos C 1s<sub>(1)</sub> e C 1s<sub>(2)</sub> pode ser relacionada à quantidade de carbono adventício acumulado na superfície das amostras, que depende do tempo que foram expostas à atmosfera ambiente, já a variação do pico C 1s<sub>(3)</sub> pode ser associada com a formação de carbonato na superfície das amostras.

A figura 4.1.5b mostra a porcentagem de intensidade relativa  $\%I_r$  da componente C 1s<sub>(3)</sub> das amostras em função da concentração de Co. Nota-se um mínimo para a



**Figura 4.1.4:** Intensidade relativa da componente O 1s<sub>(2)</sub> dos espectros de XPS dos filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O em função da concentração de Co.

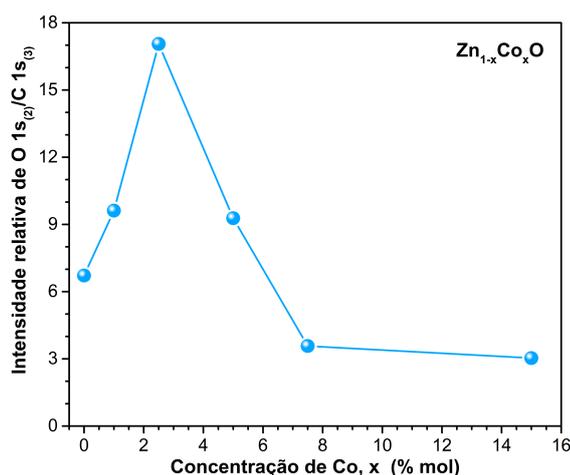


**Figura 4.1.5:** (a) Espectros de XPS em alta resolução na região C 1s dos filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O. (b) Variação da intensidade relativa da componente C 1s<sub>(3)</sub> (288,8 eV) em função da concentração de Co.

concentração  $x = 2,5$  % mol de Co, sugerindo que a amostra ZnOCo<sub>2,5</sub> apresenta a menor concentração de espécies de carbonato na sua superfície devidas a resíduos do processo de deposição ou adsorção de CO e CO<sub>2</sub> [123, 121]. Este resultado não está em concordância com o observado para a componente O 1s<sub>(2)</sub>, associada com as espécies de carbonato e V<sub>O</sub>, onde as amostras com maiores concentrações de Co exibem os menores valores de intensidade, sendo isto um indicativo da formação de V<sub>O</sub> nos filmes.

De maneira a avaliar a variação da concentração de V<sub>O</sub> com a adição de Co, foi

calculada a razão das intensidades relativas das duas componentes O 1s<sub>(2)</sub> e C 1s<sub>(3)</sub> e plotada em função da concentração de Co (figura 4.1.6). Sendo a intensidade relativa  $I_c/I_T$ . Na figura 4.1.6 observa-se um aumento da razão de O 1s<sub>(2)</sub>/C 1s<sub>(3)</sub> até a concentração  $x = 2,5$  % mol de Co e um decréscimo para as amostras com maiores concentrações de Co, o qual indica que a presença de espécies de carbonato nos filmes pode afetar a concentração de  $V_O$ . Deste modo, para as concentrações de Co estudadas (0-15 % mol de Co) as amostras ZnOC<sub>o</sub>7,5 e ZnOC<sub>o</sub>15 que apresentaram as maiores porcentagens de espécies de carbonato exibiram as menores concentrações de  $V_O$  e a amostra ZnOC<sub>o</sub>2,5 apresentou a maior concentração de  $V_O$ . Este resultado é contrário com o que foi observado por outros autores, relatando um aumento na concentração de  $V_O$  com a adição de Co em filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O obtidos por spray pirólise, utilizando como precursores acetados de zinco e cobalto [34]. No entanto, a formação de defeitos cristalinos como  $V_O$ , e mesmo a formação das espécies de carbonato dependem das condições do processo de síntese como molaridade da solução precursora fluxo da solução precursora e temperatura de deposição.

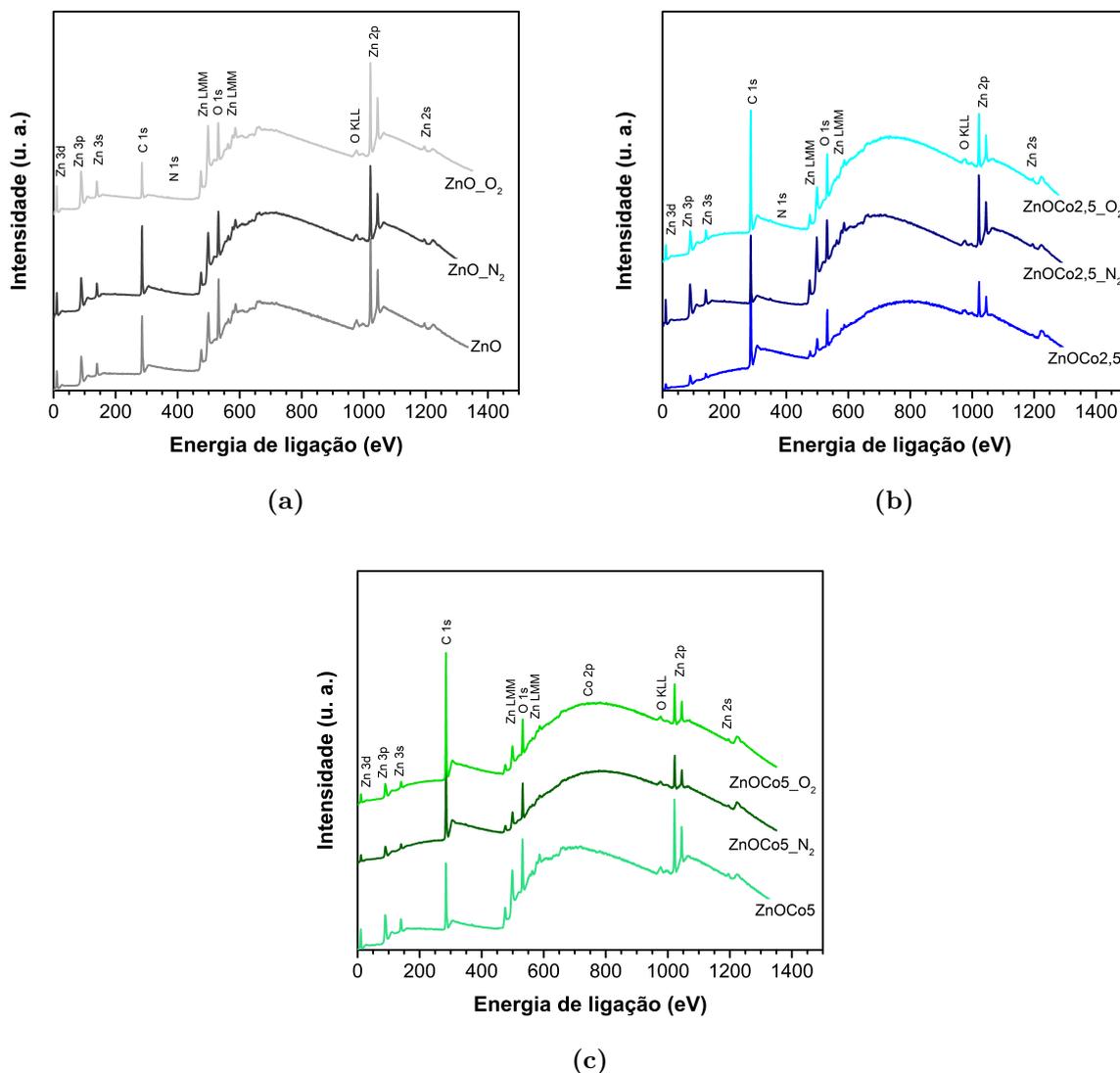


**Figura 4.1.6:** Variação da razão de intensidade relativa das componentes de XPS O 1s<sub>(2)</sub> e C 1s<sub>(3)</sub> dos filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O em função da concentração de Co.

#### 4.1.2 Filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada

A figura 4.1.7 mostra os espectros de XPS de ampla varredura (*survey scan*) dos filmes de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O submetidos a tratamento térmico nas atmosferas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>. Como nas amostras como-crescidas, os espectros exibiram picos relacionados aos níveis atômicos dos elementos de Zn, O e C para todas as amostras. O carbono nos filmes é possivelmente devido ao carbono adventício ou ao residual do processo de síntese. Além disso, nas amostras ZnO e ZnOC<sub>o</sub>2,5 pode ser evidenciado a presença de nitrogênio que provém do tratamento

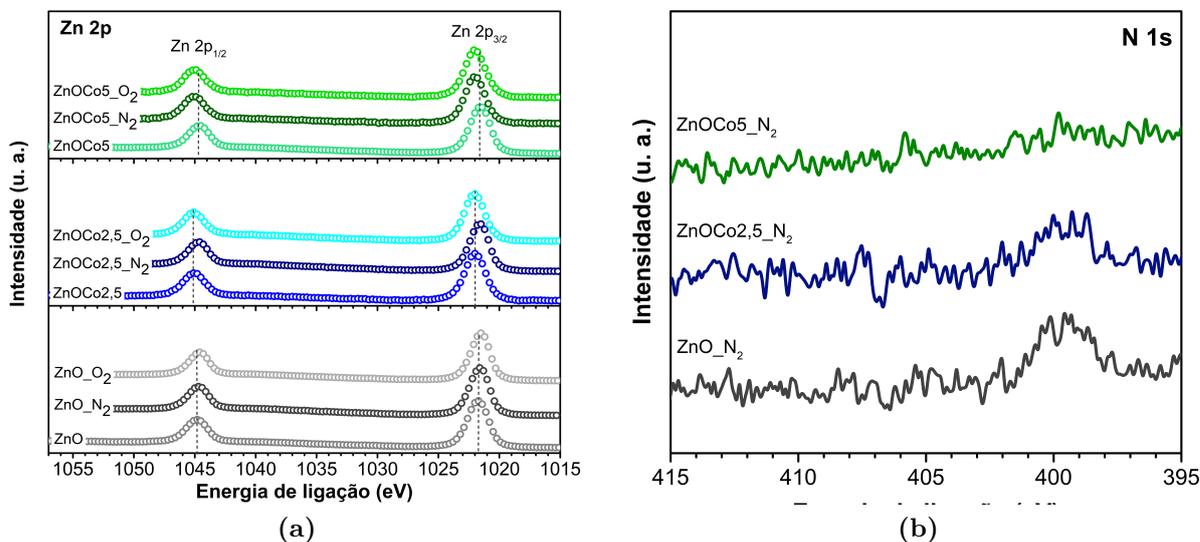
térmico em atmosfera redutora. E diferente do caso das amostras como-crescidas, não foi possível evidenciar a presença de Co na superfície.



**Figura 4.1.7:** Espectros de *XPS* de ampla varredura (*survey*) das amostras (a) ZnO, (b) ZnOCo<sub>2,5</sub> e (c) ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera oxidante (O<sub>2</sub>) e redutora (N<sub>2</sub>).

Para evidenciar as mudanças na superfície das amostras causadas pelo tratamento térmico foram realizados espectros de *XPS* de alta resolução na região dos níveis Zn 2p, Co 2p, O 1s e C 1s. Na figura 4.1.8a, os espectros de *XPS* de alta resolução na região Zn 2p de todas as amostras apresentaram os dois picos das componentes do desdobramento spin-órbita Zn 2p<sub>3/2</sub> e Zn 2p<sub>1/2</sub> em aproximadamente 1021,8 eV e 1044,9 eV, respectivamente. Considerando a energia de separação entre estas componentes ( $\Delta E_{Zn} = 23,1$  eV), a espécie de Zn presente em todas as amostras é Zn<sup>2+</sup>. O deslocamento dos picos em relação com a amostra como-crescida, representa as mudanças no ambiente químico do íon, de modo que

se o deslocamento for para maior ou menor energia a ligação entre os átomos seria mais ou menos eletronegativa, respectivamente.

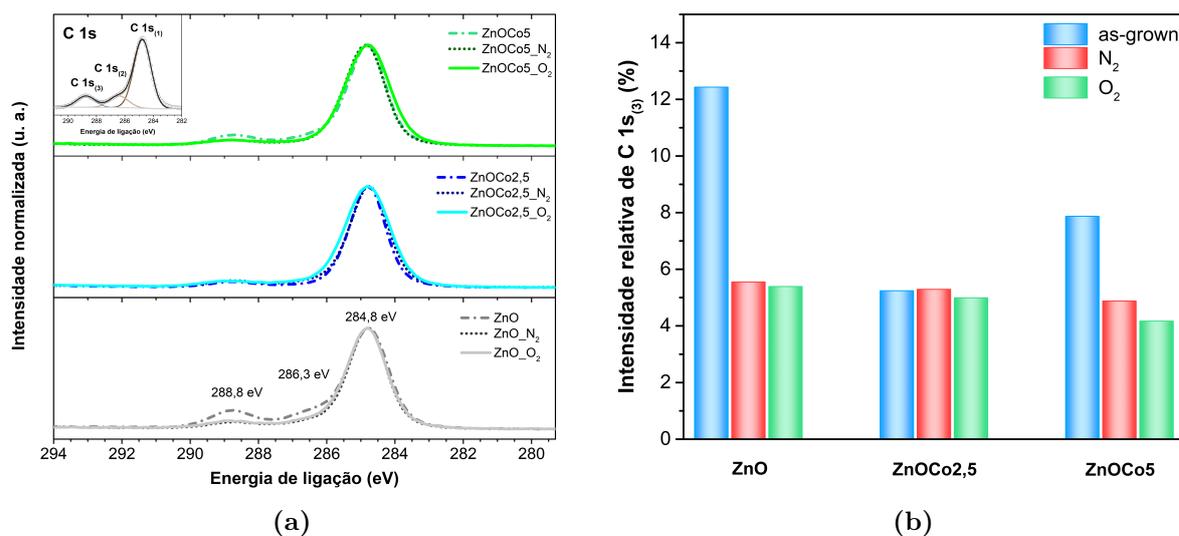


**Figura 4.1.8:** Espectros de *XPS* de alta resolução da região do nível (a) Zn 2p e (b) N 1s das amostras ZnO, ZnOCo2,5 e ZnOCo5 submetidas a tratamento térmico em N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub>.

Na figura 4.1.8b são apresentados os espectros de *XPS* de alta resolução da região N 1s das amostras tratadas termicamente em atmosfera redutora. Observa-se que as amostras ZnO e ZnOCo2,5 exibiram um pico em  $\sim 399,5$  eV que não pode ser evidenciado para a amostra ZnOCo5, o qual tem sido atribuído à ligação C-N [124]. A presença desta ligação pode ser devida à interação entre o carbono pre-adsorvido e o nitrogênio da atmosfera que recobre a superfície da amostra durante o tratamento térmico em condições redutoras.

Os espectros de *XPS* de alta resolução da região C 1s das amostras com tratamento térmico na figura 4.1.9a foram deconvoluídos em três componentes gaussianas localizadas em aproximadamente 284,8 eV (C 1s<sub>(1)</sub>) 286,3 eV (C 1s<sub>(2)</sub>) e 288,8 eV (C 1s<sub>(3)</sub>), como nas amostras como-crescidas. Estas três componentes são associadas ao carbono adventício, e adicionalmente as componentes C 1s<sub>(2)</sub> e C 1s<sub>(3)</sub> também são associadas com as ligações C-N e as espécies de carbonato, respectivamente. Em concordância com os resultados dos espectros de alta resolução da região N 1s, a componente C 1s<sub>(2)</sub> ( $\sim 286$  eV) estaria representando a contribuição das ligações C-O-C (carbono adventício) e C-N nas amostras ZnO e ZnOCo2,5 com tratamento térmico em atmosfera redutora. E a componente C 1s<sub>(3)</sub> representa as contribuições do carbono adventício (O-C=O) e espécies de carbonato.

Na figura 4.1.9b observa-se a influência do tratamento térmico sobre a componente C 1s<sub>(3)</sub> nas amostras. A porcentagem da intensidade relativa de C 1s<sub>(3)</sub> das amostras ZnO e ZnOCo5 após o tratamento térmico foi similar para as duas atmosferas, e diminuiu em comparação com a amostra como-crescida. Esta redução da componente pode ser causada pela decomposição das espécies de carbonato durante o tratamento térmico inde-



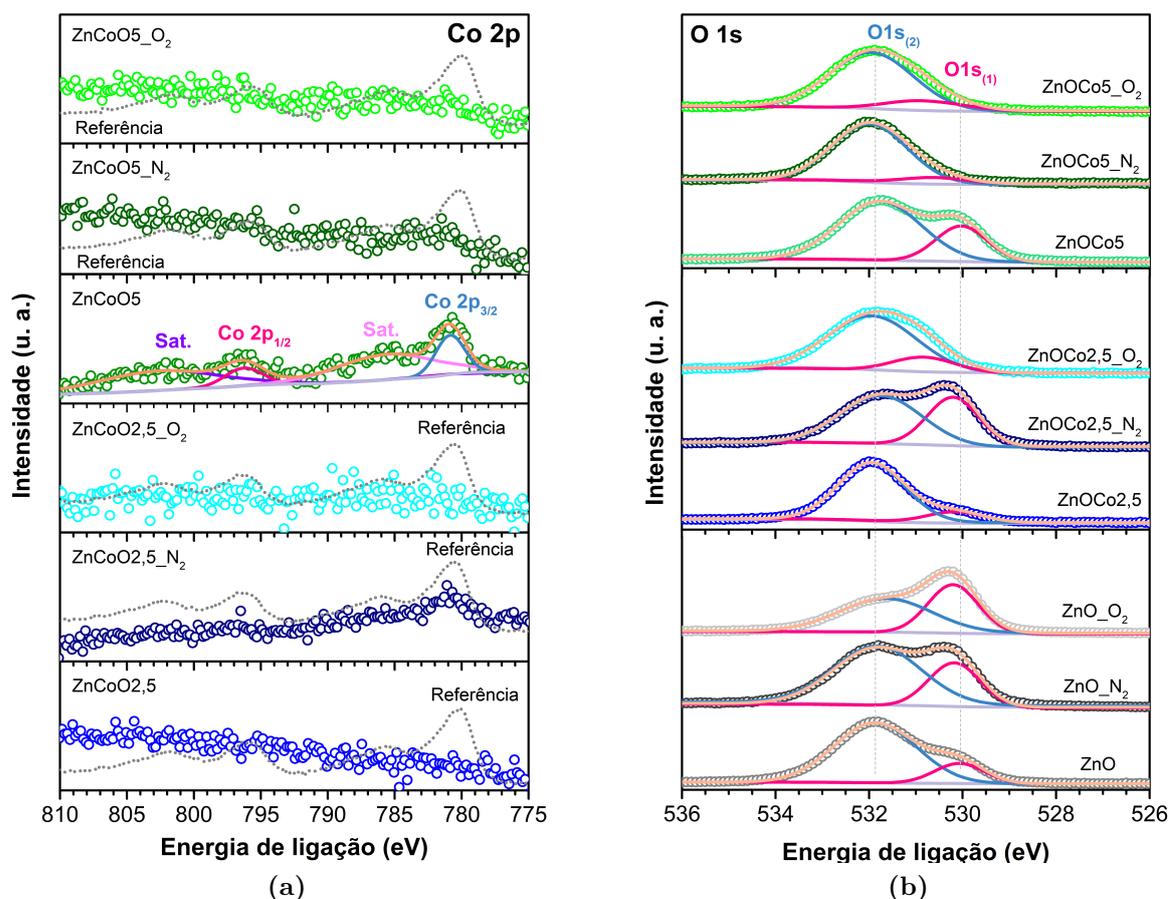
**Figura 4.1.9:** (a) Espectros de *XPS* de alta resolução na região C 1s e (b) variação da intensidade relativa da componente C 1s<sub>(3)</sub> (pico 288,8 eV) das amostras ZnO, ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera redutora e oxidante.

pendentemente da atmosfera empregada. Para a amostra ZnOCo<sub>2,5</sub>, o tratamento térmico não influenciou a porcentagem da espécie carbonato desta componente, possivelmente a contribuição desta componente se deve ao carbono adventício.

Nos espectros de *XPS* de alta resolução na região Co 2p das amostras ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico na figura 4.1.10a, pode-se conferir que após o tratamento térmico nas atmosferas de N<sub>2</sub> e O<sub>2</sub> não há picos referentes às espécies de cobalto na superfície das amostras. Isto é esperado para a amostra ZnOCo<sub>2,5</sub>, já que mesmo sem tratamento térmico não são evidenciados picos correspondentes às espécies de Co. No caso da amostra ZnOCo<sub>5</sub> observa-se que o tratamento térmico causou, independente da atmosfera, uma redução da presença de Co na superfície.

Os espectros de *XPS* de alta resolução na região O 1s das amostras são apresentados na figura 4.1.10b. O pico assimétrico evidenciado em todos os espectros foi deconvoluído em duas componentes gaussianas denominadas como O 1s<sub>(1)</sub>, e O 1s<sub>(2)</sub>. A primeira componente O 1s<sub>(1)</sub> em ~ 530-531 eV tem sido atribuída ao oxigênio (O<sup>2-</sup>) ligado às espécies metálicas Zn<sup>2+</sup> e/ou Co<sup>2+</sup> na rede do ZnO [117, 118]. A segunda componente O 1s<sub>(2)</sub> em ~ 531,8 eV, neste caso, foi associada somente às regiões deficientes de oxigênio na rede do ZnO (V<sub>O</sub>) [119, 41, 120], devido a que o tratamento térmico removeu as espécies de carbonato da superfície das amostras.

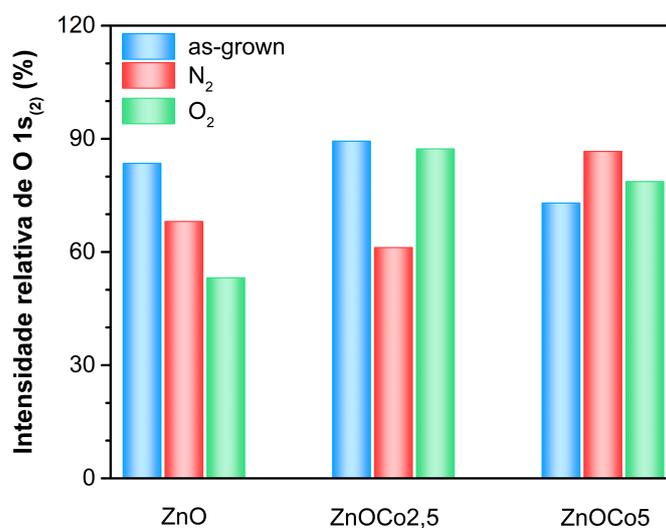
A porcentagem de intensidade relativa da componente O 1s<sub>(2)</sub> das amostras submetidas a tratamento térmico em condições redutora e oxidante é apresentada na figura 4.1.11. Considerando que o tratamento térmico nas duas atmosferas removeu as espécies de carbonato da superfície das amostras ZnO e ZnOCo<sub>5</sub>, não pode ser observado da



**Figura 4.1.10:** Espectros de XPS de alta resolução na região do nível (a) Co 2p e (b) O 1s das amostras ZnO, ZnOCo2,5 e ZnOCo5 submetidas a tratamento térmico em atmosfera oxidante e redutora.

porcentagem desta componente nem da razão das intensidades relativas de O 1s<sub>(2)</sub>/C 1s<sub>(3)</sub> o efeito do tratamento térmico na concentração  $V_O$  em relação às amostras como-crescidas. De acordo com isto, nota-se que para a amostra ZnO o tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio causou uma redução da concentração de  $V_O$  em comparação com tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio, como seria esperado para o tratamento térmico em condições oxidantes pela adsorção/difusão do oxigênio da atmosfera. Para a amostra ZnOCo5, não houve alterações significativas da concentração de  $V_O$  entre as duas atmosferas de tratamento térmico. No caso da amostra ZnOCo2,5 como-crescida que não apresenta espécies de carbonato na sua superfície e pode ser comparada com as amostras com tratamento térmico, observa-se que a concentração de  $V_O$  em relação à amostra como-crescida diminuiu para a atmosfera redutora e não foi influenciada pela atmosfera oxidante.

A análise da superfície indica que houve a incorporação de Co no estado +2 na rede do ZnO, que a concentração de  $V_O$  está sendo influenciada pela presença das espécies de carbonato nos filmes, e que a amostra ZnOCo2,5 apresenta a maior concentração de  $V_O$ .



**Figura 4.1.11:** Variação da intensidade relativa da componente O 1s<sub>(2)</sub> das amostras ZnO, ZnOCo<sub>2,5</sub> e ZnOCo<sub>5</sub> submetidas a tratamento térmico em atmosfera redutora e oxidante.

Por outro lado, o tratamento térmico contribuiu para remover as espécies de carbonato na superfície das amostras, e a atmosfera de tratamento térmico favoreceu a diminuição da concentração de  $V_O$  nas amostras ZnO e ZnOCo<sub>2,5</sub> respectivamente para as atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, enquanto na amostra ZnOCo<sub>5</sub> não teve uma influência consideravelmente.

## 5 Propriedades Ópticas

Neste capítulo será apresentado o impacto da variação de concentração de Co e do tratamento térmico sobre a recombinação radioativa dos portadores de carga fotoexcitados (emissões ópticas) associadas às transições que envolvem as bandas de condução e valência, e os níveis de energia de defeitos e impurezas dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

### 5.1 Fotoluminescência (PL)

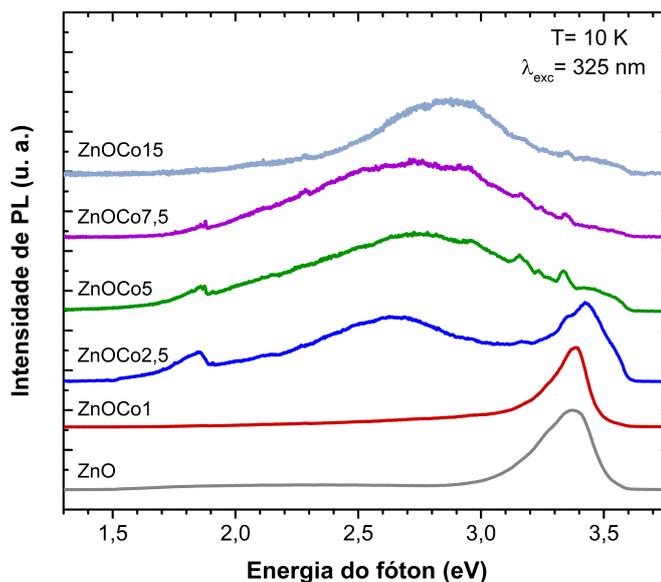
Os espectros de fotoluminescência de todas as amostras foram realizados no intervalo de temperatura de 10-300 K, no qual podem-se evidenciar os efeitos de espalhamento e localização de portadores de carga. Em baixas temperaturas a vibração da rede cristalina é mínima, reduzindo fortemente o espalhamento de portadores de carga e favorecendo sua localização em níveis de baixa energia o qual resulta em espectros com picos definidos e finos, e privilegiamento de emissões de níveis de baixa energia. Com o aumento da temperatura os efeitos da vibração da rede são acentuados, em temperaturas próximas à temperatura ambiente há um maior espalhamento e diminuição da localização de portadores resultando em espectros com picos alargados. Além da temperatura, a desordem estrutural da amostra afeta a largura dos picos de emissão, já que os defeitos cristalinos, presentes em amostras com uma maior desordem estrutural, também contribuem ao espalhamento de portadores de carga e conseqüentemente ao alargamento dos picos de emissão.

#### 5.1.1 Influência da Concentração de Co nos Filmes de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$

Os espectros de PL dos filmes de  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$  em baixa temperatura (10 K) são apresentados na figura 5.1.1. Pode-se observar nos espectros a presença de bandas largas de emissão para todos os filmes e as alterações substanciais nas emissões conforme aumenta a concentração de cobalto. Os espectros com bandas largas de emissão obtidos em baixa temperatura são característicos em amostras com uma considerável concentração de defeitos cristalinos. Estas bandas largas são uma sobreposição de várias emissões (sub-bandas), que podem ser evidenciadas através da deconvolução em componentes gaussianas de cada um dos espectros.

##### 5.1.1.1 Filme de ZnO

A figura 5.1.2 mostra os espectros de PL da amostra ZnO em 10 K (baixa temperatura) e 300 K (temperatura ambiente) com suas respectivas componentes gaussianas. Em ambos

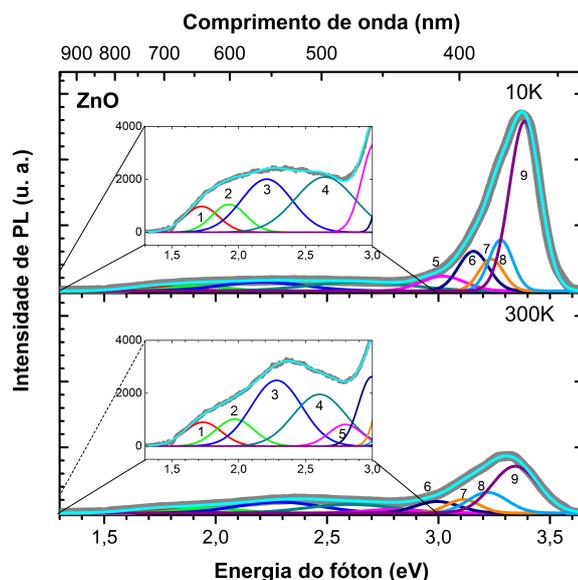


**Figura 5.1.1:** Espectros de fotoluminescência em baixa temperatura 10 K dos filmes de  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$  para  $x = 0-15$  % mol de Co.

regimes de temperatura, nota-se que duas bandas conformam o espectro resultante sendo a primeira banda entre 1,3-2,9 eV e a outra banda entre 2,9-3,7 eV, as quais são centradas na faixa de energia visível em  $\sim 2,34$  eV e na faixa de energia ultravioleta em  $\sim 3,37$  eV, respectivamente. Em total foram utilizados 9 componentes gaussianas para ajustar os espectros desta amostra. Estas componentes correspondem a duas emissões no vermelho (picos 1 e 2), uma emissão no verde (pico 3), uma emissão no azul (pico 4), três emissões no violeta (picos 5,6,7), e duas emissões no ultravioleta (picos 8,9). Os valores de energia das emissões da amostra ZnO em 10 K encontram-se na tabela 5.1.1.

**Tabela 5.1.1:** Posição de energia das componentes gaussianas dos espectros de fotoluminescência da amostra ZnO em 10 K.

Pico	Energia em 10 K (eV)
1	1,723
2	1,928
3	2,209
4	2,645
5	3,019
6	3,157
7	3,236
8	3,279
9	3,387



**Figura 5.1.2:** Espectros de fotoluminescência do ZnO em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas.

Embora a luminescência do ZnO venha sendo amplamente estudada, a origem de suas emissões ainda é um assunto controverso na literatura. Usualmente, as emissões na região de energia do violeta ao ultravioleta (picos 5-9) são associadas às transições dos níveis próximos das bandas de condução e valência (*NBE*-Near Band Edge) entre as quais encontram-se as transições do éxciton livre ( $X_A$ ), o éxciton ligado a um doador neutro ( $D^0X$ ), o elétron ligado a um doador-banda de valência (BF) e o par doador-aceitador (DAP) [125, 126, 43], onde os doadores e aceitadores são associados com defeitos pontuais cristalinos e/ou impurezas (em amostras dopadas ou com contaminação residual). Na região de energia visível (vermelho ao azul-violeta) as emissões (picos 1-4) são relacionadas aos defeitos pontuais tais como: vacâncias de zinco ( $V_{Zn}$ ) e oxigênio ( $V_O$ ), sítios intersticiais de zinco ( $Zn_i$ ) e oxigênio ( $O_i$ ), e anti-sítios de zinco ( $Zn_O$ ) e oxigênio ( $O_{Zn}$ ) [60, 127, 128, 129, 130]. Deste modo as duas bandas de emissão observadas nos espectros de PL da amostra ZnO nas faixas de energia 1,3-2,9 eV e 2,9-3,7 eV são associadas às emissões de defeitos estruturais e *NBE*, respectivamente, portanto trataremos como banda de defeitos os picos 1-4 e como banda de *NBE* os picos 5-9.

A evolução dos espectros de PL com a temperatura (10-300 K) para a amostra ZnO apresentada na figura 5.1.3(a) revelou que a banda de *NBE* é a banda dominante em todos os espectros. Para avaliar as mudanças com a temperatura das bandas defeitos e *NBE*, são analisadas as respectivas posição de energia e a área integrada de cada banda. A posição de energia da banda é considerada como o valor de energia para o qual a banda apresenta sua máxima intensidade, e a intensidade integrada da banda é a contribuição total da intensidade integrada de cada uma das sub-bandas (picos) que compõem a banda.

No gráfico superior esquerdo da figura 5.1.3(a) pode-se observar a variação da razão entre a intensidade integrada das bandas de defeitos e *NBE* ( $I_{def}/I_{NBE}$ ) com a temperatura, a qual evidenciou a atenuação da intensidade relativa da banda de *NBE* e o aumento da banda de defeitos. Na figura 5.1.3(b) é mostrado o comportamento da posição de energia das duas bandas com a temperatura. A banda de *NBE* exibiu um deslocamento para baixas energias (*redshift*) de 56 meV conforme aumenta a temperatura, devido à dilatação térmica da rede e à interação elétron-fônon, que pode ser descrito pela relação empírica de Varshni (linha tracejada) [131]:

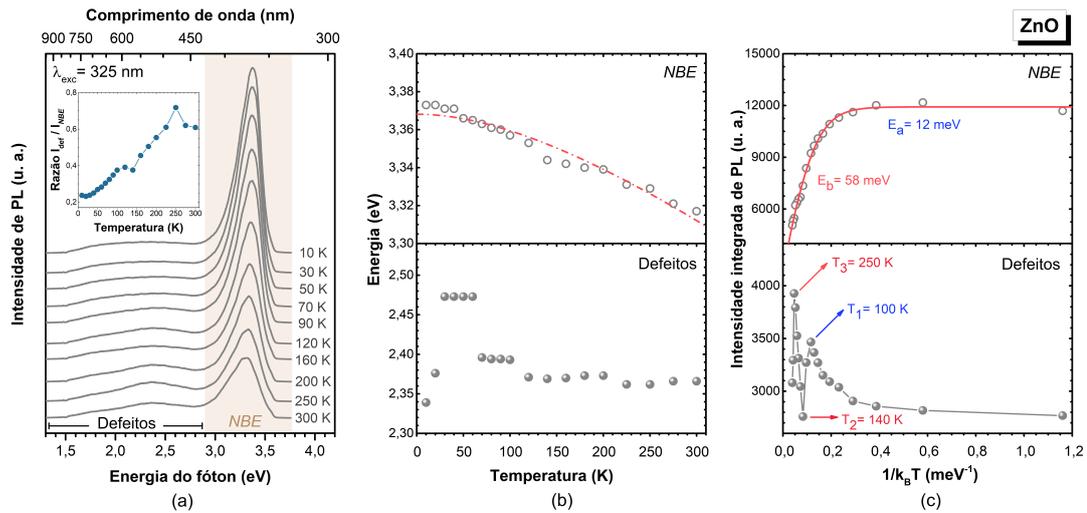
$$E(T) = E(0) - \frac{\alpha T^2}{T + \beta} \quad (5.1.1)$$

onde  $E(0)$  é a posição do pico de energia em  $T = 0$  K,  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes.  $\alpha$  é relacionada a  $\lim_{T \rightarrow \infty} \frac{dE}{dT}$  e  $\beta$  é proporcional à temperatura de Debye ( $\Theta_D$ ), para o ZnO  $\Theta_D = 416$  K [132]. Os parâmetros do ajuste para a amostra ZnO são  $\alpha = 0,44 \pm 0,02$  meV/K e  $\beta = 410 \pm 2$  K, o valor de  $\alpha$  encontra-se em concordância com os valores reportados na literatura [133, 134]. A banda de defeitos apresenta um deslocamento para maiores energias (*blueshift*) de 134 meV no intervalo de temperatura de 10-60 K, e dois *redshift* de 77 meV e 25 meV nos intervalos de temperatura de 60-100 K e 100-300 K, respectivamente. Como a análise realizada considera a emissão de uma banda formada por diversas sub-bandas (picos), este comportamento se deve à competição entre estes canais de recombinação pelos fotoportadores gerados quando há um aumento de sua energia térmica. Acima de 120 K, a energia de emissão da banda permanece constante em aproximadamente 2,37 eV para o intervalo de temperatura estudado.

A intensidade integrada de PL das bandas *NBE* e defeitos em função da temperatura para a amostra ZnO são mostradas na figura 5.1.3 (c). Para a banda de *NBE* observa-se um decaimento da intensidade integrada com o aumento da temperatura causado pelo espalhamento de portadores de carga, que segue o comportamento dado pela equação de Arrhenius (linha sólida) [135]:

$$I(T) = \frac{I_0}{1 + Ae^{-E_a/k_B T} + Be^{-E_b/k_B T}} \quad (5.1.2)$$

onde  $I_0$  é a intensidade em  $T = 0$  K,  $E_a$  e  $E_b$  são as energias de ativação,  $A$  e  $B$  são duas constantes relacionadas à taxa de recombinação dos portadores de carga e  $k_B$  é a constante de Boltzmann ( $8,617 \times 10^{-5}$  eV/K). O melhor ajuste obtido para esta amostra foi para os processos termo-ativados associados às energias  $E_a = 12 \pm 1$  meV e  $E_b = 58 \pm 2$  meV, as quais estão em acordo com as energias de ligação de  $D^0X$  e  $X_A$  do ZnO (60 meV), respectivamente. A energia de ligação do éxciton ligado a um doador neutro ( $D^0X$ ) varia entre 10-20 meV para diferentes doadores [125].

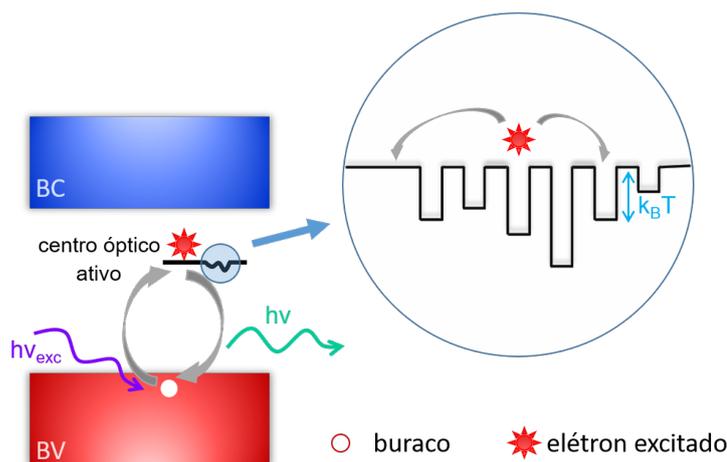


**Figura 5.1.3:** (a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnO para as temperaturas de 10-300 K e a razão entre a intensidade integrada das bandas de defeitos e *NBE* ( $I_{def}/I_{NBE}$ ) em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE* e defeitos. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida representa o ajuste de Arrhenius.

A banda de defeitos apresenta um comportamento diferente ao observado para a banda de *NBE*, o qual não pode ser descrito pela equação de Arrhenius. Neste caso, a intensidade de PL incrementa conforme aumenta a temperatura nos intervalos de 10-100 K e de 140-250 K. Este desvio do comportamento de Arrhenius pode ser atribuído a um efeito do mecanismo de transporte de carga por **hopping**, onde os elétrons em níveis de energia localizados dentro do *band gap*, em um regime de baixa temperatura ( $\sim 10K$ , não possuem energia suficiente para serem promovidos à banda de condução, mas possuem energia suficiente para pular entre estes níveis localizados de defeitos ou impurezas causando sua superpopulação. O transporte de carga por *hopping* ocorre de níveis de energia ocupados a níveis de energia desocupados, sendo necessário a presença de níveis doadores e aceitadores na amostra [136]. Por outro lado, também pode ser atribuído a um efeito de deslocalização de portadores de carga nas armadilhas que se formam em sistemas cristalinos desordenados. Com o aumento da temperatura, os portadores de carga fotoexcitados aprisionados nas armadilhas próximas de níveis/bandas de energia opticamente ativos são liberados contribuindo ao incremento de intensidade da emissão. As armadilhas podem ser interpretadas como flutuações de potencial de diferente profundidade  $k_B T$ , sendo esta profunda ou rasa em relação aos níveis/bandas de energia opticamente ativos (figura 5.1.3). Esta última abordagem foi a utilizada para explicar os resultados obtidos.

Em baixas temperaturas ( $T \leq T_1$ ), os portadores são gradativamente termo-liberados das flutuações de potencial rasas e podem ser capturados por flutuações vizinhas ou pro-

movidos a um nível opticamente ativo. Acima de  $T_1$  as flutuações rasas com profundidades até 9 meV ( $k_B T_1$ ) são blindadas, indicando que todos os portadores em flutuações menores que 9 meV foram liberados. Para as temperaturas  $T_2 < T < T_3$  as flutuações de potencial profundas de 12-21 meV são termo-ativadas e acima de  $T_3$  são blindadas. Quando as flutuações rasas e profundas são blindadas o efeito do espalhamento de portadores causado pelas vibrações da rede cristalina domina, levando ao decaimento da intensidade relativa da emissão como é esperado para o comportamento do tipo Arrhenius.



**Figura 5.1.4:** Esquema da localização de portadores em flutuações de potencial. Os portadores fotoexcitados aprisionados nas flutuações de potencial rasas e profundas com o aumento da temperatura ganham suficiente energia para serem promovidos a um nível opticamente ativo ou capturados por flutuações de potencial vizinhas até que as flutuações sejam blindadas termicamente.

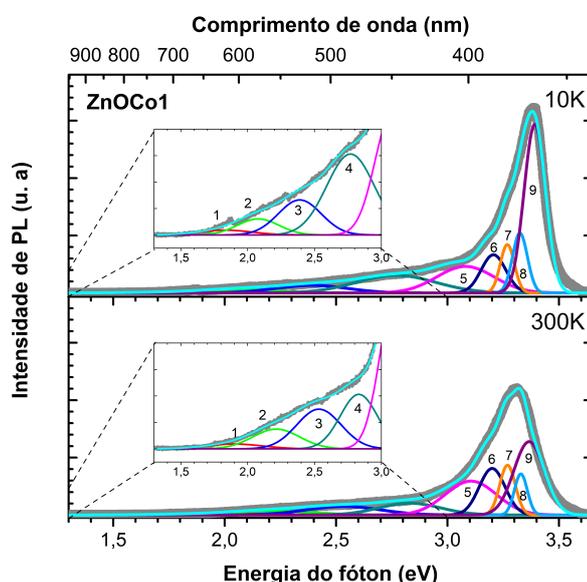
Os resultados evidenciaram para a amostra ZnO uma banda de defeitos larga com uma predominante emissão verde, estável em temperaturas próximas da temperatura ambiente, e a emissão característica associada ao éxciton livre que evolui com a temperatura de acordo a um efeito da dilatação térmica e da interação elétron-fônon descrito pelo modelo empírico de Varshni. Na literatura, a emissão verde no ZnO tem sido atribuída principalmente às vacâncias de oxigênio  $V_O$  [137, 138, 139], porém outros autores argumentam que esta atribuição não está correta [66, 55] e outros estudos sugerem que possivelmente sua origem seja devida aos defeitos de  $V_{Zn}$  e  $O_i$  [140, 127, 141, 130]. Também foi observado que unicamente a banda de defeitos apresentou um efeito de localização de portadores de carga em armadilhas representadas como flutuações de potencial que foram blindadas em temperaturas próximas da temperatura ambiente.

#### 5.1.1.2 Filmes de $Zn_{(1-x)}Co_xO$

Tal como para a amostra ZnO, os espectros das amostras com Co foram deconvoluídos em 9 componentes gaussianas e as análises da posição de energia e a intensidade integrada

de fotoluminescência das bandas largas observadas foram realizadas levando em conta as mesmas considerações.

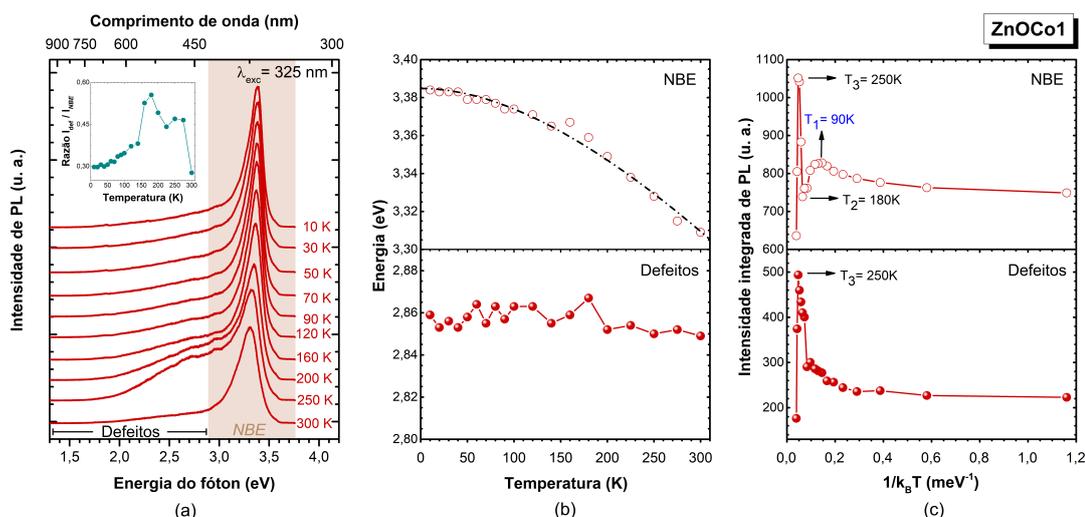
Os espectros de PL da amostra com menor concentração de Co (ZnOCo1) são apresentados na figura 5.1.5 para as temperaturas de 10 K e 300 K com suas respectivas componentes gaussianas. Nos dois espectros observam-se as bandas de emissão de defeitos (picos 1-4) e *NBE* (picos 5-9), como no ZnO puro, porém a intensidade relativa das emissões na região vermelho-laranja (pico 1 e 2) são significativamente reduzidas. Em comparação com o ZnO puro, a banda de defeitos teve um considerável deslocamento de 540 meV para a região azul (2,86 eV em 10 K), bem próximo às emissões excitônicas, e a banda de *NBE* foi deslocada 11 meV para a região ultravioleta. O alargamento óptico do *band gap* é geralmente explicado através do efeito Moss-Burstein para amostras com uma alta concentração de portadores de carga [142, 143], mas também pode estar relacionado a uma redução do tamanho de grão e *strain* da rede [144]. Algumas investigações em amostras bulk de  $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{O}$  mostraram que a introdução de Co reduz a concentração de portadores e resistividade [145] o que elimina o efeito de Moss-Burstein. Nesta amostra não foi evidenciada alguma emissão relacionada à presença de cobalto, o que pode estar relacionado com sua baixa quantidade na matriz ZnO.



**Figura 5.1.5:** Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo1 em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas.

A influência da temperatura nos espectros de PL, na intensidade integrada e na posição das bandas de emissão da amostra ZnOCo1 são mostrados na figura 5.1.6. Nos espectros da figura 5.1.6 (a) evidenciam-se mudanças significativas nos espectros conforme aumenta a temperatura, especificamente acima de 180 K onde um decréscimo da razão  $I_{def}/I_{NBE}$  significa uma diminuição da banda de defeitos e uma predominância da banda

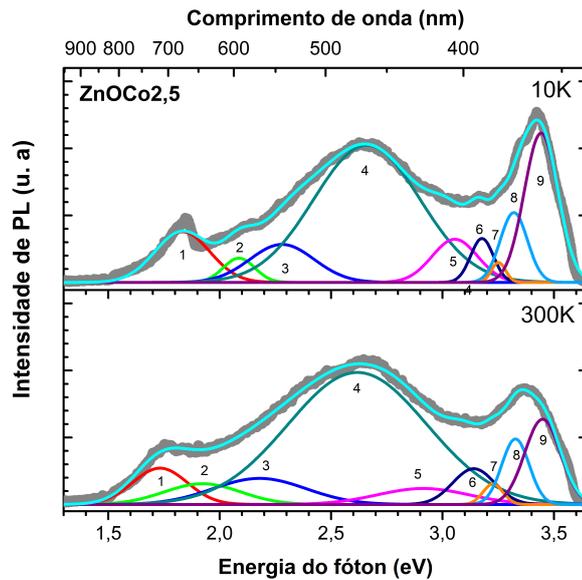
*NBE* nos espectros. A dependência da posição da banda de emissão com a temperatura (figura 5.1.6 (b)) para a banda de *NBE* foi descrita pela relação de Varshni (linha tracejada) com  $\alpha = 0,74 \pm 0,02$  meV/K e  $\beta = 587 \pm 2$  K, enquanto para a banda de defeitos foi constante. Os gráficos da intensidade integrada de PL em função da temperatura na figura 5.1.6 (c) revelaram o efeito de localização de portadores para as duas bandas. Para a banda de *NBE* foram observadas duas regiões de flutuações de potencial, uma rasa até 8 meV e outra profunda de 15-21 meV. Já para a banda de defeitos, observou-se flutuações de potencial até 21 meV.



**Figura 5.1.6:** (a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo1 para as temperaturas de 10-300 K e a razão entre a intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE* e defeitos. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni.

Para a amostra ZnOCo2,5, os espectros de PL deconvoluídos em 9 componentes gaussianas são mostrados na figura 5.1.7 para as temperaturas 10 K e 300 K. Nota-se que para esta amostra, além das bandas de defeitos (picos 2-4) e *NBE* (picos 5-9) observadas para a amostra ZnO, aparece uma banda de emissão entre 1,3-2,0 eV (pico 1) centrada na região vermelha em 1,85 eV (10 K). Esta banda tem sido atribuída à transição  $3d$  intra-atômica  ${}^2E(G) \rightarrow {}^4A_2(F)$  do íon  $\text{Co}^{2+}$  na coordenação tetraédrica sob campo cristalino na matriz ZnO [146, 43]. A presença desta banda é um indicativo da substituição do  $\text{Zn}^{2+}$  pelo  $\text{Co}^{2+}$  e confirma a incorporação de  $\text{Co}^{2+}$  na rede do ZnO. Do espectro em baixa temperatura observa-se que as bandas de defeitos e *NBE* estão centradas em 2,63 eV (azul) e 3,43 eV, respectivamente, sendo a banda de defeitos a emissão dominante. Esta amostra também apresenta um deslocamento da banda de *NBE* para a região UV de 53 meV quando comparada à amostra ZnO.

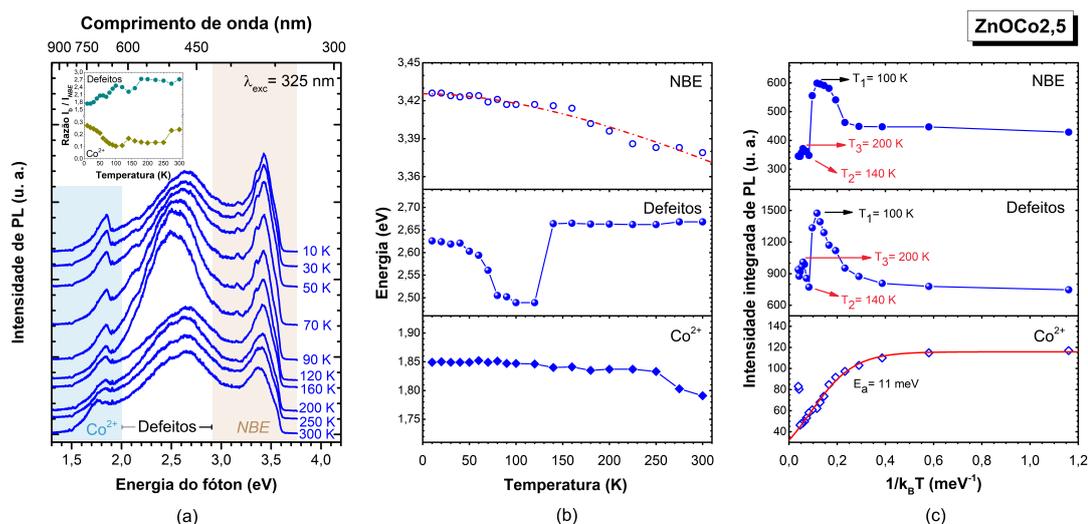
Na figura 5.1.8 (a) os espectros de PL da amostra ZnOCo2,5 no intervalo de tempera-



**Figura 5.1.7:** Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo<sub>2,5</sub> em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas.

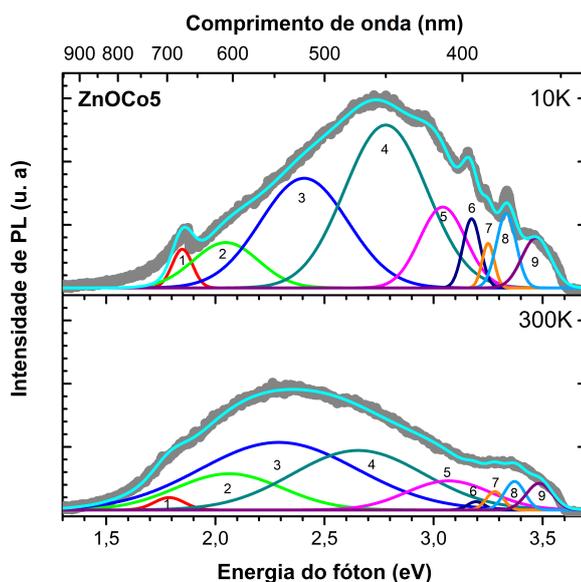
tura de 10-300 K revelaram alterações significativas na banda de defeitos conforme aumenta a temperatura. Da razão  $I_{def}/I_{NBE}$  (gráfico superior esquerdo) observa-se que a banda de defeitos foi a banda com maior intensidade do espectro no intervalo de temperatura analisado e inclusive para temperaturas próximas do ambiente foi quase 3 vezes maior que a intensidade da banda de NBE. Da posição da banda de emissão em função da temperatura na figura 5.1.8 (b) evidencia-se que a banda de NBE segue o comportamento dado pela relação de Varshni (linha tracejada) com  $\alpha = 0,45 \pm 0,02$  meV/K e  $\beta = 489 \pm 2$  K, e que a banda de  $\text{Co}^{2+}$  permaneceu quase constante. No caso da banda de defeitos, abaixo de 120 K apresentou o *redshift* esperado, porém acima de 140 K foi dominante a emissão em 2,66 eV (azul) que permaneceu constante para a faixa de temperatura analisada. A dependência da intensidade integrada de PL com a temperatura para as três bandas apresentada na figura 5.1.8 (c), exibiu um comportamento com localização de portadores de carga em flutuações de potencial do tipo rasas até 9 meV e entre 12-17 meV para as bandas de NBE e defeitos, e o comportamento esperado do tipo Arrhenius para a banda de  $\text{Co}^{2+}$  com uma energia de ativação  $E_a = 11 \pm 1$  meV. Esta amostra teve uma diminuição de 3 meV para a maior profundidade do potencial  $k_B T_3$  em relação com as amostras ZnO e ZnOCo1.

Os espectros de PL da amostra ZnOCo5 em 10 K e 300 K (figura 5.1.9) exibiram uma banda principal alargada que está centrada na região azul e na região verde, respectivamente, revelando a atenuação das emissões excitônicas. Assim como anteriormente, as deconvoluções em gaussianas foram associadas às três bandas de emissão NBE (picos 5-9), defeitos (picos 2-4) e  $\text{Co}^{2+}$  (pico 1). O espectro de PL em 10 K indica que os máximos destas três bandas são 3,34 eV para a banda de NBE, 2,75 eV (azul) para a banda de



**Figura 5.1.8:** (a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo2,5 para as temperaturas de 10-300 K e as razões da intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $Co^{2+}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE*, defeitos e  $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida representa o ajuste de Arrhenius

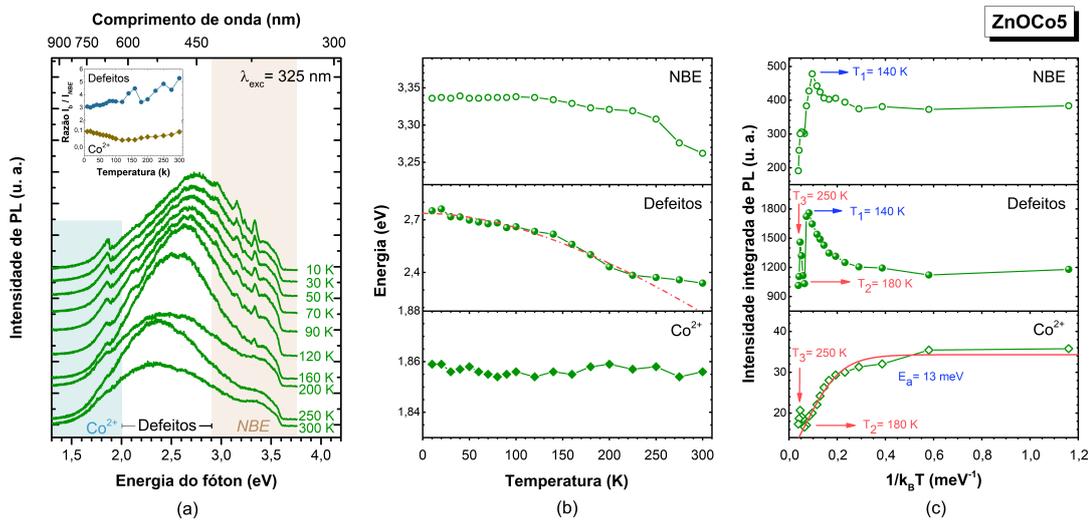
defeitos e 1,86 eV (vermelho) para a banda de  $Co^{2+}$ , de modo que a banda de *NBE*, em relação à amostra ZnO, apresentou um deslocamento de 30 meV para menores energias causado pelo estreitamento do *band gap* devido à interação de troca *sp-d* entre os elétrons da banda e os elétrons do nível *3d* do íon de  $Co^{2+}$  [147, 148].



**Figura 5.1.9:** Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo5 em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas.

Na figura 5.1.10 (a) são apresentados os espectros de PL da amostra ZnOCo5 para as

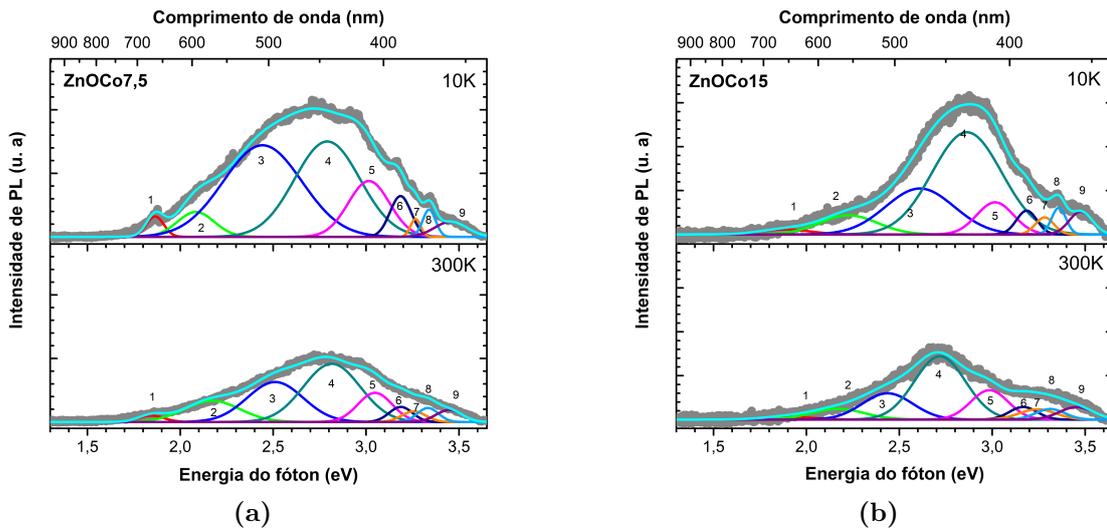
temperaturas de 10-300 K. Neste intervalo de temperatura pode-se observar que a banda de defeitos foi a banda predominante nos espectros. A dependência da posição da banda de emissão com a temperatura na figura 5.1.10 (b), revelou um comportamento constante para a banda de  $\text{Co}^{2+}$ , um *redshift* acima de 140 K para a banda de *NBE* e um *redshift* para a banda de e defeitos que pode ser descrito pela relação de Varshni (linha tracejada) com  $\alpha = 5,53 \pm 0,02 \text{ meV/K}$  e  $\beta = 578 \pm 3 \text{ K}$ . Da intensidade integrada de PL da banda de emissão em função da temperatura na figura 5.1.10 (c) observou-se uma localização de portadores de carga nas bandas de *NBE* e defeitos em potenciais rasos até 12 meV, e em potenciais profundos entre 15-21 meV unicamente para a banda de defeitos. Por outro lado, a banda de  $\text{Co}^{2+}$  também apresentou uma localização de portadores em potenciais profundos de 15-21 meV, porém até 180 K a dependência da intensidade integrada de PL com a temperatura segue o comportamento de Arrhenius com uma energia de ativação  $E_a = 13 \pm 2 \text{ meV}$ .



**Figura 5.1.10:** (a) Espectros de fotoluminescência da amostra  $\text{ZnOCo}_5$  para as temperaturas de 10-300 K e as razões da intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $\text{Co}^{2+}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE*, defeitos e  $\text{Co}^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida representa o ajuste de Arrhenius.

Para as amostras com maior concentração de cobalto  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  e  $\text{ZnOCo}_{15}$ , os espectros de PL em 10 K e 300 K na figura 5.1.11, mostram uma única banda centrada na região azul. Devido à diminuição da intensidade de PL das bandas de *NBE* e  $\text{Co}^{2+}$  a contribuição de suas emissões ao espectro não são tão evidentes como na amostra  $\text{ZnOCo}_5$ . Para a amostra  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  todas as componentes gaussianas foram associadas às três bandas  $\text{Co}^{2+}$  (pico 1), defeitos (picos 2-4) e *NBE* (picos 5-9), e para a amostra de  $\text{ZnOCo}_{15}$  só foi possível associar todas as componentes às bandas de defeitos (picos 1-4) e *NBE* (picos 5-9) por causa da atenuação total da banda  $\text{Co}^{2+}$ . No caso destas duas amostras que a banda de *NBE* não está bem resolvida, a posição da banda foi considerada como

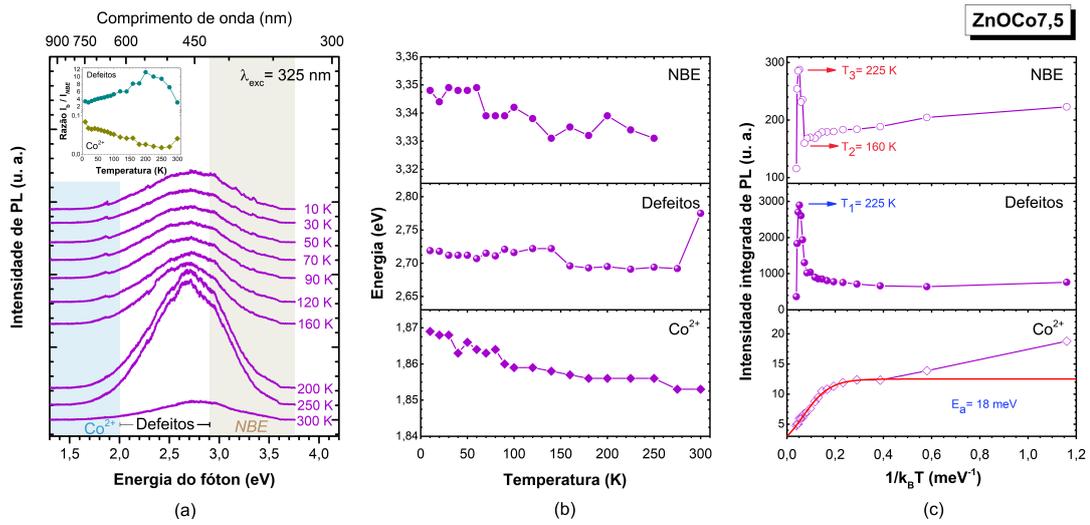
a posição do pico e não como a posição do máximo de intensidade relativa. Em baixas temperatura 10 K, as posições das bandas que formam os espectros das amostras são 1,87 eV (pico 1) para a banda de  $\text{Co}^{2+}$  da amostra  $\text{ZnOCo}_{7,5}$ , 3,35 eV (pico 8) para a banda de *NBE* das duas amostras, e 2,72 eV (azul) e 2,87 eV (azul) para a banda de defeitos da amostra  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  e da amostra  $\text{ZnOCo}_{15}$ , respectivamente. Estas duas amostras também apresentaram o deslocamento para menores energias da banda de *NBE* observado na amostra  $\text{ZnOCo}_5$ .



**Figura 5.1.11:** Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras (a)  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  e (b)  $\text{ZnOCo}_{15}$ .

Pode-se notar nos espectros de PL das amostras  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  e  $\text{ZnOCo}_{15}$  mudanças na intensidade das bandas conforme aumenta a temperatura no intervalo de 10-300 K, respectivamente, nas figuras 5.1.12 (a) e 5.1.13 (a). Embora a posição da banda de defeitos esteja bem próxima à região das emissões excitônicas o comportamento da razão  $I_{def}/I_{NBE}$  com a temperatura (gráfico superior esquerdo das figuras 5.1.12 (a) e 5.1.13 (a)) indicou que a banda de defeitos foi a banda principal dos espectros na faixa de temperatura estudada para as duas amostras, inclusive em temperaturas próximas ao ambiente onde a banda de defeitos apresentou uma diminuição da sua intensidade relativa.

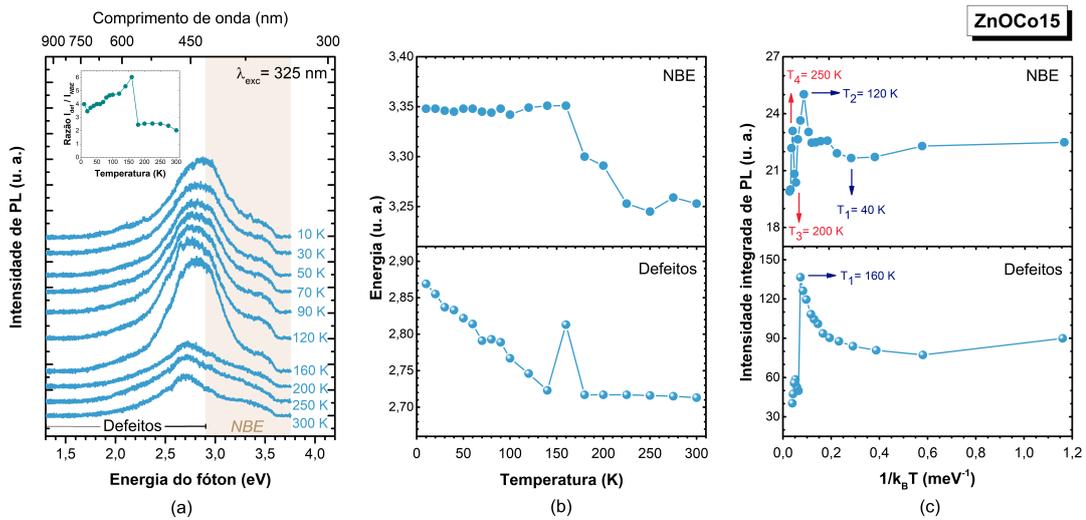
Os efeitos da temperatura na intensidade integrada de PL e na posição das bandas de emissão das amostras  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  e  $\text{ZnOCo}_{15}$  são apresentados nas figuras 5.1.12 e 5.1.13, respectivamente. Da figura 5.1.12 (b) nota-se que a posição das bandas de emissão *NBE* e  $\text{Co}^{2+}$  da amostra  $\text{ZnOCo}_{7,5}$  apresentou um deslocamento para menores energias com o aumento da temperatura que não pode ser descrito pela relação de Varshni. Enquanto, a posição da banda de defeitos foi caracterizada por uma variação para três intervalos de temperatura 10-140 K, 140-275 K e finalmente 275-300 K. No caso da amostra  $\text{ZnOCo}_{15}$ , a posição da banda de emissão em função da temperatura na figura 5.1.13 (b) revelou para a banda de *NBE* um comportamento constante até 160 K e para a banda defeitos



**Figura 5.1.12:** (a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo7,5 para o intervalo de temperatura de 10-300 K e as razões da intensidade integrada das bandas de defeitos e  $\text{Co}^{2+}$  com a intensidade integrada da banda de  $NBE$   $I_{def}/I_{NBE}$  e  $\text{Co}^{2+}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de  $NBE$ , defeitos e  $\text{Co}^{2+}$ . A linha sólida representa o ajuste de Arrhenius.

um *redshift* até 140 K. Acima destas temperaturas 160 K e 140 K ocorre uma mudança no comportamento das duas bandas de  $NBE$  e defeitos, respectivamente, associada à competição dos canais de recombinação pelos portadores de carga. Do comportamento da intensidade integrada de PL com a temperatura para as duas amostras ZnOCo7,5 (figura 5.1.12 (c)) e ZnOCo15 (figura 5.1.13 (c)) evidenciou-se que a banda de  $NBE$  da amostra ZnOCo7,5 exibiu unicamente flutuações de potencial do tipo profundas de 14-19 meV, e da amostra ZnOCo15 apresentou flutuações de potencial tanto rasas de 3-10 meV e profundas de 17-21 meV. A banda de defeitos também exibiu flutuações de potencial para as duas amostras ZnOCo7,5 e ZnOCo15 até 19 meV e 14 meV, respectivamente. E, a banda de  $\text{Co}^{2+}$  da amostra ZnOCo7,5 apresentou o comportamento esperado descrito pela equação de Arrhenius com uma energia de ativação  $E_a = 18 \pm 1$  meV, um pouco maior que das amostras ZnOCo2,5 e ZnOCo5.

Os resultados obtidos indicaram que a incorporação de Co na matriz ZnO favoreceu as emissões na região da banda de defeitos, especificamente, na região azul para todas as amostras dopadas em temperaturas baixa e ambiente, com exceção da amostra ZnOCo5 que em temperatura ambiente exibiu um deslocamento da emissão para a região verde. As emissões na região azul tem sido observadas para ZnO,  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  e inclusive para  $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$  [149, 150, 151, 34, 152, 153, 154], e atribuídas às transições relacionadas aos defeitos  $\text{Zn}_i$ ,  $V_O$ ,  $O_i$  e complexos envolvendo vacâncias de Zn e O [149, 150, 151, 155, 130]. Considerando que  $V_O$  é um doador profundo na matriz ZnO [60] e pode não contribuir como defeito isolado à fotoluminescência do ZnO na região visível [130], as transições



**Figura 5.1.13:** (a) Espectros de fotoluminescência da amostra ZnOCo15 no intervalo de temperatura de 10-300 K e a razão entre a intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE* e defeitos.

radiativas envolvendo o nível de energia deste defeito não poderiam ser responsáveis pelas emissões azuis nas amostras. Por outro lado, o  $Zn_i$  é considerado um doador raso com uma alta energia de formação para o ZnO tipo-n [156], no entanto a energia de formação dos defeitos na rede depende das condições de síntese. Deste modo, a substituição de Zn por Co na matriz ZnO pode ter favorecido a formação de  $Zn_i$  em diferentes estados de carga, além de aumentar/reduzir a concentração de outros defeitos no processo de síntese. De acordo com isto as emissões azuis para as amostras dopadas no intervalo de energia de 2,62-2,88 eV, possivelmente, poderiam ser causadas por transições radiativas originadas de níveis de energia relacionados ao  $Zn_i$ .

Além disso, evidenciou-se uma atenuação das bandas de emissão *NBE* e  $Co^{2+}$  com a concentração de Co nas amostras. A menor intensidade da banda de *NBE* pode ser relacionada ao mecanismo de recombinação da emissão vermelha do íon  $Co^{2+}$  e/ou ao grau de desordem estrutural das amostras pela incorporação de Co na matriz ZnO como foi revelado nas análises de DRX. A emissão vermelha do íon  $Co^{2+}$  surge através de um processo de transferência de carga ou energia que envolve transições não radioativas [157, 43]. Para o  $Zn_{1-x}Co_xO$  foi reportado um estado de transferência de carga abaixo da banda de condução  $Co^+$ , o qual se forma pela ionização do tipo aceitador do íon de  $Co^{2+}$  [158]. De acordo com Xiao *et. al.*, a luminescência vermelha de  $Zn_{1-x}Co_xO$  pode ser causada pela transferência não radiativa de portadores dos estados de transferência de carga aos íons de  $Co^{2+}$ , onde estes estados de transferência de carga  $Co^+$  se formam quando os portadores de carga fotoexcitados (banda a banda) são capturados pelos íons de  $Co^{2+}$  antes de sua recombinação excitônica [157]. No caso da desordem estrutural, as amostras com um

maior grau de desordem são associadas com uma maior concentração de defeitos cristalinos, que introduzem níveis de energia no meio do *band gap*, que favorecem o espalhamento dos portadores de carga e sua captura em centros de recombinação de defeitos e armadilhas, e consequentemente prejudicam as emissões excitônicas. O deterioramento da emissão do  $\text{Co}^{2+}$  para as amostras com maiores concentrações de Co, ZnOCo7,5 e ZnOCo15, também pode ser uma consequência do aumento do grau de desordem estrutural que ocasionaria uma redução na captura dos portadores de carga nos estados de transferência ou tornaria ineficaz o processo de transferência de carga ao íon  $\text{Co}^{2+}$ .

Em relação à amostra ZnO, as variações nos valores do parâmetro  $\beta$  do ajuste de Varshni para a banda de *NBE* das amostras com Co (tabela 5.1.2) são devidas às distorções induzidas pela adição de Co na rede do ZnO que causam uma mudança em sua frequência de vibração, ou seja, que quanto mais rígida estiver a rede (menor frequência de vibração) maior será o valor de  $\beta$  que é proporcional à temperatura de Debye. O comportamento da posição das bandas de emissão com a temperatura das amostras com Co que se desviam do comportamento de Varshni também é causada pela presença das sub-bandas, assim como para a amostra ZnO.

**Tabela 5.1.2:** Posição de energia da banda dos espectros de fotoluminescência em 10 K e os parâmetros dos ajustes de Varshni e Arrhenius para as bandas dos filmes de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ .

Amostra	$P_{\text{Co}^{2+}}$ (eV)	$P_{\text{Def}}$ (eV)	$P_{\text{NBE}}$ (eV)	$\alpha \pm 0,02$ (meV/K)	$\beta$ (K)	$E_a$ (meV)	$E_b$ (meV)
ZnO		2,34	3,37	0,44 <sup>a</sup>	410 ± 23 <sup>a</sup>	12 ± 1 <sup>a</sup>	58 ± 2 <sup>a</sup>
ZnOCo1		2,86	3,38	0,74 <sup>a</sup>	587 ± 35 <sup>a</sup>		
ZnOCo2,5	1,85	2,63	3,43	0,45 <sup>a</sup>	489 ± 28 <sup>a</sup>	11 ± 0,5 <sup>c</sup>	
ZnOCo5	1,86	2,75	3,34	5,53 <sup>b</sup>	578 ± 41 <sup>b</sup>	13 ± 2 <sup>c</sup>	
ZnOCo7,5	1,87	2,72	3,35			18 ± 1 <sup>c</sup>	
ZnOCo15		2,87	3,35				

<sup>a</sup> banda de *NBE*, <sup>b</sup> banda de defeitos, <sup>c</sup> banda de  $\text{Co}^{2+}$

O efeito de localização de portadores de carga observado na amostra ZnO acentua-se com a adição de cobalto nas proximidades das emissões relacionadas às bandas de defeitos e *NBE*. Em geral, as amostras apresentaram flutuações de potencial até 21 meV, sem ultrapassar a energia do potencial de maior profundidade observado para a amostra ZnO, isto indica que acima de 250 K todas as flutuações de potencial evidenciadas nas amostras são completamente blindadas. Os valores das flutuações de potencial ( $k_B T$ ) rasas e profundas das amostras de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  encontram-se na tabela 5.1.3.

**Tabela 5.1.3:** Razão da intensidade integrada das bandas dos espectros de fotoluminescência em 10 K e a energia das flutuações de potencial dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Amostra	$I_{def}/I_{NBE}$	$I_{Co^{2+}}/I_{NBE}$	$k_B T$ rasa (meV)	$k_B T$ profunda (meV)
ZnO	0,24		$9^b$	12-21 <sup>b</sup>
ZnOC01	0,30		$8^a$	15-21 <sup>a</sup> 21 <sup>b</sup>
ZnOC02,5	1,74	0,27	$9^{ab}$	12-17 <sup>ab</sup>
ZnOC05	3,07	0,09	$12^{ab}$	15-21 <sup>bc</sup>
ZnOC07,5	3,42	0,08		14-19 <sup>a</sup> 19 <sup>b</sup>
ZnOC015	3,99		3-10 <sup>a</sup>	17-21 <sup>a</sup> 14 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> banda de *NBE*, <sup>b</sup> banda de defeitos, <sup>c</sup> banda de  $Co^{2+}$

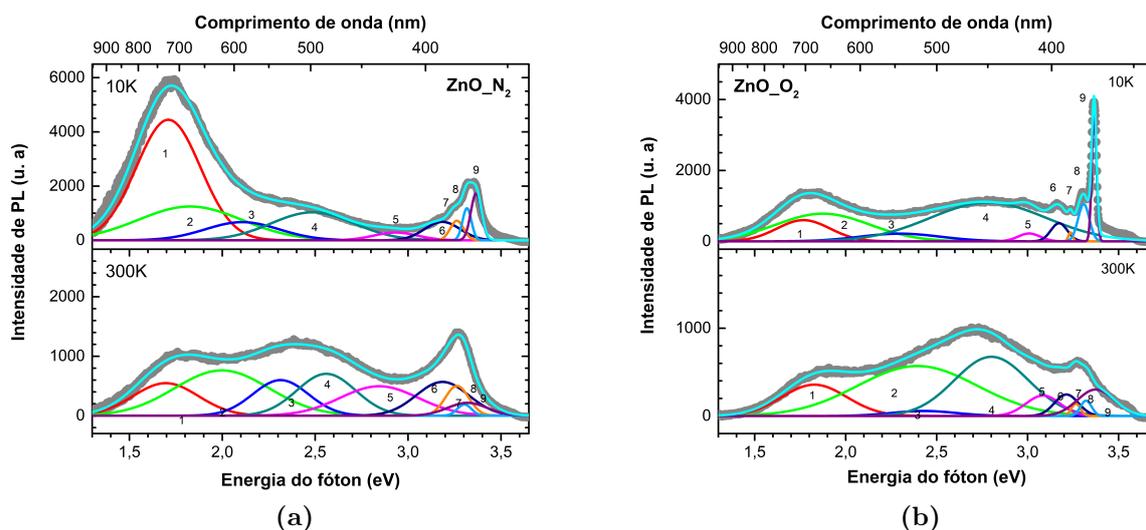
### 5.1.2 Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$ Submetidos a Tratamento Térmico em Atmosfera Controlada

O efeito de um tratamento térmico em atmosfera controlada pode promover ou mitigar alguns tipos de defeitos. O tratamento térmico foi realizado para as amostras de ZnO e com concentrações de Co  $x = 2,5$  e  $5\%$  mol em atmosferas oxidante e redutora. Os espectros de fotoluminescência das amostras com tratamento térmico em nitrogênio ( $ZnO\_N_2$ ,  $ZnOC02,5\_N_2$  e  $ZnOC05\_N_2$ ) e oxigênio ( $ZnO\_O_2$ ,  $ZnOC02,5\_O_2$  e  $ZnOC05\_O_2$ ) também foram obtidos no intervalo de temperatura de 10-300 K.

#### 5.1.2.1 Filme de ZnO

Na figura 5.1.14 são apresentados os espectros de PL em 10 K e 300 K das amostras com tratamento térmico  $ZnO\_N_2$  e  $ZnO\_O_2$ . Os espectros de PL revelaram três principais bandas de emissão nas regiões 1,3-2,0 eV (IR) 2,0-2,9 eV (defeitos) e 2,9-3,7 eV (NBE) para as duas amostras, que foram deconvoluídos em 9 componentes gaussianas. Em baixa temperatura, a banda de emissão IR (picos 1 e 2) da amostra  $ZnO\_N_2$  foi dominante, enquanto as emissões da banda *NBE* (picos 5-9) da amostra  $ZnO\_O_2$  foram melhor resolvidas. Para as duas amostras a banda de *NBE* está centrada em  $\sim 3,36$  eV, e a banda de defeitos (picos 3 e 4) está em 2,37 eV (verde) para amostra com tratamento térmico em condições redutoras  $ZnO\_N_2$  e em 2,77 eV (azul) para a amostra com tratamento térmico em condições oxidativas  $ZnO\_O_2$ . A banda IR (não observada na amostra ZnO) em 10 K encontra-se centrada em 1,72 eV na região infravermelha e em 1,80 eV na região vermelha para  $ZnO\_N_2$  e  $ZnO\_O_2$ , respectivamente.

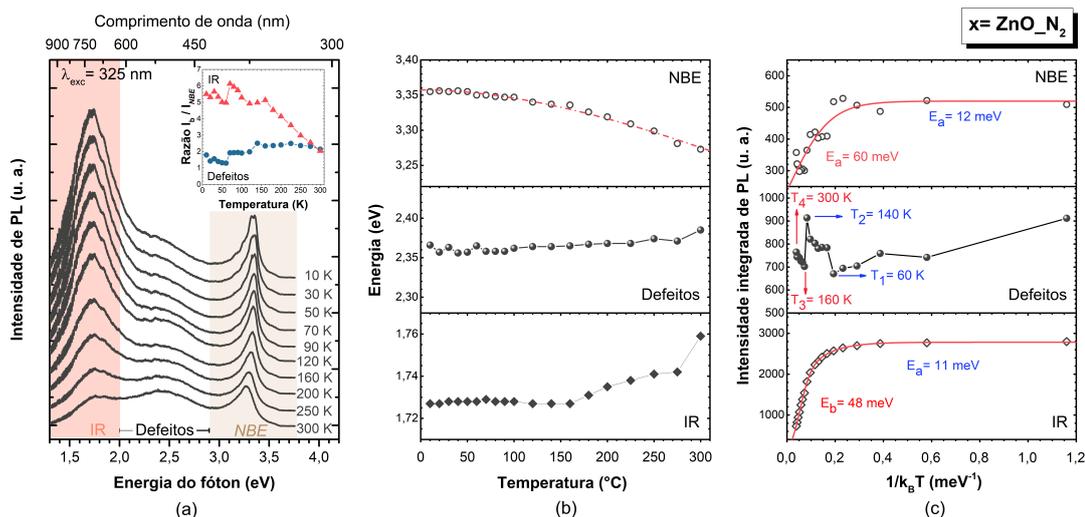
No geral, esta emissão vermelha/infravermelha tem sido observada no ZnO após tratamento térmico em altas temperaturas  $\geq 800$  °C e/ou sob as atmosferas de oxigênio e ar, quando irradiada por fótons ou elétrons, e quando dopado com nitrogênio, sendo atribuída aos defeitos  $O_i$ ,  $V_O$ ,  $V_{Zn}$  e no caso de dopagem com nitrogênio a  $N_O$  [159, 160, 161, 162, 130, 163]. Neste caso, o tratamento térmico em nitrogênio poderia induzir a substituição de oxigênio por nitrogênio devido à possível difusão do nitrogênio da atmosfera na rede do ZnO, não obstante as análises de XPS evidenciaram que a presença de nitrogênio na superfície das amostras não é devida à substituição de oxigênio. De acordo com os resultados dos cálculos teóricos baseados sobre DFT-PBE apresentados em [130], considera-se que a emissão infravermelha em 1,72 eV observada após tratamento térmico em uma atmosfera de  $N_2$  esteja associada aos defeitos de  $V_{Zn}$ , e a emissão vermelha em 1,80 eV observada após tratamento térmico em condições oxidantes seja causada por defeitos relacionados a  $O_i$  ionizado possivelmente induzidos pela atmosfera de  $O_2$ .



**Figura 5.1.14:** Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras de ZnO submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de (a) nitrogênio e (b) oxigênio.

As figuras 5.1.15 e 5.1.16 mostram o efeito da temperatura sobre os espectros de PL das amostras ZnO\_ $N_2$  e ZnO\_ $O_2$ , respectivamente. Com o aumento da temperatura, nota-se para a amostra ZnO\_ $N_2$  que a banda IR foi a banda dominante nos espectros até temperaturas próximas ao ambiente (figura 5.1.15 (a)), sua posição permaneceu constante (figura 5.1.15 (b)) e sua intensidade integrada (figura 5.1.15 (c)) diminuiu de acordo ao comportamento descrito pela equação de Arrhenius para dois processos termo-ativados com energias  $E_a = 11 \pm 1$  meV e  $E_b = 48 \pm 2$  meV. Por outro lado, a figura 5.1.15 (b) revelou que o comportamento da posição da banda com a temperatura para a banda de defeitos permanece quase constante, e para a banda de  $NBE$  segue o comportamento descrito pela relação de Varshni com os parâmetros  $\alpha = 0,81 \pm 0,02$  meV/K e  $\beta = 593$

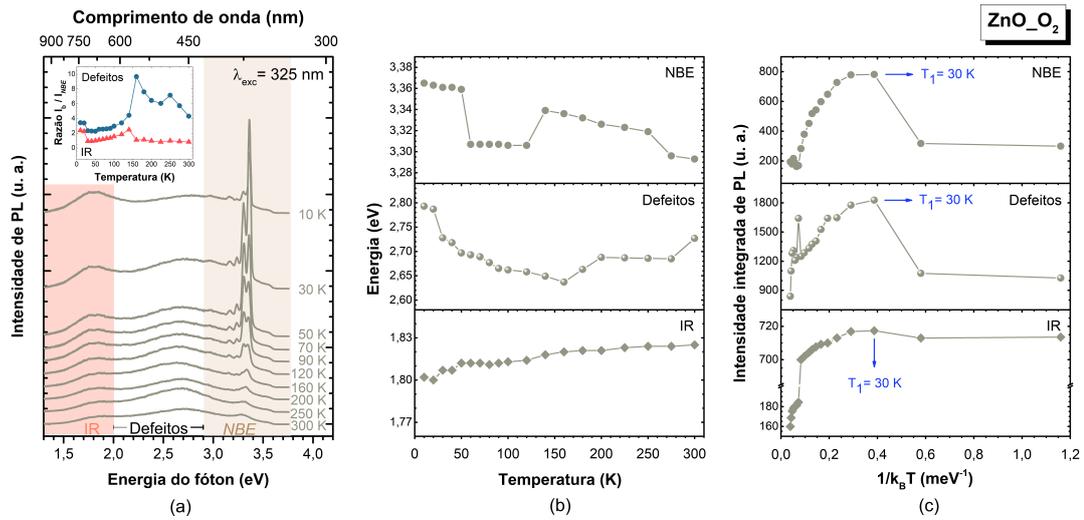
$\pm 25$  K, os quais são maiores que para amostra ZnO. A figura 5.1.15 (c) mostrou que conforme aumenta a temperatura a banda de defeitos apresenta flutuações de potencial do tipo rasas de 5-12 meV e profundas de 14-26 meV, enquanto a banda de *NBE* segue o comportamento de Arrhenius com energias de ativação  $E_a = 12 \pm 3$  meV e  $E_b = 60 \pm 6$  meV, as quais estão em acordo com o resultado obtido para as energias de ligação do  $D^0X$  e  $X_A$ , respectivamente, da amostra ZnO sem tratamento térmico.



**Figura 5.1.15:** (a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnO submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio e as razões de intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $I_{IR}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE*, defeitos e IR. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.

A amostra ZnO\_O<sub>2</sub> apresentou uma dependência de PL com a temperatura diferente da observada para a amostra com tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio ZnO\_N<sub>2</sub>. Neste caso, a banda dominante nos espectros de PL foi a banda de defeitos (figura 5.1.16 (a)) e as flutuações de potencial foram unicamente do tipo rasas até 2 meV para as três bandas (figura 5.1.16 (c)). No comportamento da posição da banda com a temperatura (figura 5.1.16 (b)) houve varias diferenças, a banda de *NBE* não se deslocou para menores energias de acordo com a relação de Varshni, pelo contrário apresentou uma diminuição significativa para menores energias no intervalo de temperatura de 50-140 K devido a uma inversão do máximo da banda. A banda de defeitos apresentou um *redshift* até 160 K e um *blueshift* até 300 K, e finalmente a banda IR teve um deslocamento para maiores energias.

O tratamento térmico do ZnO em atmosferas redutora e oxidante contribuiu ao surgimento de emissões ópticas na região de energia (infravermelha e visível) associada aos defeitos da rede e, também, à resolução das emissões excitônicas, principalmente para a atmosfera oxidante. Na figura 5.1.17 notam-se as mudanças da posição de energia e



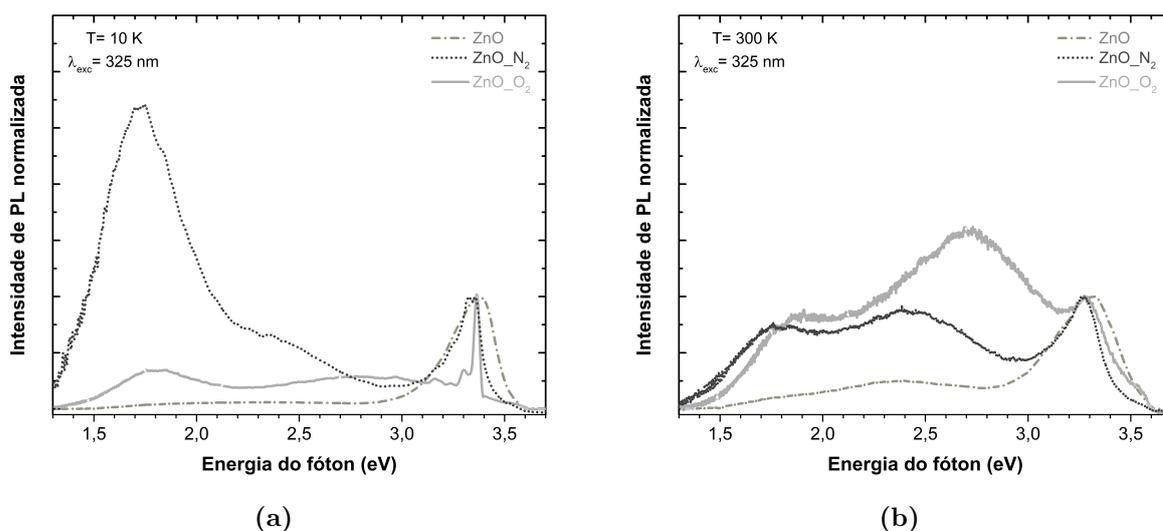
**Figura 5.1.16:** (a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnO submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio e as razões de intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $IR/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE* e defeitos.

da intensidade relativa de PL da banda de defeitos (2,0-2,9 eV) do ZnO antes e após tratamento térmico, nas temperaturas de 10 K e 300. Em condições oxidativas, a banda de defeitos se deslocou para maiores energias e a emissão azul foi predominante nos dois regimes de temperatura, a qual há sido associada com os defeitos relacionados a  $Zn_i$  e  $O_i$  [149, 150, 151, 130]. Neste caso, o tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio pode ter promovido um aumento da concentração de  $O_i$  na amostra. Para a amostra com tratamento térmico em condições redutoras, as emissões verdes foram as emissões principais da banda de defeitos em ambas temperaturas, 10 K e 300 K, como na amostra ZnO sem tratamento térmico.

A localização de portadores também foi afetada pelo tratamento térmico. As flutuações de potencial profundas foram acentuadas pelo tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio com potenciais de até 26 meV e removidas pelo tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio.

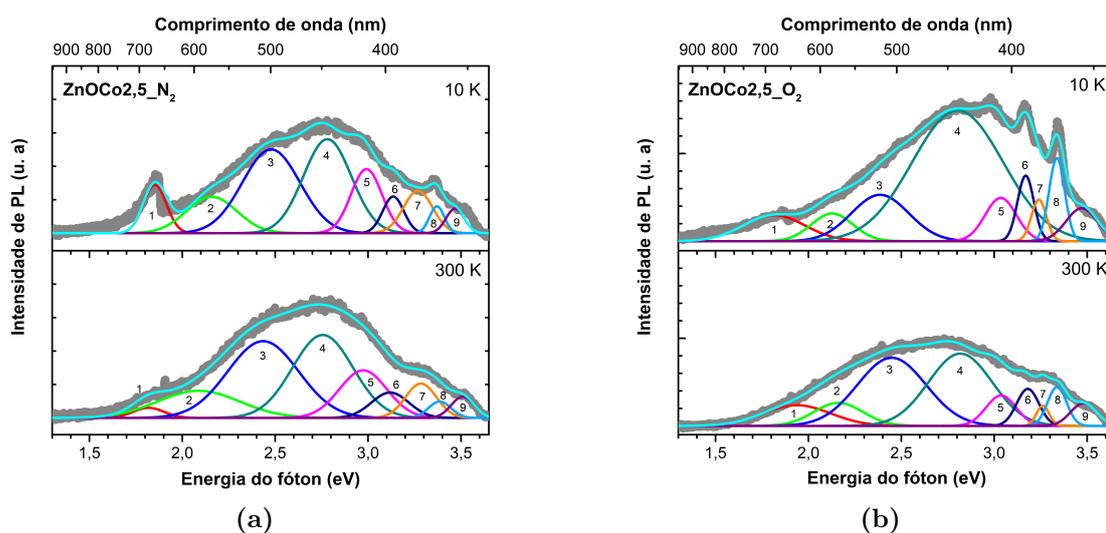
### 5.1.2.2 Filmes de $Zn_{1-x}Co_xO$

Nos espectros de PL das amostras  $ZnOCo_{2,5}_N_2$  e  $ZnOCo_{2,5}_O_2$  (figura 5.1.18) observam-se mudanças apreciáveis em relação à amostra  $ZnOCo_{2,5}$  sem tratamento térmico, as emissões excitônicas (picos 5-9) foram atenuadas e a banda de defeitos (picos 2-4) foi a banda principal em ambas temperaturas 10 K e 300 K. Devido à largura de linha, a banda vermelha (pico 1) em  $\sim 1,86$  eV continua sendo atribuída ao íon de  $Co^{2+}$  e não aos defeitos da matriz ZnO evidenciados com o tratamento térmico no caso das amostras



**Figura 5.1.17:** Espectros de fotoluminescência nas temperaturas (a) 10 K e (b) 300 K das amostras de ZnO sem e submetidas a tratamento térmico. A intensidade da fotoluminescência foi normalizada em relação à banda de *NBE*.

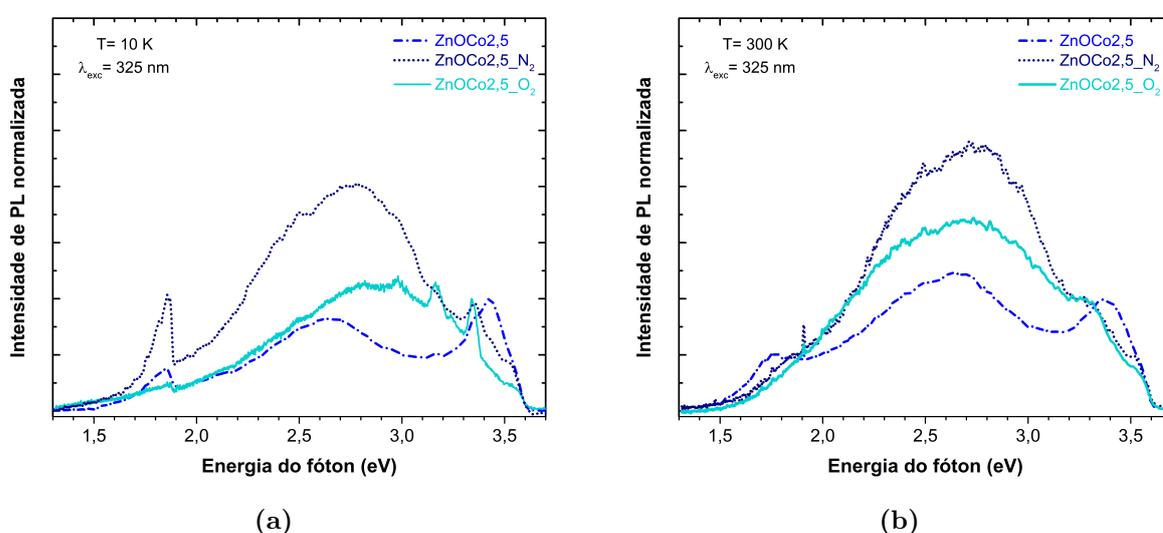
ZnO\_N<sub>2</sub> e ZnO\_O<sub>2</sub>. A posição da banda de defeitos em 10 K encontra-se centrada em 2,78 eV para ZnOC<sub>o</sub>2,5\_N<sub>2</sub> e em 2,82 eV para ZnOC<sub>o</sub>2,5\_O<sub>2</sub>, ou seja, as duas posições são similares e encontram-se na região azul. A banda de *NBE* desloca-se para menores energias posicionada em ~ 3,36 eV após o tratamento térmico nas duas atmosferas eliminando o alargamento do *band gap* óptico apresentado pela amostra ZnOC<sub>o</sub>2,5.



**Figura 5.1.18:** Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras de ZnOC<sub>o</sub>2,5 submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de (a) nitrogênio e (b) oxigênio.

Na figura 5.1.19 observa-se o efeito do tratamento térmico na posição de energia e na intensidade relativa de PL da banda de defeitos nas temperaturas 10 K e 300 K.

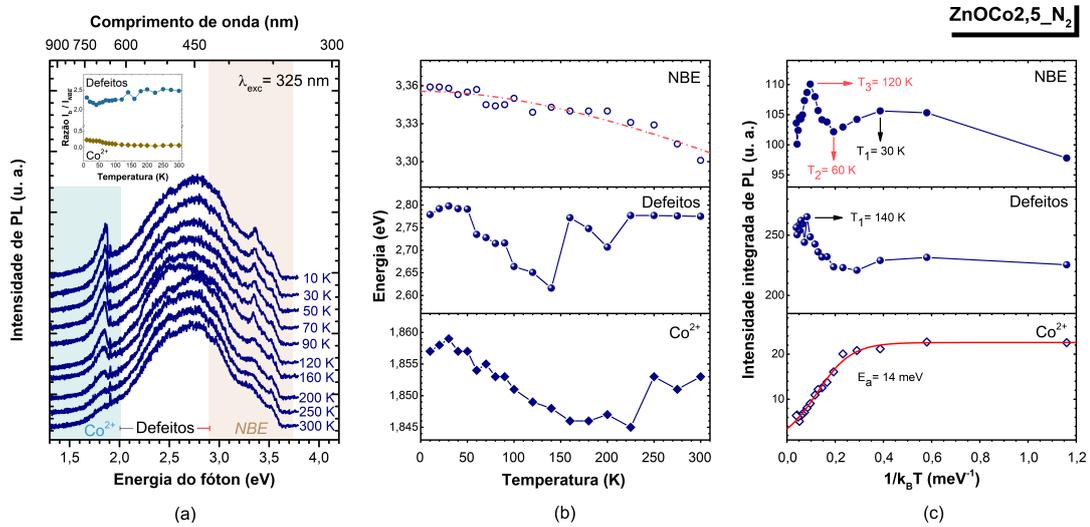
Após o tratamento térmico nas duas atmosferas de  $N_2$  e  $O_2$ , a posição da banda de defeitos deslocou-se  $\sim 170$  meV para maiores energias, permanecendo na região azul. Este deslocamento deve-se ao fato que o tratamento térmico pode induzir uma alteração do estado de carga do defeito, como tem sido reportado para o ZnO com tratamento térmico em uma atmosfera de ar [130], que neste caso seriam de  $Zn_i$  no mesmo estado de carga para as duas atmosferas oxidante e redutora. O incremento da intensidade relativa de PL desta emissão azul nas duas atmosferas indica que o tratamento térmico contribuiu ao aumento da concentração dos defeitos relacionados a  $Zn_i$ , sendo maior em condições redutoras.



**Figura 5.1.19:** Espectros de fotoluminescência nas temperaturas (a) 10 K e (b) 300 K das amostras de ZnOCo2,5 sem e submetidas a tratamento térmico. A intensidade de fotoluminescência foi normalizada em relação à banda de *NBE*.

A dependência dos espectros de PL com a temperatura é mostrada nas figuras 5.1.20 para a amostra ZnOCo2,5\_N2 e 5.1.21 para a amostra e ZnOCo2,5\_O2. Nas duas figuras nota-se que a banda de defeitos foi a banda dominante no intervalo de temperatura 10-300 K (gráfico superior esquerdo nas figuras 5.1.20 (a) e 5.1.21 (a)) e que a posição da banda de *NBE*, como na amostra ZnOCo2,5 sem tratamento térmico, segue o comportamento descrito pela relação de Varshni (linha tracejada) com  $\alpha = 0,44 \pm 0,03$  meV/K e  $\beta = 554 \pm 3$  K para a amostra ZnOCo2,5\_N2 (figura 5.1.20 (b)) e  $\alpha = 0,54 \pm 0,03$  meV/K e  $\beta = 517 \pm 3$  K para ZnOCo2,5\_O2 (figura 5.1.21 (b)). O tratamento térmico mudou o comportamento da posição da banda de  $Co^{2+}$  com a temperatura para as duas amostras, para a amostra ZnOCo2,5\_N2 observa-se um *redshift* até 225 K e um *blueshift* para temperaturas maiores (figura 5.1.20 (b)), enquanto para a amostra ZnOCo2,5\_O2 tem-se um *redshift* até 100 K e um *blueshift* acima desta temperatura que se mantém constante em  $\sim 1,88$  eV entre 200-300 K (figura 5.1.21 (b)). A posição da banda de defeitos das duas amostras com tratamento térmico apresentou um comportamento com a temperatura

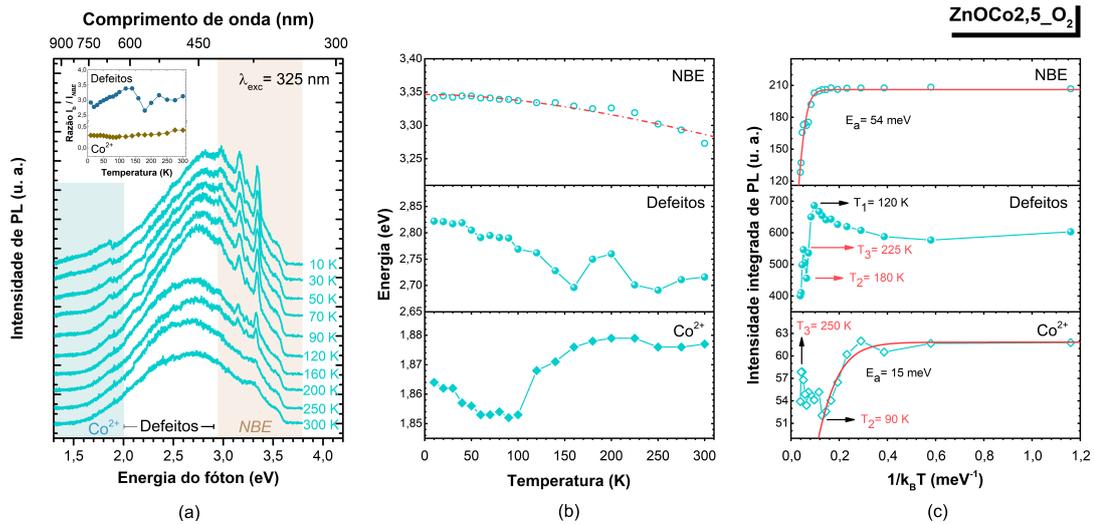
um pouco similar à amostra ZnOCo<sub>2,5</sub>, um *redshift* em baixas temperaturas, porém em temperaturas próximas ao ambiente se manteve constante (figuras 5.1.20 (b) e 5.1.21 (b)).



**Figura 5.1.20:** (a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo<sub>2,5</sub> com tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio e as razões da intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $Co^{2+}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de *NBE*, defeitos e  $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.

A figura 5.1.20 (c) mostra a dependência da intensidade integrada de PL com a temperatura para as três bandas da amostra ZnOCo<sub>2,5</sub>\_N<sub>2</sub>. A banda de  $Co^{2+}$  foi a única que exibiu o comportamento esperado dado pela equação de Arrhenius com uma energia de ativação  $E_a = 14 \pm 1$  meV, similar à amostra ZnOCo<sub>2,5</sub> sem tratamento térmico ( $E_a = 11 \pm 0,5$  meV). As bandas de *NBE* e defeitos apresentaram flutuações de potencial até 10 meV e 12 meV, respectivamente, de modo que os potenciais com maior profundidade até 17 meV presentes na amostra ZnOCo<sub>2,5</sub> foram removidos após o tratamento térmico em nitrogênio para as duas bandas.

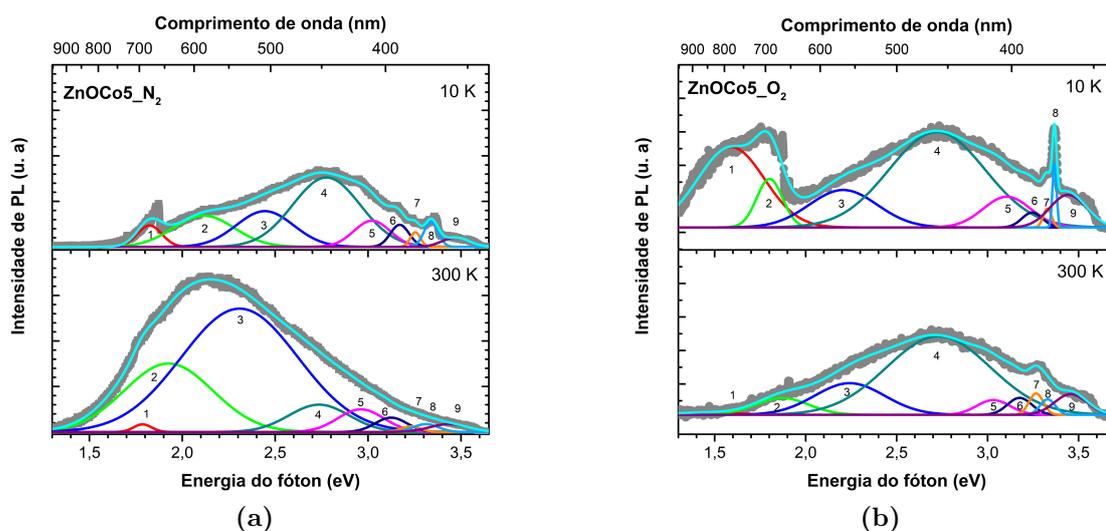
Para a amostra ZnOCo<sub>2,5</sub>\_O<sub>2</sub>, o comportamento da intensidade integrada com a temperatura na figura 5.1.21 (c) mostra que as bandas de *NBE* e  $Co^{2+}$  (até 90 K) seguem o comportamento descrito pela equação de Arrhenius com energias de ativação  $E_a = 54 \pm 2$  meV e  $E_a = 15 \pm 3$  meV, respectivamente. Por conseguinte, o tratamento térmico em oxigênio eliminou a localização de portadores de carga próxima das emissões excitônicas exibida pela amostra sem tratamento térmico (ZnOCo<sub>2,5</sub>), e favoreceu a localização de portadores na vizinhança dos íons de  $Co^{2+}$  em potenciais entre 8-21 meV. A banda de defeitos apresentou o mesmo comportamento da amostra ZnOCo<sub>2,5</sub>, com flutuações rasas e profundas, no entanto as flutuações rasas são até 8 meV (1 meV menos profundas) e as profundas entre 15-19 meV (2 meV mais profundas).



**Figura 5.1.21:** (a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo<sub>2,5</sub> com tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio e as razões da intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $Co^{2+}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para as bandas de NBE, defeitos e  $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.

A localização de portadores na proximidade das sub-bandas excitônicas foi reduzida com o tratamento térmico, sendo completamente removida em condições oxidativas. No entanto, o tratamento térmico em condições oxidativas favoreceu a localização de portadores em volta dos íons de  $Co^{2+}$ . O tratamento térmico em condições redutoras contribuiu à diminuição da localização de portadores por reduzir a profundidade dos potenciais das bandas de NBE e defeitos. Os valores de energia de ativação da banda de  $Co^{2+}$  após o tratamento térmico são similares à amostra como crescida, indicando que possivelmente o canal de recombinação não foi alterado.

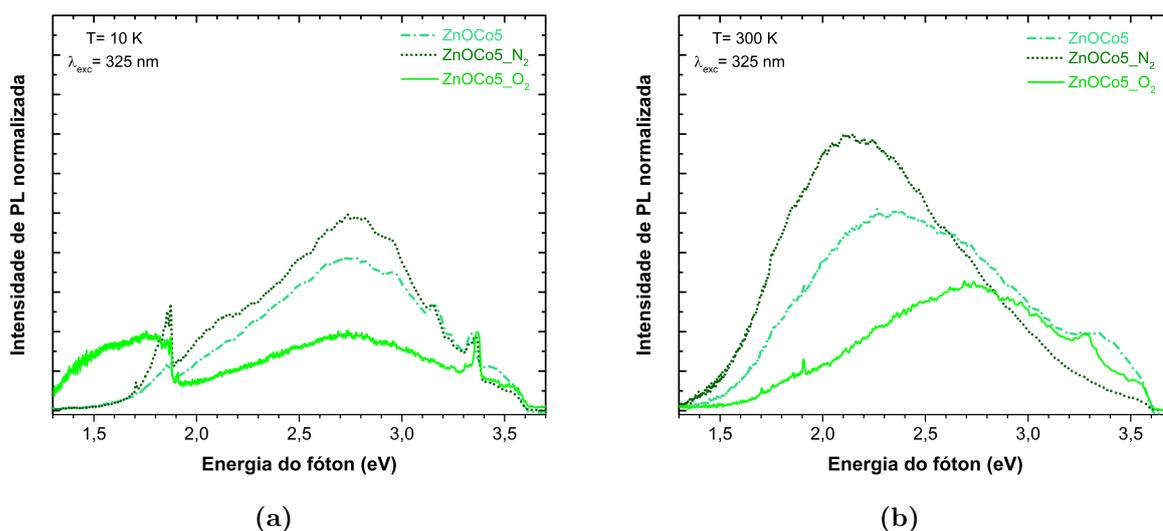
A amostra ZnOCo<sub>5</sub>\_N<sub>2</sub> apresentou espectros de PL em 10 K e 300 K (figura 5.1.22a) similares com a amostra ZnOCo<sub>5</sub>, como: *i*) uma atenuação das emissões excitônicas (picos 5-9), *ii*) em 300 K, um deslocamento da banda de defeitos (picos 2-4) para menores energias (região amarela) e *iii*) as posições das três bandas em 10 K, 1,87 eV para a banda de  $Co^{2+}$ , 2,77 eV (azul) para a banda de defeitos e 3,36 eV para a banda de NBE. Para a amostra ZnOCo<sub>5</sub>\_O<sub>2</sub> (figura 5.1.22b) foi observado do espectro de PL em baixa temperatura uma melhor definição da emissão excitônica principal (pico 8), uma adicional emissão infravermelha (IR) em 1,59 eV (pico 1) e as bandas de  $Co^{2+}$  (pico 2), defeitos (picos 3 e 4) e NBE (picos 5-9) centradas em 1,75 eV, 2,77 eV e 3,37 eV, respectivamente. Esta emissão infravermelha, possivelmente seja devida aos defeitos da matriz ZnO e esteja relacionada às transições que envolvem os defeitos  $O_i$ ,  $V_O$  e  $V_{Zn}$  como foi sugerido para o ZnO com tratamento térmico em ar [159, 130].



**Figura 5.1.22:** Espectros de fotoluminescência em 10 K e 300 K com sua respectiva deconvolução em gaussianas para as amostras de ZnOCo5 submetidas a tratamento térmico nas atmosferas de (a) nitrogênio e (b) oxigênio.

As mudanças causadas pelo tratamento térmico em atmosfera controlada na posição de energia e na intensidade relativa de PL da banda de defeitos são evidenciadas na figura 5.1.23. Nota-se que o tratamento térmico em atmosferas oxidante e redutora não causou um deslocamento da posição da banda de defeitos em baixa temperatura, permanecendo na mesma posição da região azul (figura 5.1.23a). Isto não aconteceu à temperatura ambiente, onde antes do tratamento térmico já podia ser observado o deslocamento da banda de defeitos para a região verde. Quando o tratamento se realizou em condições oxidativas a posição da banda continuou na região azul, de maneira que foi neutralizado o deslocamento para a região verde. No entanto, em condições redutoras, ao contrário, foi gerado um deslocamento para a região amarela (figura 5.1.23b). Estes deslocamentos da banda para as regiões verde e amarela são causados pelas diferentes contribuições relativas das sub-bandas da banda defeitos. A emissão verde foi a mesma que da amostra ZnO, associada com defeitos relacionados a  $V_{Zn}$  e/ou  $O_i$ , enquanto a emissão amarela tem sido atribuída aos defeitos relacionados com  $O_i$  e  $Zn_i$  [127, 149, 130]. Ao comparar a intensidade de PL da emissão azul em baixa temperatura evidencia-se que a atmosfera redutora favoreceu o aumento da concentração de defeitos relacionados a  $Zn_i$ , mas a atmosfera oxidante ocasionou uma redução. Neste caso que o tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio incrementou a concentração de  $Zn_i$  em baixa temperatura, possivelmente a emissão amarela em 300 K seja devida a uma transição envolvendo  $Zn_i$  com níveis profundos proposta por Zeng *et. al.* para o ZnO com alta concentração de  $Zn_i$  [149].

A figura 5.1.24 (a) mostra que os espectros de PL da amostra ZnOCo5\_N<sub>2</sub> em função da temperatura exibiram mudanças significativas em temperatura maiores que 120 K e a

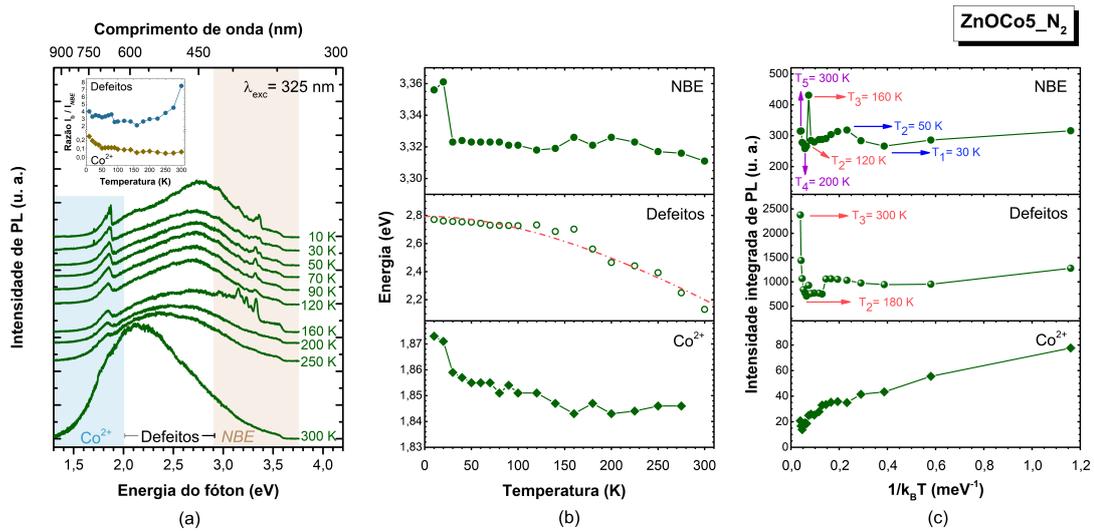


**Figura 5.1.23:** Espectros de fotoluminescência nas temperaturas (a) 10 K e (b) 300 K das amostras de ZnOCo5 sem e submetidas a tratamento térmico. A intensidade de PL foi normalizada em relação à banda de *NBE*.

banda de defeitos se manteve como a banda principal com o aumento da temperatura. As posições das três bandas de energia em função da temperatura se deslocaram para menores energias (figura 5.1.24 (b)), sendo a banda de defeitos a única que segue o comportamento de Varshni com  $\alpha = 5,90 \pm 0,31$  meV/K e  $\beta = 593 \pm 47$  K. As bandas de *NBE* e  $\text{Co}^{2+}$  apresentaram um comportamento da posição da banda diferente à amostra ZnOCo5, a posição da banda de *NBE* teve um deslocamento para menores energias acima de 20 K e a posição da banda de  $\text{Co}^{2+}$  permaneceu constante com o aumento da temperatura acima de 160 K.

Na figura 5.1.24 (c) do comportamento de intensidade integrada de PL da amostra ZnOCo5\_N2 com a temperatura observou-se um efeito da localização de portadores de carga em potenciais rasos de 2-4 meV apenas para a banda de *NBE*, e em potenciais profundos de 10-14 meV e 17-24 meV para a banda de *NBE* e de 15-26 meV para a banda de defeitos. Por outro lado, a intensidade integrada de PL da banda de  $\text{Co}^{2+}$  diminuiu com o aumento da temperatura sem seguir o comportamento esperado de Arrhenius. Ao comparar com a amostra ZnOCo5 tem-se que o tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio afetou a vizinhança das três bandas, causando um maior espalhamento de portadores de carga em baixa temperatura para a banda de  $\text{Co}^{2+}$  e acentuando as flutuações de potencial profundas para as bandas de *NBE* e defeitos.

Nos espectros de PL da amostra ZnOCo5\_O2 conforme aumenta a temperatura (figura 5.1.25 (a)) evidenciou-se a atenuação da emissão infravermelha e a predominância da banda de defeitos no intervalo de temperatura de 10-300 K. A figura 5.1.25 (b) mostra que apenas a posição da banda de *NBE* apresentou um deslocamento para baixas energias com o aumento da temperatura que pode ser descrito pela equação de Varshni sendo  $\alpha =$

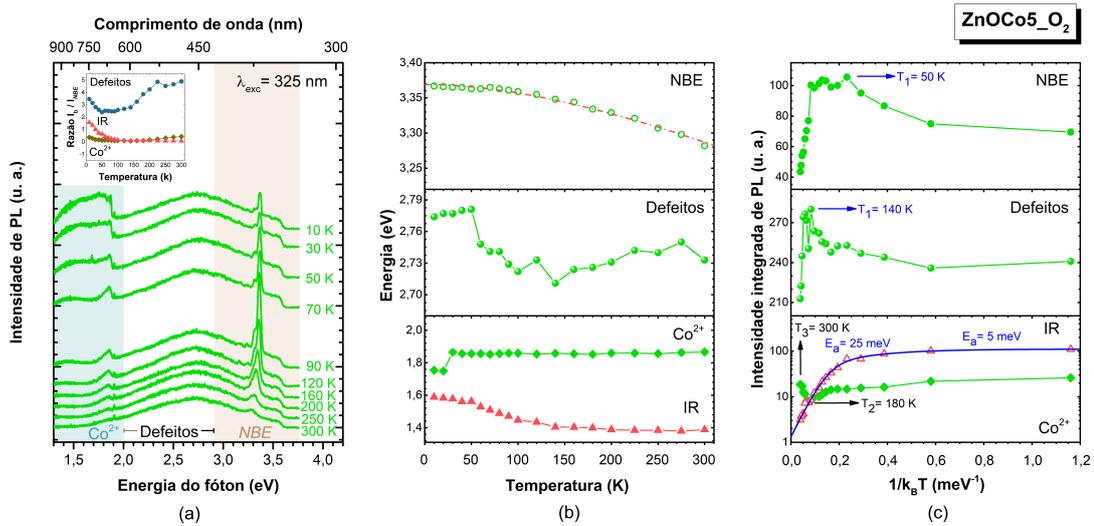


**Figura 5.1.24:** (a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo5 submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de N<sub>2</sub> e as razões da intensidade integrada das bandas  $I_{def}/I_{NBE}$  e  $Co^{2+}/I_{NBE}$  em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura (b) e intensidade integrada em função do inverso da temperatura (c) para as bandas de NBE, defeitos e Co<sup>2+</sup>. A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.

$0,74 \pm 0,02$  meV/K e  $\beta = 647 \pm 18$  K. No caso da banda de Co<sup>2+</sup> a posição da banda permaneceu constante acima de 30 K no intervalo de temperatura estudado, e para a banda de defeitos e a emissão infravermelha (IR) observou-se um *redshift* até 140 K e 200 K, respectivamente.

A dependência da intensidade integrada de PL das bandas de emissão da amostra ZnOCo5\_O<sub>2</sub> com a temperatura na figura 5.1.25 (c) revelou a presença de flutuações de potencial nas três bandas e o comportamento do tipo Arrhenius da emissão infravermelha (IR) com duas energias de ativação  $E_a = 5 \pm 1$  meV e  $E_b = 25 \pm 3$  meV. Estes valores de energia de ativação da emissão infravermelha em 1,59 eV (10 K) são a metade dos obtidos para a amostra ZnO\_N<sub>2</sub>, o qual sugere que as emissões não sejam da mesma origem. Para a banda de NBE observam-se flutuações de potencial rasas até 4 meV, reduzindo em 66 % a profundidade dos potenciais da amostra sem tratamento térmico ZnCoO5. Na banda de defeitos mantêm-se os potenciais com profundidades até 12 meV observados na amostra ZnCoO5 e foram eliminados os de maior profundidade, e para a banda de Co<sup>2+</sup> acentuam-se os potenciais profundos entre 15-26 meV.

O tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio ajudou à redução da profundidade dos potenciais onde são aprisionados os portadores de carga na proximidade das emissões (sub-bandas) das bandas de defeitos e NBE. Enquanto, o tratamento térmico em uma atmosfera de nitrogênio favoreceu o aprisionamento dos portadores de carga em potenciais de maior profundidade para as bandas de defeitos e NBE, e para a banda de



**Figura 5.1.25:** (a) Espectros de fotoluminescência no intervalo de temperatura de 10-300 K da amostra ZnOCo5 submetida a tratamento térmico em uma atmosfera de  $O_2$  e as razões da intensidade integrada da emissão IR e as bandas de defeitos e  $Co^{2+}$  com a intensidade integrada da banda de NBE ( $I_b/I_{NBE}$ ) em função da temperatura, (b) posição de energia da banda em função da temperatura e (c) intensidade integrada em função do inverso da temperatura para a emissão IR e as bandas de NBE, defeitos e  $Co^{2+}$ . A linha tracejada representa o ajuste de Varshni e a linha sólida o ajuste de Arrhenius.

$Co^{2+}$  foi eliminado.

De acordo com os resultados para as duas amostras ZnOCo2,5 e ZnOCo5 após o tratamento térmico, em termos gerais, para a amostra ZnOCo2,5 o tratamento térmico em nitrogênio promoveu o aumento da concentração de  $Zn_i$  e contribuiu à atenuação da localização de portadores de carga. Na amostra ZnOCo5 foi o tratamento térmico em oxigênio que promoveu uma considerável diminuição da localização de portadores de carga e o incremento da concentração de defeitos de  $O_i/V_{Zn}$ , além de uma redução da concentração de  $Zn_i$ .

Considerando os resultados apresentados neste capítulo pode-se concluir que na amostra ZnO a emissão verde dominante na banda de defeitos foi associada aos defeitos  $V_{Zn}/O_i$  e após o tratamento térmico as emissões excitônicas foram resolvidas, principalmente em uma atmosfera de oxigênio. Além disso, o tratamento térmico causou um aumento da concentração de defeitos relacionados a  $O_i$  e  $V_{Zn}$  para as atmosferas de  $O_2$  e  $N_2$  respectivamente. Para as amostras dopadas, a adição de Co favoreceu as emissões na região de energia azul atribuídas aos defeitos de  $Zn_i$ , possivelmente formados pela substituição de  $Zn^{2+}$  por  $Co^{2+}$  na rede do ZnO. O tratamento térmico contribuiu ao aumento de defeitos relacionados a  $Zn_i$  nas duas atmosferas para a amostra ZnOCo2,5, e de  $Zn_i$  em um atmosfera de nitrogênio e  $O_i/V_{Zn}$  em um atmosfera de oxigênio para a amostra de ZnOCo5. A dependência das emissões ópticas com a temperatura dos filmes foi

caracterizada, em geral, por um deslocamento da posição do máximo da banda de emissão e um efeito de localização de portadores de carga, o qual foi amenizado com o tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio por diminuir a profundidade dos potenciais ou removê-los das vizinhanças das bandas de emissão de *NBE* e defeitos. Por outro lado, para a banda de  $\text{Co}^{2+}$  o tratamento térmico em uma atmosfera de oxigênio acentuou o efeito de localização de portadores de carga, enquanto em uma atmosfera em nitrogênio foi reduzido.

## 6 Medidas Sensoras: Caracterização Elétrica

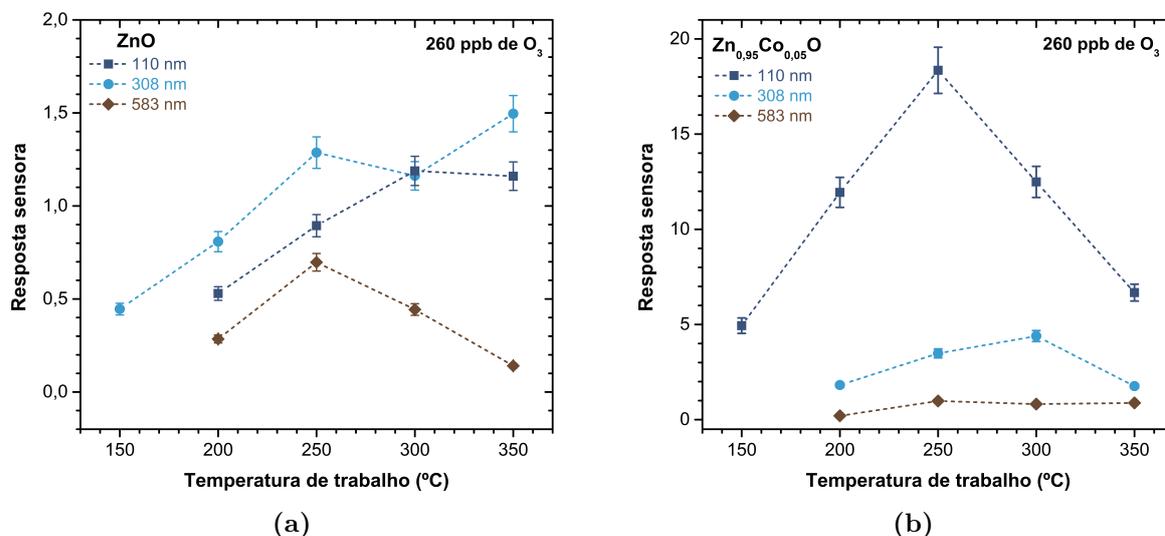
Neste capítulo apresenta-se a influência da concentração de Co e da atmosfera de tratamento térmico no desempenho das propriedades de detecção de gás ozônio por meio da avaliação das propriedades elétricas das amostras de  $Zn_{1-x}Co_xO$ .

Primeiramente, as condições ótimas de espessura e temperatura de trabalho dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  como camada sensora para a detecção de gás  $O_3$  foram determinadas pela análise da resposta sensora dos filmes ZnO (referência) e  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  apresentando três diferentes espessuras, no intervalo de temperatura de 150-350 °C (figura 6.0.26). Os filmes foram expostos a 260 ppb de  $O_3$  durante um tempo  $t_{exp} = 60$  s. A concentração de 5% de cobalto utilizada, foi escolhida de acordo com o valor de concentração ótima dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  relatado na literatura para a detecção de gases [41, 42, 39].

A figura 6.0.26 mostra o comportamento da resposta sensora ao gás  $O_3$  das amostras de ZnO e de  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  em função da temperatura de trabalho. Nota-se que todas as amostras exibem um valor máximo de resposta sensora conforme aumenta a temperatura de trabalho, isto ocorre devido a que os processos de adsorção/dessorção do gás de análise na superfície da amostra são auxiliados pela temperatura de trabalho. Em temperaturas de trabalho, onde a energia térmica é suficiente para ativar a adsorção do gás há um aumento da resposta sensora até a temperatura do máximo de resposta, por causa da baixa energia cinética das espécies de gás que favorece a adsorção na superfície da amostra. No entanto, em temperaturas maiores que a temperatura do máximo de resposta, a dessorção de gás aumenta por causa da alta energia cinética das espécies de gás, prevalecendo sobre a adsorção e ocasionando uma diminuição da resposta sensora [164, 165].

As amostras de ZnO com espessura intermediária (308nm) e a mais fina de  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  (110nm) nas figuras 6.0.26a e 6.0.26b apresentaram a maior resposta sensora, respectivamente. Comparando estas duas respostas na temperatura de 250 °C, onde foram observados valores de  $S = 1,29$  para o ZnO e  $S = 18,35$  para o  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  (figura 6.0.26b), fica evidente que a adição de Co melhora em 14 vezes a resposta sensora ao gás  $O_3$  em relação ao ZnO. A partir disso, a temperatura de operação ótima de ambas amostras foi definida em  $T_{ope} = 250$  °C, temperatura de trabalho na qual as duas amostras apresentaram a melhor resposta sensora. Esta temperatura se encontra dentro do intervalo de temperatura de operação  $T_{ope} = 200-400$  °C reportada na literatura para os óxidos metálicos semicondutores (SMO-*Semiconductor Metal Oxides*), comumente utilizados para a detecção de gás  $O_3$  operados por meio de ativação térmica [166]. De acordo com esses resultados, a amostra de  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  com menor espessura 110 nm foi avaliada em testes subsequentes

de sensor de gás à temperatura de 250 °C.

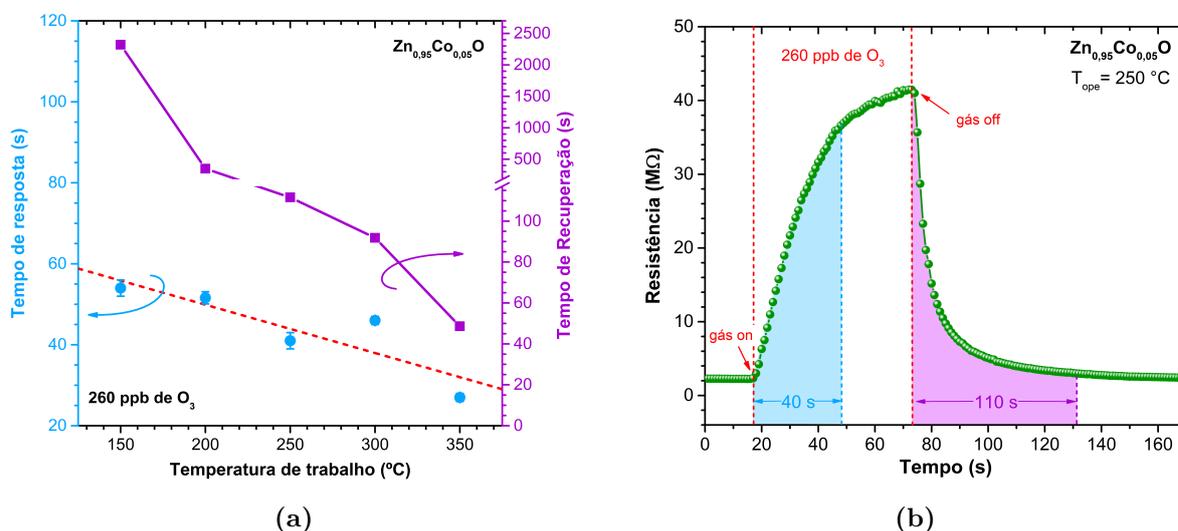


**Figura 6.0.26:** Resposta sensora para diferentes espessuras dos filmes de (a) ZnO e (b) Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O expostos a 260 ppb de O<sub>3</sub> em função da temperatura de trabalho.

Na figura 6.0.27a são apresentados os tempos de resposta e recuperação do filme mais fino de Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O exposto a 260 ppb de O<sub>3</sub> em função da temperatura. Observa-se que o tempo de resposta  $t_{res}$  exibe um decrescimento linear com a temperatura a uma taxa de  $-0,12 \text{ s } ^\circ\text{C}^{-1}$  e o processo de adsorção das moléculas de gás (captura de elétrons) foi inferior a 1 min para o intervalo de temperatura estudado. Por outro lado, o tempo de recuperação  $t_{rec}$  decresce exponencialmente em função da temperatura sendo o processo de dessorção das moléculas de gás (retorno de elétrons) mais lento, tal que  $t_{rec} > t_{res}$ . No caso da temperatura de operação  $T_{ope} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ , os tempos de resposta e recuperação foram de 40 s e 110 s, respetivamente (figura 6.0.27b). Na prática, materiais com tempos de resposta e recuperação curtos (inferiores a 1 min) são interessantes para aplicações em detecção de gás. No geral, os óxidos metálicos semicondutores estudados para a detecção de gás O<sub>3</sub>, SnO<sub>2</sub>, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub> e ZnO apresentam  $t_{res}$  na ordem de alguns segundos e  $t_{rec} > t_{res}$  aproximadamente entre 20 s a 10 min [4, 167, 168, 86].

Os tempos de resposta e recuperação da amostra são associados à rapidez com que ocorrem os processos de adsorção/dessorção dos átomos ou moléculas do gás de análise sobre a superfície da amostra, sendo dependentes de parâmetros como: espessura da amostra, temperatura de operação e concentração de gás, empregadas na análise [169]. O processo de adsorção, que seria uma ionossorção (adsorção com transferência de carga), ocorre mediante a captura de elétrons da banda de condução da amostra pelos átomos/moléculas de gás. Isto resulta na formação de íons (átomos ou moléculas carregados) sobre a superfície da amostra, o qual reduz sua concentração de elétrons e leva ao aumento da sua resistência elétrica (figura 6.0.27b). Como pode ser observado, a dessorção desses íons da superfície da amostra gera um aumento na concentração de elétrons da amostra, o que acarreta em

uma diminuição da sua resistência elétrica, causada pelo retorno dos elétrons à banda de condução e, por conseguinte, o afastamento dos átomos/moléculas de gás da sua superfície (figura 6.0.27b).

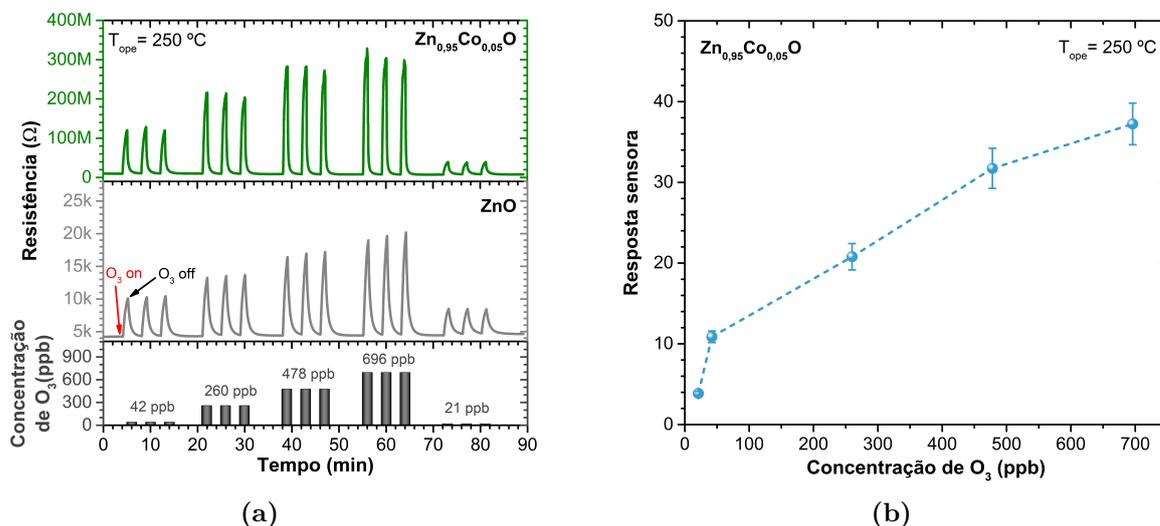


**Figura 6.0.27:** Tempos de resposta e recuperação do filme de  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  com espessura de 110 nm exposto a 260 ppb de  $O_3$  (a) em função da temperatura de trabalho e (b) em  $T_{ope} = 250^{\circ}C$ .

Ao expor a amostra de  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  a diferentes concentrações de gás  $O_3$  (21-696 ppb) a  $T_{ope} = 250^{\circ}C$  (figura 6.0.28a) observou-se o aumento da resistência elétrica da amostra na presença do gás e a diminuição da mesma quando o fluxo de gás foi interrompido, revelando o comportamento característico de um semiconductor tipo-n na presença de um gás oxidante como o  $O_3$  [71]. Isto indica que a dopagem com Co não muda o carácter tipo-n do ZnO, porém incrementa sua resistência em três ordens de grandeza de 4,24  $k\Omega$  (ZnO) para 9,76  $M\Omega$  ( $Zn_{0.95}Co_{0.05}$ ). Os 3 ciclos de exposição para cada concentração de gás  $O_3$  mostraram tanto a repetibilidade quanto a estabilidade da resposta apresentada pela amostra, uma vez que esta consegue retornar a seu valor de resistência no ar (linha de base) após 60 s de exposição ao gás  $O_3$  para cada ciclo realizado. Nota-se que mesmo após sucessivas exposições a diferentes concentrações, a amostra detectou uma concentração muito baixa de gás  $O_3$  (21 ppb). Este resultado demonstra que a amostra exibe total reversibilidade, isto é, que sua superfície não foi degradada ("envenenada") após sucessiva exposição ao gás de análise.

A figura 6.0.28b mostra o comportamento da resposta sensora do filme de  $Zn_{0.95}Co_{0.05}O$  para diferentes concentrações de gás  $O_3$  em  $T_{ope} = 250^{\circ}C$ . O filme exibiu um aumento da resposta sensora em um amplo intervalo de concentrações de gás  $O_3$  (região ativa), desde dezenas de ppb até 478 ppb. Para concentrações acima de 478 ppb observa-se uma tendência à estabilização da resposta, indicando que a amostra está entrando no regime de saturação ao gás. Considerando, o limite de exposição ao gás  $O_3$  recomendado pela

organização mundial da saúde de aproximadamente 50 ppb ( $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$  média de 8h diárias de exposição) [6], torna-se essencial para um bom controle e monitoramento na atmosfera que o gás  $\text{O}_3$  seja detectado em um amplo intervalo de concentrações que inclua esse valor.



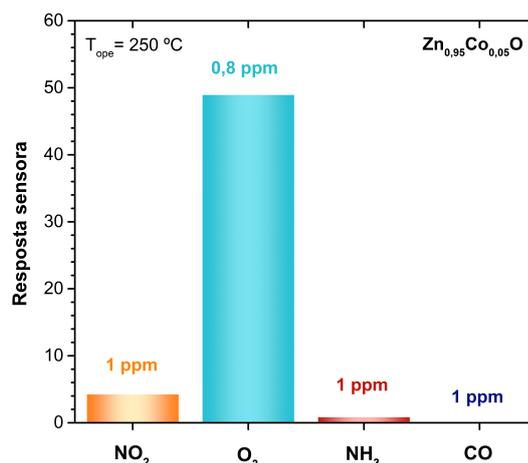
**Figura 6.0.28:** (a) Comportamento da resistência elétrica dos filmes de ZnO e Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O na presença e ausência de gás O<sub>3</sub> e (b) resposta sensora do filme de Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O para diferentes concentrações de gás O<sub>3</sub> em  $T_{\text{ope}} = 250 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Um importante parâmetro empregado para avaliar a qualidade de sensor é a seletividade, a qual é definida como a capacidade do filme de detectar um gás específico dentre outros gases presentes, tal parâmetro é essencial para indicar a aplicabilidade da camada sensora na detecção de determinado tipo de gás. De forma a avaliar a seletividade do filme ao gás O<sub>3</sub> foram escolhidos os gases oxidantes (NO<sub>2</sub> e O<sub>3</sub>) e redutores (NH<sub>3</sub> e CO). Esses gases poluentes, além de já estarem disponíveis no laboratório para ser utilizados de forma segura, são bons candidatos para determinar a seletividade do filme já que podem interferir no desempenho de detecção do gás O<sub>3</sub>. Isto pode ser causado pelo fato do gás NO<sub>2</sub> ser um dos gases precursores do gás O<sub>3</sub>, o gás NH<sub>3</sub>, proveniente da queima de combustíveis fósseis e uso de fertilizantes a base de nitrogênio, ao reagir com outros gases na atmosfera pode contribuir à formação NO<sub>x</sub>. E o gás CO, segundo a OMS, pertence ao grupo dos 6 principais poluentes do ar, como também os gases O<sub>3</sub> e NO<sub>2</sub> [6], portanto os três facilmente seriam encontrados juntos na atmosfera.

A figura 6.0.29 mostra a resposta sensora do filme de Zn<sub>0,95</sub>Co<sub>0,05</sub>O exposto, separadamente durante 30 s, às concentrações de 0,8 ppm de gás O<sub>3</sub> e 1 ppm dos gases NH<sub>3</sub>, CO e NO<sub>2</sub> em 250°C. A partir da análise dos dados, é possível verificar que o filme apresentou uma maior resposta ao gás O<sub>3</sub> (49) que aos gases NO<sub>2</sub> (4,3), NH<sub>3</sub> (0,1) e CO (sem resposta). Nota-se que a amostra responde ao gás O<sub>3</sub> 11 e 490 vezes mais que aos gases NO<sub>2</sub> e NH<sub>3</sub>, respectivamente, indicando que o filme apresenta uma alta seletividade

ao gás  $O_3$ . De acordo com todos os parâmetros de detecção de gás que foram avaliados, pode-se considerar que o óxido de zinco com cobalto ( $ZnCoO$ ) obtido por spray pirólise é um material promissor para aplicação prática como sensor resistivo de gás  $O_3$ . Estes resultados foram parcialmente publicados em [170].

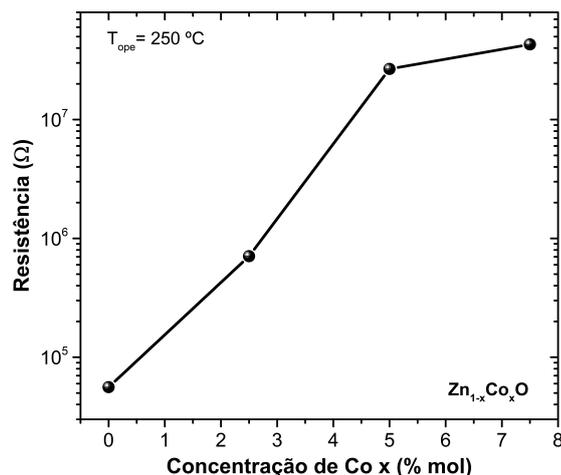
Na próxima subseção será abordado o efeito da concentração de cobalto na resposta sensora ao gás  $O_3$  e seu possível mecanismo de detecção para o sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$ .



**Figura 6.0.29:** Resposta sensora do filme de  $Zn_{0,95}Co_{0,05}O$  aos gases  $O_3$ ,  $NH_3$ , CO e  $NO_2$ , para  $T_{ope} = 250$  °C.

## 6.1 Influência da Concentração de Co

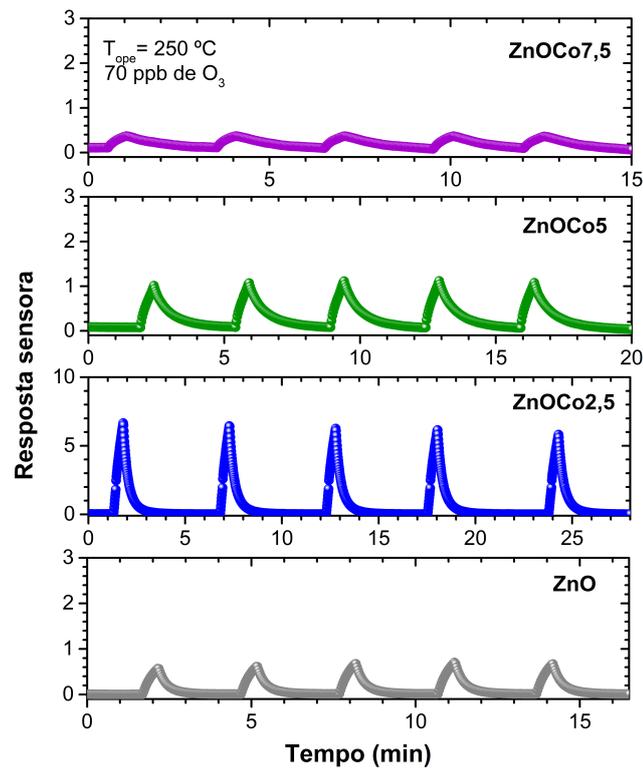
De maneira a investigar o efeito da concentração de cobalto nas propriedades de detecção de gás  $O_3$  dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , foram depositadas amostras com uma espessura de 308 nm (intermediária) e concentrações  $x = 0$ ; 2,5; 5 e 7,5 % mol de Co denominadas ZnO, ZnOCo2,5, ZnOCo5 e ZnOCo7,5, respectivamente. Inicialmente foi estudado o efeito da concentração de Co sobre a resistência elétrica desses filmes, sob uma atmosfera de ar sintético e à temperatura de 250°C. O comportamento da resistência elétrica dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da concentração de Co ( $x$ ), mostrado na figura 6.1.1, evidenciou um aumento da resistência elétrica de 56 k $\Omega$  (ZnO) para 43 M $\Omega$  (ZnOCo7,5), com a concentração de cobalto. Este tipo de comportamento pode ser associado à diminuição da concentração e/ou mobilidade dos portadores de carga por um efeito das fronteiras de grão (incremento da altura da barreira de potencial e/ou o espalhamento dos portadores de carga), mudanças da concentração dos níveis de impureza e defeitos, e espalhamento por impureza ionizada que afetam a condutividade elétrica [171, 172, 144].



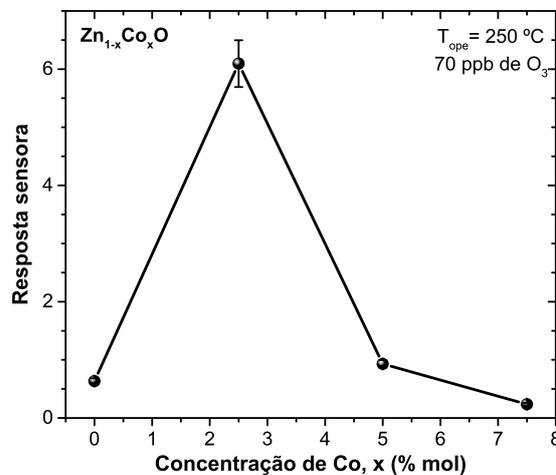
**Figura 6.1.1:** Comportamento da resistência elétrica dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da concentração de cobalto em  $T_{ope} = 250^\circ C$ .

A resposta sensora dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  apresentada na figura 6.1.2, foi avaliada à temperatura  $T_{ope} = 250^\circ C$  e para 5 ciclos de exposição ao gás  $O_3$  a uma concentração de 70 ppb. O tempo de exposição ao gás para cada ciclo foi 30 s. A figura 6.1.2a mostra que todos os filmes são sensíveis à presença de gás  $O_3$ , e que o aumento da concentração de Co não altera o comportamento característico tipo-n, nem a boa repetibilidade e estabilidade da resposta sensora apresentados pelo filme de ZnO. Do gráfico da resposta sensora dos filmes em função da concentração de cobalto, na figura 6.1.2b, é possível verificar que as amostras  $ZnCoO_{2,5}$  e  $ZnCoO_5$  apresentaram melhor resposta sensora ao gás  $O_3$   $S = 6,1$  e  $0,9$ , respectivamente, quando comparado à amostra ZnO ( $0,6$ ). Por outro lado, a amostra com maior concentração de Co  $ZnCoO_{7,5}$  apresentou a menor resposta sensora  $S = 0,2$ . Esses resultados revelam que  $x = 2,5$  % mol de Co foi a concentração ótima de cobalto para o sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$ , com uma resposta sensora 10 vezes maior que o ZnO. Além disso, houve uma redução da resposta sensora para as amostras com concentrações de Co maiores que a concentração  $x = 2,5$  % mol de Co, o qual está de acordo com o reportado na literatura para este sistema  $Zn_{1-x}Co_xO$  e outros SMO dopados com metais de transição [29, 110, 173].

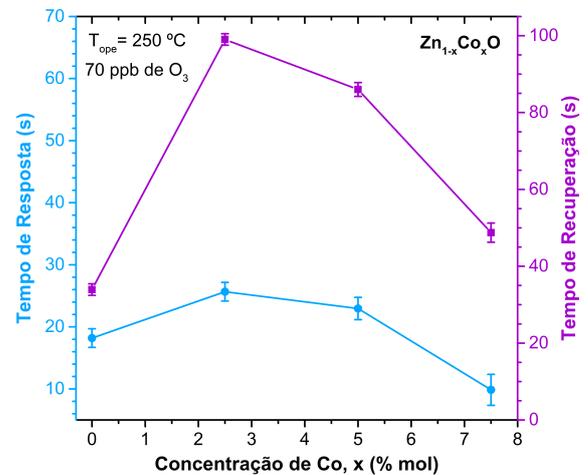
O motivo pelo qual os óxidos metálicos semicondutores (SMO) apresentam uma melhora da resposta sensora com a adição de metais de transição, geralmente, tem sido associado a modificações na sua microestrutura [73, 109] ou à ativação química da sua superfície [110, 52]. Não obstante, continua sendo um assunto em discussão na literatura. Vários estudos mostram que o tamanho de grão  $d$  influencia a resposta sensora do SMO por modular a razão superfície-volume ou a largura da região de depleção dos grãos  $w$  [74, 76, 174, 72]. Uma redução no tamanho de grão da amostra aumentaria sua razão superfície-volume permitindo que uma maior quantidade de moléculas de gás sejam



(a)



(b)



(c)

**Figura 6.1.2:** Resposta sensora (a) em função do tempo, (b) em função da concentração de cobalto e (c) tempos de resposta e recuperação em função da concentração de cobalto dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  expostos a 70 ppb de  $O_3$  em  $T_{ope} = 250\text{ °C}$ .

adsorvidas, o que levaria a uma melhora da resposta sensora[109]. Além disso, grãos com um raio menor que o comprimento de Debye  $\lambda_D$  incrementariam drasticamente a resposta sensora da amostra, uma vez que os grãos são quase que totalmente depletados. Isso acarretaria em um aumento abrupto da resistência do SMO, a qual dependeria da concentração de portadores de carga na superfície desses grãos [3, 109]. Por outro lado,

a ativação química da superfície aumentaria a resposta sensora devido ao surgimento de novos sítios de adsorção de gás, que podem ser modulados por defeitos introduzidos na matriz pelo metal de transição (dopante), como vacâncias de oxigênio [52].

A amostra ZnOC<sub>0,75</sub> apresentou um aumento significativo do tamanho de grão médio  $d_{7,5} = 155$  nm, em comparação ao observado para a amostra ZnO  $d_0 = 48$  nm, o que provocaria uma redução de sua área de superfície e poderia ser uma explicação para a diminuição de sua resposta sensora. Uma situação diferente foi observada para as amostras com concentrações de Co menores ZnOC<sub>0,25</sub> e ZnOC<sub>0,5</sub>, onde seus tamanhos de grão médio apresentaram uma diminuição de  $d_{2,5} = 27$  nm e  $d_5 = 30$  nm, respectivamente, um pouco mais da metade do valor que para a amostra ZnO. Embora os tamanhos de grão tenham diminuído em relação à amostra ZnO, os valores apresentados pelas duas amostras são similares, sugerindo que suas áreas de superfície tenham uma diferença pouco considerável. Além disso, o raio médio de seus grãos ( $\frac{d}{2}$ ) continua sendo maior que o comprimento de Debye para o ZnO  $\lambda_D \sim 5$  nm [175]. Isto sugere que o aumento da resposta sensora exibido pelas duas amostras ZnOC<sub>0,25</sub> e ZnOC<sub>0,5</sub> não pode ser exclusivamente relacionado à diminuição de seus tamanhos de grão. Neste caso que  $d > 2\lambda_D$  a resistência elétrica das amostras dependeria da altura da barreira de potencial ( $eV_s$ ) formada nas fronteiras de grão, de acordo com a relação [52]:

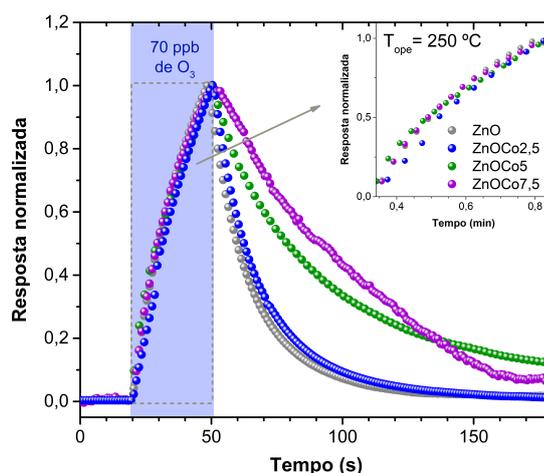
$$R \sim \exp\left(\frac{eV_s}{k_B T}\right) \quad (6.1.1)$$

Ao comparar os resultados da resistência elétrica em função da concentração de Co na temperatura  $T_{ope} = 250$  °C (figura 6.1.1) com a relação anterior da dependência da resistência elétrica com a temperatura (6.1.1), tem-se que, para uma temperatura fixa  $T_{ope} = 250$  °C, a altura da barreira de potencial nas fronteiras de grão incrementa conforme aumenta a adição de Co nas amostras. Uma maior altura da barreira de potencial dificultaria a transferência de elétrons entre as espécies de gás adsorvidas e o óxido semiconductor, produzindo uma menor variação da concentração de elétrons do filme e conseqüentemente prejudicando sua resposta sensora ao gás. Portanto, a melhora da resposta sensora apresentada pelos filmes poderia estar relacionada a uma possível introdução de sítios de adsorção de gás, ativação química da superfície, causada pelos íons de Co [29, 41, 110].

Na figura 6.1.2c, é possível observar que todos os filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$ , quando expostos a 70 ppb de  $O_3$  em 250 °C, apresentaram tempos de resposta e recuperação inferiores a 30 s e 100 s, respectivamente, evidenciando que  $t_{rec} > t_{res}$ , independentemente da concentração de Co dos filmes. Os tempos foram calculados, como já foi mencionando na subseção 1.4.4 *Características dos Sensores de Gás*, considerando para o tempo de resposta o 90 % do valor de resistência elétrica final  $R_f$ , quando o filme é exposto ao gás de análise; e para o tempo de recuperação o 90 % do valor de resistência elétrica

inicial  $R_i$  após a exposição ao gás de análise [73]. Os maiores tempos de resposta (25 s) e recuperação (99 s) foram exibidos pelo filme com a melhor resposta sensora (ZnOCo2,5). Mesmo assim, podem ser considerados curtos já que a faixa de tempo dos principais SMO para detecção de gás  $O_3$  se encontra entre alguns segundos e 10 min [84]. Em termos de aplicação, tempos da ordem de poucos segundos são essenciais para um ótimo desempenho do sensor de gás.

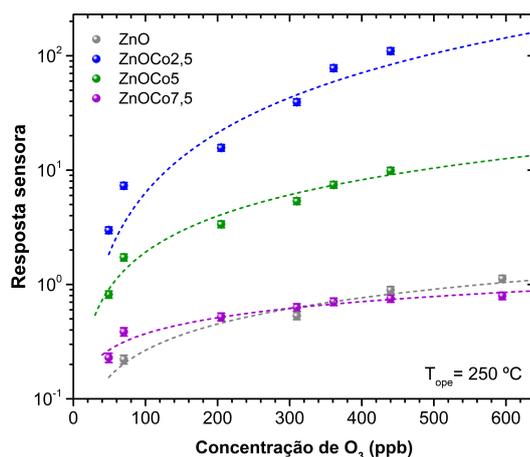
Ao comparar a resposta sensora dos filmes para 1 ciclo de exposição a 70 ppb de  $O_3$  na figura 6.1.3, observa-se que não houve mudanças significativas no processo de adsorção de gás (subida) para todos os filmes, no entanto a dessorção do gás (descida) foi influenciada pela adição de Co nos filmes ZnOCo5 e ZnOCo7,5. Isto sugere que o Co não estaria afetando a taxa de adsorção de gás e sim a quantidade de sítios ativos nas amostra, porque um filme com um número maior de sítios ativos demoraria mais tempo em atingir a estabilidade da resposta. Portanto, os tempos de resposta obtidos seriam proporcionais ao número de sítios ativos no filme e os tempos de recuperação estariam sendo afetados pela quantidade de sítios ativos e a taxa de dessorção do gás.



**Figura 6.1.3:** Resposta sensora normalizada dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para um ciclo de exposição a 70 ppb de  $O_3$  em 250 °C.

Para evidenciar mudanças associadas com a quantidade de sítios ativos dos filmes, foi analisado o comportamento da resposta sensora em função da concentração de gás  $O_3$ , para o tempo de exposição  $t_{exp} = 30$  s e temperatura  $T_{ope} = 250$  °C. Este comportamento é mostrado na figura 6.1.4 e pode ser notado que a resposta sensora das amostras ZnO e ZnOCo5 aumentou em função da concentração de gás  $O_3$ , tendendo a estabilizar-se para as maiores concentrações (a partir de 300 ppb). Por outro lado, a amostra ZnOCo7,5 exibiu em baixas concentrações de gás  $O_3$  ( $\sim 100$  ppb) uma estabilização da resposta sensora, e a amostra ZnOCo2,5 apresentou um aumento da resposta sensora em todo o intervalo de concentração de gás  $O_3$  estudado. Quando se incrementa gradualmente a concentração de gás, um número maior de átomos/moléculas estaria disponível para ser ionossorvido nos

sítios ativos da superfície da amostra, levando ao preenchimento destes sítios ativos até que em uma determinada concentração de gás estes sejam completamente preenchidos e a amostra atinja a saturação da resposta. Desse modo, a saturação da resposta sensora observada nas amostras pode ser relacionada com a quantidade de sítios ativos na sua superfície, sugerindo que a amostra ZnOCo7,5 possui uma menor densidade de sítios ativos, enquanto a amostra ZnOCo2,5 possui uma maior densidade.



**Figura 6.1.4:** Resposta sensora dos filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  em função da concentração de gás  $O_3$  para a temperatura  $T_{ope} = 250^\circ C$ .

De acordo com a literatura, os defeitos pontuais cristalinos na superfície dos SMO representam uma fonte de sítios ativos para a adsorção de gás, sendo considerados defeitos como as vacâncias de oxigênio uma das principais fontes para os semicondutores tipo-n [176, 177, 178, 179]. No caso do ZnO, ainda não tem sido estabelecido que as vacâncias de oxigênio na superfície também sejam uma das principais fontes de sítios ativos, devido à discrepância nos estudos relacionados a seus defeitos cristalinos [55, 162, 60]. Alguns autores observaram para o ZnO uma correlação entre o incremento da intensidade de luminescência verde ( $\sim 2,5$  eV) e a melhora da resposta sensora [180]. Enquanto, outros autores atribuíram o aumento de defeitos de tipo doador ( $Zn_i$  e  $V_O$ ) como a causa de aprimoramento da resposta sensora, devido a que os elétrons adicionais permitem que uma maior quantidade de átomos/moléculas de gás seja adsorvida [107, 181].

Neste trabalho, os filmes de  $Zn_{1-x}Co_xO$  com as melhores respostas sensoras ZnOCo2,5 e ZnOCo5 exibiram uma predominante luminescência azul e verde que foi atribuída aos defeitos relacionados a  $Zn_i$  e  $V_{Zn}$ , respectivamente, que de acordo com sua evolução com a temperatura (vide capítulo 5) estes defeitos podem ser considerados como estáveis em temperaturas maiores que a temperatura ambiente. Além disso, os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) sugerem que a amostra ZnOCo2,5 apresenta uma maior concentração de  $V_O$  que a amostra ZnOCo5. Deste modo, a melhora da resposta

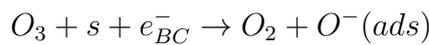
sensora ao gás  $O_3$  do  $Zn_{1-x}Co_xO$  pode ser associada ao aumento da concentração de defeitos de  $Zn_i$  e  $V_O$ , que estariam atuando como sítios ativos na superfície da amostra favorecendo a adsorção do gás  $O_3$ .

De acordo com estes resultados, a resposta sensora dos filmes ao gás  $O_3$  pode ser descrita em duas etapas: i) em uma atmosfera de ar sintético (80%  $N_2$ /20%  $O_2$ ) e ii) quando o gás  $O_3$  é introduzido na atmosfera de ar sintético. Na atmosfera de ar sintético, o oxigênio é adsorvido sobre a superfície da amostra capturando elétrons da banda de condução do  $Zn_{1-x}Co_xO$ , formando uma camada de íons de oxigênio sobre a superfície. As espécies de oxigênio que são adsorvidas dependem da temperatura de operação da amostra, de modo que em temperaturas inferiores a 150 °C a espécie de oxigênio adsorvida seria a molecular  $O_2^-$ . No caso de temperaturas superiores a 150 °C, a espécie molecular se dissociaria e as espécies de oxigênio adsorvidas que seriam dominantes são as atômicas  $O^{2-}$  e  $O^-$ , sendo esta última ( $O^-$ ) a mais provável na temperatura de operação que foi empregada nas análises [3, 4]. Esta adsorção ocorre através de sítios ativos  $s$  do filme, de acordo com as equações [182, 183]:



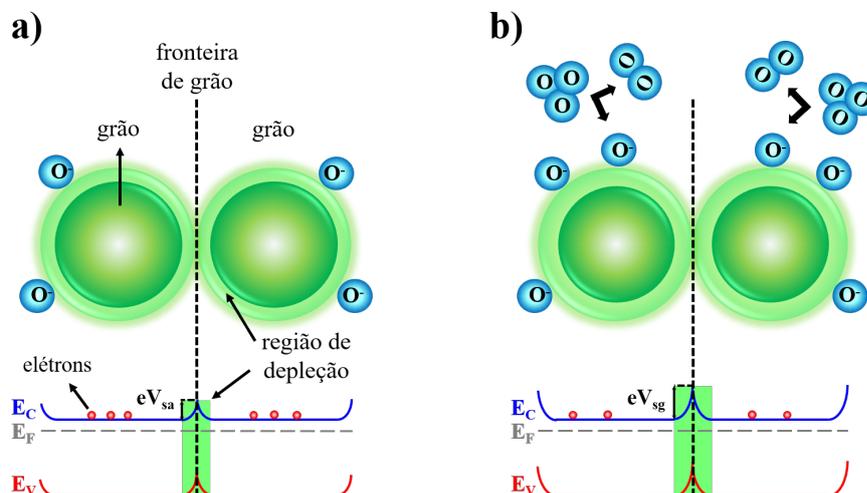
O oxigênio ionossorvido (acumulação de carga) na superfície do  $Zn_{1-x}Co_xO$  gera uma região de depleção e um entortamento nas bandas de condução e valência na superfície de seus grãos, o qual forma uma barreira de potencial nas fronteiras de grão de altura  $eV_{s_a}$ , como ilustrado na figura 6.1.5a.

Quando as moléculas de gás  $O_3$  são inseridas na atmosfera de ar sintético, sua adsorção pode ocorrer por interação direta com a superfície do  $Zn_{1-x}Co_xO$  ou com as espécies de oxigênio previamente adsorvidas [184, 185, 84]. Considerando que  $O_3^-$  seria instável em temperaturas acima de 150 °C, a adsorção de gás  $O_3$  no sítio ativo  $s$  seria dissociativa e descrita pelas equações [186, 4]:



A introdução do gás  $O_3$  na atmosfera de ar sintético produz um aumento da concentração das espécies de oxigênio adsorvidas na superfície dos grãos e da altura da barreira de potencial nas fronteiras de grão  $eV_{s_g}$  da amostra, como ilustrado na figura 6.1.5b. O aumento da altura da barreira de potencial provocaria uma diminuição da condução

elétrica através dos grãos, e conseqüentemente um aumento da resistência elétrica da amostra. Quanto maior a diferença entre as resistências do gás  $R_g$  e ar  $R_a$ , maior será o valor da resposta sensora.



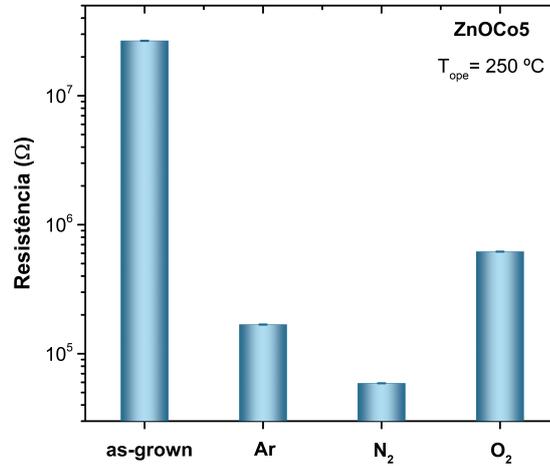
**Figura 6.1.5:** Esquema de formação da barreira de potencial nas fronteiras de grão em uma atmosfera de gás a) ar sintético e b) ar sintético e  $O_3$ .

## 6.2 Influência da Atmosfera de Tratamento Térmico

O tratamento térmico é uma das possíveis alternativas que existem para otimizar as características de detecção de gás dos *SMO* por modificar suas propriedades de superfície, ópticas e elétricas [106, 180, 187]. Para avaliar o efeito do tratamento térmico em diferentes atmosferas sobre a resposta sensora do  $Zn_{1-x}Co_xO$  ao gás  $O_3$ , foi realizado o tratamento térmico na amostra  $ZnOCo_5$  de 308 nm de espessura à temperatura de  $500^\circ C$  durante 1h para as atmosferas de oxigênio ( $O_2$ ), nitrogênio ( $N_2$ ) e argônio (Ar).

Antes da exposição ao gás  $O_3$ , foi avaliada a influência da atmosfera do tratamento térmico sobre a resistência elétrica das amostras de  $ZnOCo_5$  (figura 6.2.1). Os valores da resistência elétrica destas amostras foram obtidos sob uma atmosfera de ar sintético e à temperatura  $T_{ope} = 250^\circ C$ . Nota-se na figura 6.2.1 que independentemente da atmosfera de tratamento térmico a resistência elétrica das amostras diminuiu duas ordens de grandeza, e a amostra com tratamento térmico em  $N_2$  apresentou o menor valor (59 K $\Omega$ ). Em geral, uma diminuição da resistência elétrica em óxidos semicondutores tem sido observada após tratamento térmico em atmosferas redutoras e inertes, e associada ao aumento da concentração de portadores de carga com a deficiência de oxigênio da amostra [108, 180]. No entanto, o tratamento térmico em atmosfera oxidante implicou em uma diminuição de sua resistência elétrica. Os resultados da análise de espectroscopia de XPS indicaram que após o tratamento térmico em  $N_2$  e  $O_2$  não houve uma alteração significativa na

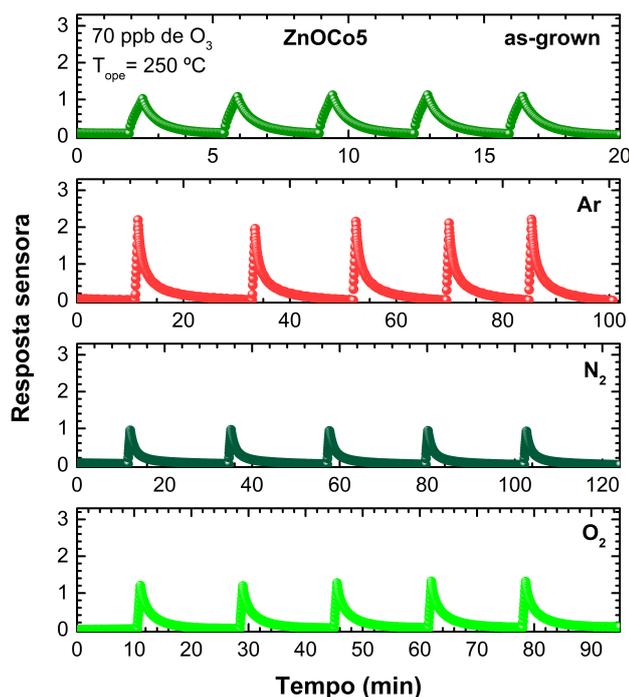
concentração de  $V_O$  da amostra de ZnOCo5, portanto a diminuição da resistência elétrica observada estaria associada com a melhora do caminho de percolação entre os grãos, que conseqüentemente aprimora o fluxo dos portadores de carga entre os grãos.



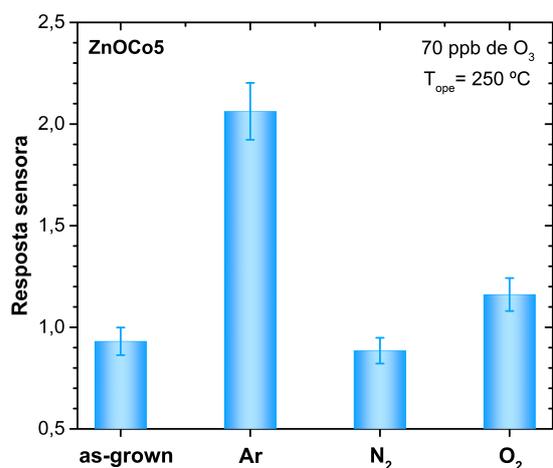
**Figura 6.2.1:** Comportamento da resistência elétrica das amostras de ZnOCo5 submetidas a tratamento térmico em diferentes atmosferas durante 1h em 500 °C.

Quando as amostras são expostas ao gás  $O_3$  em uma temperatura  $T_{ope} = 250$  °C, há um aumento da resistência elétrica que leva a um incremento da resposta sensora. Na figura 6.2.2a é apresentada a resposta sensora das amostras para 5 ciclos de exposição a 70 ppb de  $O_3$  durante 30 s na temperatura  $T_{ope} = 250$  °C. Observa-se que todas as amostras revelaram uma resposta sensora ao gás  $O_3$ , conservaram a condutividade tipo-n da amostra ZnOCo5 sem tratamento térmico e após os 5 ciclos de exposição ao gás exibiram boa repetibilidade e estabilidade da sua resposta sensora. A resposta sensora ao gás  $O_3$  em função da atmosfera do tratamento térmico na figura 6.2.2b, evidenciou que a resposta sensora veio a ser aprimorada para as amostras tratadas em atmosferas inerte e oxidante, enquanto que a resposta sensora da amostra tratada em atmosfera redutora não apresentou uma variação significativa comparada com a amostra ZnOCo5 sem tratamento térmico. A melhor resposta foi apresentada pela amostra com tratamento térmico em Ar, com uma resposta de quase o dobro que a amostra com tratamento térmico em uma atmosfera oxidante. O aprimoramento da resposta sensora após tratamento térmico em atmosfera controlada tem sido atribuído ao aumento da concentração de defeitos pontuais de tipo doador na amostra, o qual é influenciado pela atmosfera empregada. [107]

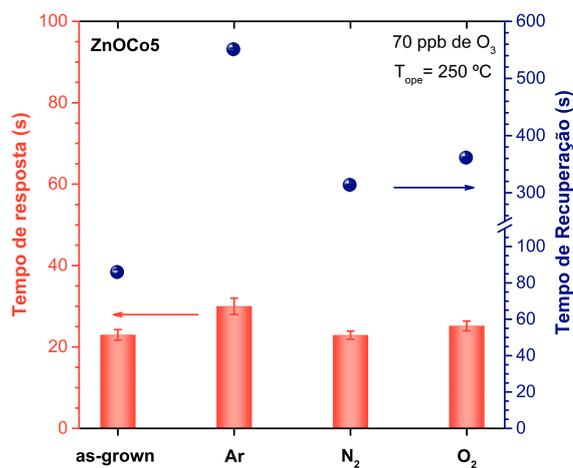
Os tempos de resposta e recuperação das amostras são mostrados na figura 6.2.2c. Nota-se que após o tratamento térmico os tempos de resposta são similares, unicamente a amostra com tratamento térmico em Ar apresentou um tempo de resposta um pouco maior que as outras amostras. Os tempos de resposta se encontram entre 22-27 s para todas as amostras. No caso do tempo de recuperação, houve um aumento significativo



(a)



(b)



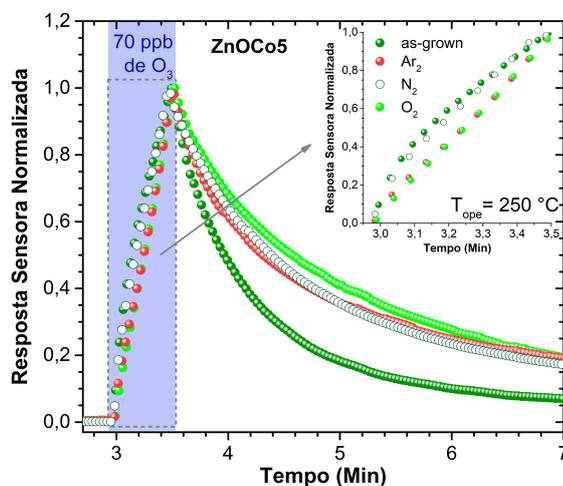
(c)

**Figura 6.2.2:** Resposta sensora (a) em função do tempo, (b) em função das atmosferas de tratamento térmico e (c) tempos de resposta e recuperação em função da atmosfera de tratamento térmico das amostras ZnOCo5 expostas a 70 ppb de O<sub>3</sub> em T<sub>ope</sub> = 250 °C.

após o tratamento térmico de quase 5 vezes para as amostras tratadas nas atmosferas de O<sub>2</sub> e N<sub>2</sub>, e até 10 vezes para a amostra tratada na atmosfera de Ar.

Comparando a resposta sensora das amostras para 1 ciclo de exposição a 70 ppb de O<sub>3</sub> na temperatura T<sub>ope</sub> = 250 °C (figura 6.2.3), evidencia-se que o tratamento térmico afetou o processo de dessorção de gás, enquanto o processo de adsorção de gás foi alterado para as amostras tratadas nas atmosferas de Ar e O<sub>2</sub>. Esta mudança no processo de adsorção de gás e os valores similares do tempo de resposta sugerem que as amostras com

tratamento térmico nas atmosferas de Ar e O<sub>2</sub> apresentam uma maior quantidade de sítios ativos, o que conseqüentemente está sendo refletido no aumento da sua resposta sensora.



**Figura 6.2.3:** Resposta sensora das amostras de ZnOCó5 com tratamento térmico para 1 ciclo de exposição a 70 ppb de O<sub>3</sub> na temperatura  $T_{ope} = 250$  °C.

O tratamento térmico da amostra ZnOCó5 foi conduzido em atmosfera de argônio (Ar) com o intuito de investigar o efeito do tipo da atmosfera sobre as propriedades sensoras. Em razão disto, não foram realizadas as análises anteriormente discutidas (DRX, MEV, XPS e PL), e portanto não será possível realizar uma comparação dos resultados destas análises com as amostras com tratamento térmico em atmosfera redutora e oxidante.

Considerando que uma melhora da resposta sensora pode ser influenciada pelo tamanho de grão e os defeitos pontuais cristalinos na superfície das amostras, os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura (MEV) revelaram que não há uma diferença significativa do tamanho médio de grão para a amostra ZnOCó5 após o tratamento térmico, e conseqüentemente o aumento da resposta sensora não pode ser relacionado diretamente ao tamanho de grão. Os resultados de espectroscopia de fotoelétrons de raios X (XPS) indicaram que o tratamento térmico em atmosfera redutora e oxidante não alterou consideravelmente a concentração de  $V_O$  na superfície das amostras. No entanto, os resultados de espectroscopia de fotoluminescência (PL) em temperatura ambiente revelaram que a atmosfera de tratamento térmico influenciou a luminescência da amostra, para uma atmosfera de tratamento térmico redutora a amostra apresentou uma predominante luminescência amarela, e para uma atmosfera oxidante a amostra apresentou uma predominante luminescência azul. Embora estas duas luminescências sejam associadas com os defeitos relacionados a  $Zn_i$ , o  $Zn_i$  pode estar com diferente estado de carga ou formando um defeito complexo. De modo que os defeitos de  $Zn_i$  associados com a luminescência azul estariam contribuindo para melhorar a resposta sensora ao gás O<sub>3</sub>.

O tratamento térmico nas atmosferas Ar e O<sub>2</sub> gerou uma melhora da resposta sensora

da amostra ZnOC<sub>o</sub>5 por ajudar à formação de sítios ativos adicionais, que no caso da atmosfera oxidante pode ser atribuída à concentração de defeitos relacionados a Zn<sub>*i*</sub> que originam a luminescência azul e V<sub>O</sub>. Apesar da melhora na resposta o tratamento térmico altera o processo de dessorção de gás causando um aumento no tempo de recuperação. Portanto, neste caso, o tratamento térmico nas atmosferas estudadas não se mostrou uma alternativa para otimizar o desempenho dos filmes de Zn<sub>1-*x*</sub>Co<sub>*x*</sub>O para a detecção de gás O<sub>3</sub>.

Os resultados apresentados neste capítulo para as amostras de Zn<sub>1-*x*</sub>Co<sub>*x*</sub>O evidenciaram que, primeiramente, a resposta sensora ao gás O<sub>3</sub> aumentou com a adição de Co em relação ao ZnO, e pode ser otimizada com a diminuição de espessura da amostra. Além disso, a amostra de Zn<sub>1-*x*</sub>Co<sub>*x*</sub>O de menor espessura apresentou para a temperatura de trabalho de 250 °C características sensoras ao gás O<sub>3</sub> como tempos de resposta e recuperação inferiores a 120 s, repetibilidade e reversibilidade da resposta sensora, e seletividade quando comparado com os gases NO<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> e CO. Estas características sensoras convertem o Zn<sub>1-*x*</sub>Co<sub>*x*</sub>O em um material promissor para aplicação prática como sensor resistivo de gás O<sub>3</sub>.

A influência da concentração de cobalto nas propriedades de detecção de gás O<sub>3</sub> das amostras de Zn<sub>1-*x*</sub>Co<sub>*x*</sub>O revelou que a amostra com concentração  $x = 2,5$  % mol de Co apresentou a melhor resposta sensora, enquanto a concentração  $x = 7,5$  % apresentou a menor resposta. Levando em consideração os resultados do tamanho médio de grão e dos defeitos pontuais cristalinos presentes nas amostras, a melhora da resposta sensora foi atribuída ao aumento da densidade de sítios de adsorção ativos causado pela adição de Co. Estes sítios ativos foram associados aos defeitos de Zn<sub>*i*</sub> e V<sub>O</sub>.

O tratamento térmico em atmosfera controlada da amostra de Zn<sub>1-*x*</sub>Co<sub>*x*</sub>O indicou que as atmosferas de Ar e O<sub>2</sub> favorecem a formação de sítios ativos melhorando a resposta sensora ao gás O<sub>3</sub>. Para a atmosfera de O<sub>2</sub>, as análises de XPS e PL sugerem que os defeitos relacionados a Zn<sub>*i*</sub> que causam a luminescência azul, atuam como sítios de adsorção ativos. Deste modo, o tratamento térmico confirma que a presença de defeitos de Zn<sub>*i*</sub> e V<sub>O</sub> estariam contribuindo ao aprimoramento da resposta sensora por favorecer a adsorção das espécies de oxigênio sobre a superfície da amostra.

## 7 Conclusões

Neste trabalho foram depositados filmes finos de  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  para as concentrações  $0 \leq x \leq 15$  % mol de Co através da técnica de spray pirólise empregando uma rota de acetatos, e investigado o efeito da adição de Co e do tratamento térmico em atmosfera oxidante e redutora sobre a microestrutura, propriedades estruturais, composição da superfície, propriedades ópticas e sua influência no desempenho de detecção de gás. Os filmes obtidos apresentaram características microestruturais como superfícies porosas formadas por grãos, boa aderência do filme ao substrato, espessura de aproximadamente 300 nm e uma diminuição do tamanho médio de grão com a adição de Co.

A caracterização estrutural revelou que a adição de Co e o tratamento térmico em atmosfera controlada não alteram a fase hexagonal wurtzita da matriz ZnO. No entanto, o grau de desordem da rede aumenta com a adição de Co, enquanto o tratamento térmico não causa um efeito considerável sobre as amostras dopadas. O cobalto nos filmes se encontra no estado de oxidação +2 e substituindo o íon  $\text{Zn}^{2+}$  na rede do ZnO. A análise química da superfície evidenciou que a concentração de  $V_O$  é influenciada pela presença da espécie carbonato nos filmes, o filme com concentração  $x = 2,5$  % mol de Co apresenta a maior concentração de  $V_O$  e o tratamento térmico em atmosfera controlada ajuda a reduzi-la.

As emissões ópticas dos espectros de PL dos filmes foram afetadas pela adição de Co e a atmosfera de tratamento térmico, por contribuir à formação ou passivação de defeitos estruturais. A incorporação de Co na rede do ZnO favoreceu a formação de defeitos de  $\text{Zn}_i$  e causou uma diminuição das emissões excitônicas com o aumento da concentração de Co. O tratamento térmico em atmosfera controlada beneficiou a resolução das emissões excitônicas dos filmes, principalmente em uma atmosfera de  $\text{O}_2$ , e contribuiu para aumentar a concentração de defeitos relacionados a  $\text{O}_i$  e Zn, nas atmosferas de  $\text{O}_2$  e  $\text{N}_2$ , respectivamente.

A dependência das emissões ópticas dos filmes com a temperatura, em geral, foi caracterizada pelo aumento da intensidade das bandas de emissão, atribuído à liberação de portadores de carga que são localizados em armadilhas formadas durante o processo de síntese. Estas armadilhas são interpretadas como flutuações de potencial próximas dos níveis de recombinação ativos com profundidade máxima de 21 meV para todos os filmes. No filme puro, as armadilhas são formadas na proximidade das emissões relacionadas aos defeitos da rede. A adição de Co acentua estas armadilhas afetando também a vizinhança das emissões excitônicas. E, o tratamento térmico em uma atmosfera de  $\text{O}_2$  reduz a influência

das armadilhas dos filmes na proximidade das emissões excitônicas e/ou relacionadas aos defeitos por diminuir sua profundidade ou removê-las.

As medidas de resistência elétrica DC para avaliar o efeito da espessura e da adição de Co dos filmes no desempenho de detecção de gás mostraram uma melhora na resposta sensora ao gás  $O_3$  com a adição de Co, para uma concentração ótima  $x= 2,5$  % mol de Co e menores espessuras. Além disso, o ZnCoO apresentou resposta sensora para um amplo intervalo de concentrações de gás  $O_3$  (21-696 ppb) e seletividade ao gás  $O_3$ , sugerindo que pode ser considerado como um material promissor para aplicação prática como sensor resistivo de gás  $O_3$ .

O estudo da influência da concentração de Co e do tratamento térmico em atmosfera controlada sobre a resposta sensora ao gás  $O_3$  em conjunto com as análises de superfície, microestrutura e fotoluminescência dos filmes permitiu atribuir o aprimoramento da resposta sensora ao aumento da concentração de defeitos de  $Zn_i$  e  $V_O$  que atuam como sítios ativos na superfície dos filmes favorecendo a adsorção das espécies de oxigênio.

Além da abordagem aqui apresentada, a detecção de gás é um processo complexo que envolve fenômenos de superfície e de transporte eletrônico que não foram estudados amplamente nesta tese e que influenciam as propriedades de detecção de gás. Deste modo, sugere-se como perspectiva futura estudar o efeito da fotoativação dos filmes finos de  $Zn_{1-x}Co_xO$  para concentrações menores que 5 % mol de Co sobre as propriedades elétricas e de detecção de gás. Além de investigar a influência do material precursor e a temperatura de deposição do filme sobre a microestrutura, a formação de defeitos e sua correlação com as características sensoras.

## Referências

- [1] S Roy Morrison. Selectivity in semiconductor gas sensors. *Sensors and actuators*, 12(4):425–440, 1987. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 35.
- [2] Bengt G Svensson, Stephen J Pearton, and Chennupati Jagadish. *Semiconductors and Semimetals: Oxide Semiconductors*. Academic Press, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 11 e 37.
- [3] Nicolae Barsan and Udo Weimar. Conduction model of metal oxide gas sensors. *Journal of electroceramics*, 7(3):143–167, 2001. Citado 7 vezes nas páginas 11, 33, 35, 38, 39, 118 e 122.
- [4] G. Korotcenkov, I. Blinov, M. Ivanov, and J. R. Stetter. Ozone sensors on the base of SnO<sub>2</sub> films deposited by spray pyrolysis. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 120(2):679–686, 2007. Citado 8 vezes nas páginas 11, 22, 32, 43, 44, 46, 113 e 122.
- [5] MPF de Godoy, LKS de Herval, AAC Cotta, YJ Onofre, and WAA Macedo. ZnO thin films design: the role of precursor molarity in the spray pyrolysis process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(20):17269–17280, 2020. Citado 4 vezes nas páginas 12, 47, 48 e 49.
- [6] OMS. Ambient (outdoor) air pollution. <https://www.who.int>, 2018. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 115.
- [7] CETESB. Qualidade do ar no estado de são paulo 2019. <https://cetesb.sp.gov.br/ar/wp-content/uploads/sites/28/2020/07/Relatório-de-Qualidade-do-Ar-2019.pdf>, 2020. Citado na página 22.
- [8] P. Siesverda. A review of ozone applications in public aquaria. In *Proceedings of the 9th Ozone World Congress*, pages 246–295, 1989. Citado na página 22.
- [9] F. T. Tanasescu and R. Cramariuc. Water depollution using ozone technologies, in densely populated urban areas. achievements. In *Scientific and Technological Achievements Related to the Development of European Cities*, pages 169–198. Springer, 1997. Citado na página 22.
- [10] D. Sauter, U. Weimar, G. Noetzel, J. Mitrovics, and W. Göpel. Development of modular ozone sensor system for application in practical use. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(1):1–9, 2000. Citado na página 22.

- [11] Chengxiang Wang, Longwei Yin, Luyuan Zhang, Dong Xiang, and Rui Gao. Metal oxide gas sensors: sensitivity and influencing factors. *Sensors*, 10(3):2088–2106, 2010. Citado na página 22.
- [12] M. Bender, E. Gagaoudakis, E. Douloufakis, E. Natsakou, N. Katsarakis, V. Cimala, G. Kiriakidis, E. Fortunato, P. Nunes, A. Marques, et al. Production and characterization of zinc oxide thin films for room temperature ozone sensing. *Thin Solid Films*, 418(1):45–50, 2002. Citado 2 vezes nas páginas 22 e 23.
- [13] S. R. Aliwell, J. F. Halsall, K. F. E. Pratt, J. O’Sullivan, R. L. Jones, R. A. Cox, S. R. Utembe, G. M. Hansford, and D. E. Williams. Ozone sensors based on  $\text{WO}_3$  a model for sensor drift and a measurement correction method. *Measurement Science and Technology*, 12(6):684, 2001. Citado na página 22.
- [14] H Tang, K Prasad, R Sanjines, and F Levy.  $\text{TiO}_2$  anatase thin films as gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 26(1-3):71–75, 1995. Citado na página 22.
- [15] Atsushi Tsukazaki, Masashi Kubota, Akira Ohtomo, Takeyoshi Onuma, Keita Ohtani, Hideo Ohno, Shigefusa F Chichibu, and Masashi Kawasaki. Blue light-emitting diode based on ZnO. *Japanese Journal of Applied Physics*, 44(5L):L643, 2005. Citado na página 22.
- [16] S. J. Chang, Y. K. Su, and Y. P. Shei. High quality ZnO thin films on InP substrates prepared by radio frequency magnetron sputtering. II. surface acoustic wave device fabrication. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 13(2):385–388, 1995. Citado na página 23.
- [17] Juan Xie, Hu Wang, Ming Duan, and Liehui Zhang. Synthesis and photocatalysis properties of ZnO structures with different morphologies via hydrothermal method. *Applied surface science*, 257(15):6358–6363, 2011. Citado na página 23.
- [18] T. Söderström, D. Dominé, A. Feltrin, M. Despeisse, F. Meillaud, G. Bugnon, M. Boccard, P. Cuony, F-J Haug, S. Faÿ, S. Nicolay, and C. Ballif. ZnO transparent conductive oxide for thin film silicon solar cells. In *Proceedings of SPIE in San Francisco*, volume 7603, pages 3–12. Spie-Int Soc Optical Engineering, Po Box 10, Bellingham, Wa 98227-0010 Usa, 2010. Citado na página 23.
- [19] Tetsuro Seiyama, Akio Kato, Kiyoshi Fujiishi, and Masanori Nagatani. A new detector for gaseous components using semiconductive thin films. *Analytical Chemistry*, 34(11):1502–1503, 1962. Citado na página 23.
- [20] Michelle J. S. Spencer and Irene Yarovsky. ZnO nanostructures for gas sensing: Interaction of  $\text{NO}_2$ , NO, O, and N with the ZnO (1010) surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(24):10881–10893, 2010. Citado na página 23.

- [21] Z. S. Hosseini, A. Mortezaali, and A. Irajizad. Room temperature H<sub>2</sub>S gas sensor based on rather aligned ZnO nanorods with flower-like structures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 207:865–871, 2015. Citado 3 vezes nas páginas 23, 29 e 32.
- [22] Husam S. Al-Salman and M. J. Abdullah. Hydrogen gas sensing based on ZnO nanostructure prepared by RF-sputtering on quartz and PET substrates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 181:259–266, 2013. Citado na página 23.
- [23] Qing Wan, Q. H. Li, Y. J. Chen, Ta-Hung Wang, X. L. He, J. P. Li, and C. L. Lin. Fabrication and ethanol sensing characteristics of ZnO nanowire gas sensors. *Applied Physics Letters*, 84(18):3654–3656, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 29.
- [24] Hongyan Xu, Xiulin Liu, Deliang Cui, Mei Li, and Minhua Jiang. A novel method for improving the performance of ZnO gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 114(1):301–307, 2006. Citado na página 23.
- [25] Athanasios Tamvakos, Davide Calestani, Dimitrios Tamvakos, Roberto Mosca, Daniele Pullini, and Alina Pruna. Effect of grain-size on the ethanol vapor sensing properties of room-temperature sputtered ZnO thin films. *Microchimica Acta*, 182(11):1991–1999, 2015. Citado na página 23.
- [26] Sonalika Agarwal, Prabhakar Rai, Eric Navarrete Gatell, Eduard Llobet, Frank Güell, Manoj Kumar, and Kamalendra Awasthi. Gas sensing properties of ZnO nanostructures (flowers/rods) synthesized by hydrothermal method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 292:24–31, 2019. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 28.
- [27] D. Gupta, D. Dutta, M. Kumar, P. B. Barman, T. Som, and S. K. Hazra. Temperature dependent dual hydrogen sensor response of Pd nanoparticle decorated Al doped ZnO surfaces. *Journal of Applied Physics*, 118(16):164501, 2015. Citado na página 23.
- [28] H Gong, JQ Hu, JH Wang, CH Ong, and FR Zhu. Nano-crystalline Cu-doped ZnO thin film gas sensor for CO. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 115(1):247–251, 2006. Citado na página 23.
- [29] Dipanwita Sett and Durga Basak. Highly enhanced H<sub>2</sub> gas sensing characteristics of Co: ZnO nanorods and its mechanism. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 243:475–483, 2017. Citado 4 vezes nas páginas 23, 41, 117 e 119.
- [30] Vijendra Singh Bhati, Sapana Ranwa, Mattia Fanetti, Matjaz Valant, and Mahesh Kumar. Efficient hydrogen sensor based on Ni-doped ZnO nanostructures by RF sputtering. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255:588–597, 2018. Citado na página 23.

- [31] Shankar D Birajdar, Pankaj P Khirade, Tukaram S Saraf, RC Alange, and KM Jadhav. Sol-gel auto combustion synthesis, electrical and dielectric properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  ( $0.0 \leq x \leq 0.36$ ) semiconductor nanoparticles. *Journal of Alloys and Compounds*, 691:355–363, 2017. Citado na página 23.
- [32] M. Hjiri, N. Zahmouli, R. Dhahri, S. G. Leonardi, L. El Mir, and G. Neri. Doped-ZnO nanoparticles for selective gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 28(13):9667–9674, 2017. Citado na página 23.
- [33] R Chandramohan, K Deva Arun Kumar, S Valanarasu, V Ganesh, Mohd Shkir, H Algarni, S AlFaify, et al. Transition metal (Mn) and rare earth (Nd) di-doped novel ZnO nanoparticles: a facile sol-gel synthesis and characterization. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 29(15):13077–13086, 2018. Citado na página 23.
- [34] B Salameh, AM Alsmadi, and M Shatnawi. Effects of co concentration and annealing on the magnetic properties of Co-doped ZnO films: Role of oxygen vacancies on the ferromagnetic ordering. *Journal of Alloys and Compounds*, page 155287, 2020. Citado 7 vezes nas páginas 23, 61, 67, 71, 72, 76 e 95.
- [35] N. L. Tarwal, K. V. Gurav, T. Prem Kumar, Y. K. Jeong, H. S. Shim, I. Y. Kim, J. H. Kim, J. H. Jang, and P. S. Patil. Structure, X-ray photoelectron spectroscopy and photoluminescence investigations of the spray deposited cobalt doped ZnO thin films. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 106:26–32, 2014. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 58.
- [36] Sin-Liang Ou, Hong-Ru Liu, Shih-Yin Wang, and Dong-Sing Wu. Co-doped ZnO dilute magnetic semiconductor thin films by pulsed laser deposition: Excellent transmittance, low resistivity and high mobility. *Journal of Alloys and Compounds*, 663:107–115, 2016. Citado na página 23.
- [37] E. Bacaksiz, S. Aksu, B. M. Basol, M. Altunbaş, M. Parlak, and E. Yanmaz. Structural, optical and magnetic properties of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 516(21):7899–7902, 2008. Citado na página 23.
- [38] Vijayaprasath Gandhi, Ravi Ganesan, Haja Hameed Abdulrahman Syedahamed, and Mahalingam Thaiyan. Effect of cobalt doping on structural, optical, and magnetic properties of ZnO nanoparticles synthesized by coprecipitation method. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(18):9715–9725, 2014. Citado na página 23.
- [39] Ganesh Kumar Mani and John Bosco Balaguru Rayappan. A highly selective and wide range ammonia sensor—nanostructured ZnO: Co thin film. *Materials Science and Engineering: B*, 191:41–50, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 112.

- [40] V. V. Ganbavle, S. K. Patil, S. I. Inamdar, S. S. Shinde, and K. Y. Rajpure. Effect of Co doping on structural, morphological and LPG sensing properties of nanocrystalline ZnO thin films. *Sensors and Actuators A: Physical*, 216:328–334, 2014. Citado na página 23.
- [41] Ariadne C. Catto, Luis F. da Silva, Maria Inês B. Bernardi, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, and 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*, 8(39):26066–26072, 2016. Citado 6 vezes nas páginas 23, 72, 73, 79, 112 e 119.
- [42] Arockia Jayalatha Kulandaisamy, Chitra Kartheek, Prabakaran Shankar, Ganesh Kumar Mani, and John Bosco Balaguru Rayappan. Tuning selectivity through cobalt doping in spray pyrolysis deposited ZnO thin films. *Ceramics International*, 42(1):1408–1415, 2016. Citado 4 vezes nas páginas 23, 59, 67 e 112.
- [43] Faical Mselmi, Ahmed Neffati, and Souha Kammoun. Theoretical investigation of the cathodoluminescence spectra of Co-doped ZnO nanowires. *Journal of Luminescence*, 198:124–131, 2018. Citado 4 vezes nas páginas 23, 84, 89 e 96.
- [44] Y. Belghazi, M. Ait Aouaj, M. El Yadari, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, C. Leuvey, S. Colis, M. Abd-Lefdil, A. Berrada, and A. Dinia. Elaboration and characterization of Co-doped ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique. *Microelectronics Journal*, 40(2):265–267, 2009. Citado 2 vezes nas páginas 23 e 61.
- [45] S. A. Studenikin, Nickolay Golego, and Michael Cocivera. Optical and electrical properties of undoped ZnO films grown by spray pyrolysis of zinc nitrate solution. *Journal of Applied Physics*, 83(4):2104–2111, 1998. Citado na página 23.
- [46] William Callister. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. Grupo Gen-LTC, 2000. Citado na página 26.
- [47] Holger T Grahn. *Introduction to semiconductor physics*. World Scientific, 1999. Citado na página 27.
- [48] Mohamed Henini. *Dilute nitride semiconductors*. Elsevier, 2004. Citado na página 28.
- [49] Zheng Cui. *Solution Processed Metal Oxide Thin Films for Electronic Applications*. Elsevier, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 29.
- [50] Henry J Snaith and Caterina Ducati.  $\text{SnO}_2$ -based dye-sensitized hybrid solar cells exhibiting near unity absorbed photon-to-electron conversion efficiency. *Nano letters*, 10(4):1259–1265, 2010. Citado na página 28.

- [51] M Godlewski, E Guziewicz, K Kopalko, G Łuka, MI Łukasiewicz, T Krajewski, BS Witkowski, and S Gierałowska. Zinc oxide for electronic, photovoltaic and optoelectronic applications. *Low Temperature Physics*, 37(3):235–240, 2011. Citado na página 28.
- [52] David Degler, Udo Weimar, and Nicolae Barsan. Current understanding of the fundamental mechanisms of doped and loaded semiconducting metal-oxide-based gas sensing materials. *ACS sensors*, 4(9):2228–2249, 2019. Citado 4 vezes nas páginas 28, 41, 117 e 119.
- [53] Robert Triboulet. Growth of zno bulk crystals: A review. *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials*, 60(1):1–14, 2014. Citado na página 28.
- [54] R Ayouchi, F Martin, D Leinen, and JR Ramos-Barrado. Growth of pure ZnO thin films prepared by chemical spray pyrolysis on silicon. *Journal of Crystal Growth*, 247(3-4):497–504, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 28 e 46.
- [55] Umit Ozgur, Ya I Alivov, Chunli Liu, A Teke, MAn Reshchikov, S Dogan, VCSJ Avrutin, S-J Cho, and H Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of applied physics*, 98(4):11, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 28, 87 e 121.
- [56] A Mang, K Reimann, et al. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. *Solid state communications*, 94(4):251–254, 1995. Citado na página 29.
- [57] David C Look, Gary C Farlow, Pakpoom Reunchan, Sukit Limpijumnong, SB Zhang, and Kai Nordlund. Evidence for native-defect donors in n-type ZnO. *Physical review letters*, 95(22):225502, 2005. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- [58] Yuming Sun and Hezhou Wang. The electronic properties of native interstitials in ZnO. *Physica B: Condensed Matter*, 325:157–163, 2003. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- [59] E Ziegler, A Heinrich, H Oppermann, and G Stover. Electrical properties and non-stoichiometry in ZnO single crystals. *physica status solidi (a)*, 66(2):635–648, 1981. Citado 2 vezes nas páginas 29 e 30.
- [60] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on progress in physics*, 72(12):126501, 2009. Citado 4 vezes nas páginas 30, 84, 95 e 121.
- [61] Nicolae Barsan and Klaus Schierbaum. *Gas Sensors Based on Conducting Metal Oxides: Basic Understanding, Technology and Applications*. Elsevier, 2018. Citado na página 30.

- [62] SB Zhang, S-H Wei, and Alex Zunger. Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO. *Physical Review B*, 63(7):075205, 2001. Citado na página 30.
- [63] Ganesh P Mohanty and Leonid V Azároff. Electron density distributions in ZnO crystals. *The Journal of Chemical Physics*, 35(4):1268–1270, 1961. Citado na página 30.
- [64] A Hausmann and B Utsch. Oxygen ion vacancies as donors in zinc-oxide. *Zeitschrift fur Physik B-Condensed Matter*, 21(3):217–220, 1975. Citado na página 30.
- [65] LS Vlasenko and GD Watkins. Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO. *Physical Review B*, 71(12):125210, 2005. Citado na página 30.
- [66] Anderson Janotti and Chris G Van de Walle. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 76(16):165202, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 30 e 87.
- [67] Simon M Sze, Yiming Li, and Kwok K Ng. *Physics of semiconductor devices*. John wiley & sons, 2007. Citado na página 31.
- [68] VE Bochenkov, GB Sergeev, et al. Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 3:31–52, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 32 e 42.
- [69] L Chambon, JP Germain, A Pauly, V Demarne, and A Grisel. A metallic oxide gas sensor array for a selective detection of the CO and NH<sub>3</sub> gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 60(2-3):138–147, 1999. Citado na página 32.
- [70] Supab Choopun, Niyom Hongsith, and Ekasiddh Wongrat. Metal-oxide nanowires for gas sensors. In *Nanowires-Recent Advances*. InTech, 2012. Citado na página 34.
- [71] George F. Fine, Leon M. Cavanagh, Ayo Afonja, and Russell Binions. Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring. *Sensors*, 10:5469–5502, 2010. Citado 2 vezes nas páginas 34 e 114.
- [72] Noboru Yamazoe and Kengo Shimanoe. Roles of shape and size of component crystals in semiconductor gas sensors: I. response to oxygen. *Journal of the Electrochemical Society*, 155(4):J85, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 35 e 117.
- [73] Ghenadii Korotcenkov. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 61(1):1–39, 2008. Citado 4 vezes nas páginas 39, 43, 117 e 120.

- [74] Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura, and Noboru Yamazoe. Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 3(2):147–155, 1991. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 117.
- [75] Gong Zhang and Meilin Liu. Effect of particle size and dopant on properties of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 69(1-2):144–152, 2000. Citado na página 40.
- [76] Avner Rothschild and Yigal Komem. The effect of grain size on the sensitivity of nanocrystalline metal-oxide gas sensors. *Journal of Applied Physics*, 95(11):6374–6380, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 40 e 117.
- [77] Naoyoshi Murata, Takuya Suzuki, Makoto Kobayashi, Fumiaki Togoh, and Kiyotaka Asakura. Characterization of Pt-doped SnO<sub>2</sub> catalyst for a high-performance micro gas sensor. *Physical chemistry chemical physics*, 15(41):17938–17946, 2013. Citado na página 41.
- [78] Rakesh K Joshi, F Einar Kruis, and Olga Dmitrieva. Gas sensing behavior of SnO 1.8: Ag films composed of size-selected nanoparticles. *Journal of Nanoparticle Research*, 8(6):797–808, 2006. Citado na página 41.
- [79] Vasile Postica, Iris Holken, Viktor Schneider, Victor Kaidas, Oleksandr Polonskyi, Vasiliu Cretu, Ion Tiginyanu, Franz Faupel, Rainer Adelung, and Oleg Lupan. Multifunctional device based on ZnO:Fe nanostructured films with enhanced uv and ultra-fast ethanol vapour sensing. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 49:20–33, 2016. Citado na página 41.
- [80] Shigenori Matsushima, Yasutake Teraoka, Norio Miura, and Noboru Yamazoe. Electronic interaction between metal additives and tin dioxide in tin dioxide-based gas sensors. *Japanese journal of applied physics*, 27(10R):1798, 1988. Citado na página 41.
- [81] Naoki Matsunaga, Go Sakai, Kengo Shimano, and Noboru Yamazoe. Formulation of gas diffusion dynamics for thin film semiconductor gas sensor based on simple reaction–diffusion equation. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 96(1-2):226–233, 2003. Citado na página 42.
- [82] Shuanghong Wu, Han Zhou, Mengmeng Hao, Xiongbang Wei, Shibin Li, He Yu, Xiangru Wang, and Zhi Chen. Fast response hydrogen sensors based on anodic aluminum oxide with pore-widening treatment. *Applied Surface Science*, 380:47–51, 2016. Citado na página 42.

- [83] Yu-Jin Chen, Chun-Ling Zhu, and Gang Xiao. Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 129(2):639–642, 2008. Citado na página 42.
- [84] G. Korotcenkov and B. K. Cho. Ozone measuring: What can limit application of SnO<sub>2</sub>-based conductometric gas sensors? *Sensors and Actuators B: Chemical*, 161(1):28–44, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 44, 120 e 122.
- [85] Jing Zhao, Mengqing Hu, Yan Liang, Qiulin Li, Xinye Zhang, and Zhenyu Wang. A room temperature sub-ppm NO<sub>2</sub> gas sensor based on WO<sub>3</sub> hollow spheres. *New Journal of Chemistry*, 44(13):5064–5070, 2020. Citado na página 44.
- [86] Ariadne C. Catto, Luís F. da Silva, Caue Ribeiro, Sandrine Bernardini, Khalifa Aguir, Elson Longo, and Valmor R. Mastelaro. An easy method of preparing ozone gas sensors based on ZnO nanorods. *Rsc Advances*, 5(25):19528–19533, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 44 e 113.
- [87] Prabakaran Shankar and John Bosco Balaguru Rayappan. Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases—a review. *Sci. Lett. J*, 4:126, 2015. Citado na página 44.
- [88] John M Mochel. Electrically conducting coatings on glass and other ceramic bodies, August 21 1951. US Patent 2,564,707. Citado na página 46.
- [89] G. Korotcenkov, A. Cerneavski, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, and J. Arbiol. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by spray pyrolysis as a material for ozone gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 99(2):297–303, 2004. Citado na página 46.
- [90] AA Yadav, MA Barote, and EU Masumdar. Studies on nanocrystalline cadmium sulphide (CdS) thin films deposited by spray pyrolysis. *Solid state sciences*, 12(7):1173–1177, 2010. Citado na página 46.
- [91] Cristina Naşcu, Ileana Pop, Violeta Ionescu, E Indrea, and I Bratu. Spray pyrolysis deposition of CuS thin films. *Materials letters*, 32(2-3):73–77, 1997. Citado na página 46.
- [92] B Elidrissi, M Addou, M Regragui, A Bougrine, A Kachouane, and JC Bernede. Structure, composition and optical properties of ZnS thin films prepared by spray pyrolysis. *Materials Chemistry and physics*, 68(1-3):175–179, 2001. Citado na página 46.
- [93] LW Yang, XL Wu, T Qiu, GG Siu, and Paul K Chu. Synthesis and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O nanorods. *Journal of applied physics*, 99(7):074303, 2006. Citado na página 58.

- [94] Ebru Gungor, Tayyar Gungor, Deniz Caliskan, Abdullah Ceylan, and Ekmel Ozbay. Co doping induced structural and optical properties of sol-gel prepared ZnO thin films. *Applied Surface Science*, 318:309–313, 2014. Citado na página 58.
- [95] S Gautam, P Thakur, P Bazylewski, R Bauer, AP Singh, JY Kim, M Subramanian, R Jayavel, K Asokan, KH Chae, et al. Spectroscopic study of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films showing intrinsic ferromagnetism. *Materials Chemistry and Physics*, 140(1):130–134, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 58 e 59.
- [96] SK Mandal, AK Das, TK Nath, and Debjani Karmakar. Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO nanoparticles. *Applied physics letters*, 89(14):144105, 2006. Citado na página 58.
- [97] Xinhai Han, Guanzhong Wang, Jiansheng Jie, Xuelian Zhu, and JG Hou. Properties of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films grown on silicon substrates prepared by pulsed laser deposition. *Thin Solid Films*, 491(1-2):249–252, 2005. Citado na página 59.
- [98] Norifumi Fujimura, Tokihiro Nishihara, Seiki Goto, Jifang Xu, and Taichiro Ito. Control of preferred orientation for  $ZnO_x$  films: control of self-texture. *Journal of Crystal Growth*, 130(1-2):269–279, 1993. Citado na página 59.
- [99] JL Van Heerden and R Swanepoel. XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. *Thin Solid Films*, 299(1-2):72–77, 1997. Citado na página 59.
- [100] P Scherrer. Bestimmung der grosse und der inneren struktur von kolloidteilchen mittels rontgenstrahlen, 1918. Citado na página 60.
- [101] Igor Djerdj, Georg Garnweitner, Denis Arçon, Matej Pregelj, Zvonko Jagličić, and Markus Niederberger. Diluted magnetic semiconductors: Mn/Co-doped ZnO nanorods as case study. *Journal of Materials Chemistry*, 18(43):5208–5217, 2008. Citado na página 61.
- [102] Kanwal Preet Bhatti, Vivek Kumar Malik, and Sujeet Chaudhary. Cobalt substituted ZnO thin films: a potential candidate for spintronics. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 19(8-9):849–854, 2008. Citado na página 61.
- [103] Ozlem Altintas Yildirim, Hanife Arslan, and Savacs Sönmezoglu. Facile synthesis of cobalt-doped zinc oxide thin films for highly efficient visible light photocatalysts. *Applied Surface Science*, 390:111–121, 2016. Citado na página 61.
- [104] Anupama Chanda, Shipra Gupta, M Vasundhara, Shalik R Joshi, Geeta R Mutta, and Jai Singh. Study of structural, optical and magnetic properties of cobalt doped ZnO nanorods. *RSC advances*, 7(80):50527–50536, 2017. Citado na página 61.

- [105] A Simimol, Aji A Anappara, S Greulich-Weber, Prasanta Chowdhury, and Harish C Barshilia. Enhanced room temperature ferromagnetism in electrodeposited Co-doped ZnO nanostructured thin films by controlling the oxygen vacancy defects. *Journal of Applied Physics*, 117(21):214310, 2015. Citado na página 61.
- [106] Mohamad Hafiz Mamat, Mohd Izzudin Che Khalin, Nik Noor Hafizah Nik Mohammad, Zuraida Khusaimi, Nor Diyana Md Sin, Shafinaz Sobihana Shariffudin, Musa Mohamed Zahidi, and Mohamad Rusop Mahmood. Effects of annealing environments on the solution-grown, aligned aluminium-doped zinc oxide nanorod-array-based ultraviolet photoconductive sensor. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 123.
- [107] Ning Han, Peng Hu, Ahui Zuo, Dangwen Zhang, Yajun Tian, and Yunfa Chen. Photoluminescence investigation on the gas sensing property of ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced CVD method. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 145(1):114–119, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 62, 121 e 124.
- [108] Ji-Woong Kim, Hyegyeong Kim, Min-Young Lee, Doo-Yong Lee, Ji-Sung Lee, Yun Hyeong Jang, Jong-Seong Bae, Jeong-Soo Lee, and Sungkyun Park. Atomistic aspects of carrier concentration variation in post-annealed indium tin oxide films. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 48(39):395307, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 62 e 123.
- [109] Jian Zhang, Ziyu Qin, Dawen Zeng, and Changsheng Xie. Metal-oxide-semiconductor based gas sensors: screening, preparation, and integration. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19(9):6313–6329, 2017. Citado 3 vezes nas páginas 66, 117 e 118.
- [110] Guoxing Zhu, Huan Xu, Yuanjun Liu, Xiang Xu, Zhenyuan Ji, Xiaoping Shen, and Zheng Xu. Enhanced gas sensing performance of Co-doped ZnO hierarchical microspheres to 1, 2-dichloroethane. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 166:36–43, 2012. Citado 3 vezes nas páginas 71, 117 e 119.
- [111] Wenjun Xiao, Qin Chen, Ying Wu, Tinghua Wu, and Lizong Dai. Ferromagnetism of  $\text{Zn}_{0.95}\text{Mn}_{0.05}\text{O}$  controlled by concentration of zinc acetate in ionic liquid precursor. *Materials Chemistry and Physics*, 123(1):1–4, 2010. Citado na página 71.
- [112] Sirshendu Ghosh, Manas Saha, and S Kumar De. Tunable surface plasmon resonance and enhanced electrical conductivity of in doped zno colloidal nanocrystals. *Nanoscale*, 6(12):7039–7051, 2014. Citado na página 71.
- [113] TJ Chuang, CR Brundle, and DW Rice. Interpretation of the x-ray photoemission spectra of cobalt oxides and cobalt oxide surfaces. *Surface Science*, 59(2):413–429, 1976. Citado na página 72.

- [114] ZK Heiba and L Arda. XRD, XPS, optical, and raman investigations of structural changes of nanoco-doped ZnO. *Journal of Molecular Structure*, 1022:167–171, 2012. Citado na página 72.
- [115] Marion A Brisk and AD Baker. Shake-up satellites in x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 7(3):197–213, 1975. Citado na página 72.
- [116] Thomas F Jaramillo, Sung-Hyeon Baeck, Alan Kleiman-Shwarscstein, Kyoung-Shin Choi, Galen D Stucky, and Eric W McFarland. Automated electrochemical synthesis and photoelectrochemical characterization of  $Zn_{1-x}Co_xO$  thin films for solar hydrogen production. *Journal of combinatorial chemistry*, 7(2):264–271, 2005. Citado na página 72.
- [117] Changwei Zou, Feng Liang, and Shuwen Xue. Synthesis and oxygen vacancy related  $NO_2$  gas sensing properties of ZnO: Co nanorods arrays grown by a hydrothermal method. *Applied Surface Science*, 353:1061–1069, 2015. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 79.
- [118] Hongyan Liu, Fei Zeng, Yisong Lin, Guangyue Wang, and Feng Pan. Correlation of oxygen vacancy variations to band gap changes in epitaxial ZnO thin films. *Applied Physics Letters*, 102(18):181908, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 79.
- [119] John F Moulder. Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy. *Physical electronics*, pages 230–232, 1995. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 79.
- [120] Anita Hastir, Nipin Kohli, and Ravi Chand Singh. Comparative study on gas sensing properties of rare earth (Tb,Dy and Er) doped ZnO sensor. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 105:23–34, 2017. Citado 2 vezes nas páginas 73 e 79.
- [121] Grzegorz Greczynski and Lars Hultman. X-ray photoelectron spectroscopy: Towards reliable binding energy referencing. *Progress in Materials Science*, 107:100591, 2020. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.
- [122] Xingbin Yan, Tao Xu, Gang Chen, Shengrong Yang, Huiwen Liu, and Qunji Xue. Preparation and characterization of electrochemically deposited carbon nitride films on silicon substrate. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(6):907, 2004. Citado na página 74.
- [123] CT Au, W Hirsch, and W Hirschwald. Adsorption of carbon monoxide and carbon dioxide on annealed and defect zinc oxide (0001) surfaces studied by photoelectron spectroscopy (xps and ups). *Surface science*, 197(3):391–401, 1988. Citado 2 vezes nas páginas 74 e 75.

- [124] Craig L Perkins, Se-Hee Lee, Xiaonan Li, Sally E Asher, and Timothy J Coutts. Identification of nitrogen chemical states in n-doped ZnO via x-ray photoelectron spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 97(3):034907, 2005. Citado na página 78.
- [125] Ali Teke, Umit Ozgur, Seydi Dogan, Xing Gu, Hadis Morkoç, Bill Nemeth, J Nause, and Henry O Everitt. Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO. *Physical Review B*, 70(19):195207, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 84 e 85.
- [126] Trinh Thi Loan, Nguyen Ngoc Long, et al. Photoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42(6):065412, 2009. Citado na página 84.
- [127] Y. W. Heo, D. P. Norton, and S. J. Pearton. Origin of green luminescence in ZnO thin film grown by molecular-beam epitaxy. *Journal of applied physics*, 98(7):073502, 2005. Citado 3 vezes nas páginas 84, 87 e 107.
- [128] Cheol Hyoun Ahn, Young Yi Kim, Dong Chan Kim, Sanjay Kumar Mohanta, and Hyung Koun Cho. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *Journal of Applied Physics*, 105(1):013502, 2009. Citado na página 84.
- [129] Sumin Choi, Matthew R Phillips, Igor Aharonovich, Soraya Pornsuwan, Bruce CC Cowie, and Cuong Ton-That. Photophysics of point defects in zno nanoparticles. *Advanced Optical Materials*, 3(6):821–827, 2015. Citado na página 84.
- [130] L Cabral, Victor Lopez-Richard, Juarez LF Da Silva, GE Marques, Matheus P Lima, YJ Onofre, MD Teodoro, and MPF de Godoy. Insights into the nature of optically active defects of ZnO. *Journal of Luminescence*, 227:117536, 2020. Citado 8 vezes nas páginas 84, 87, 95, 98, 100, 101, 106 e 107.
- [131] Yatendra Pal Varshni. Temperature dependence of the energy gap in semiconductors. *Physica*, 34(1):149–154, 1967. Citado na página 85.
- [132] Lev I Berger. *Semiconductor materials*. CRC press, 1996. Citado na página 85.
- [133] Lijun Wang and NC Giles. Temperature dependence of the free-exciton transition energy in zinc oxide by photoluminescence excitation spectroscopy. *Journal of Applied Physics*, 94(2):973–978, 2003. Citado na página 85.
- [134] Tae-Bong Hur, Gwang Soo Jeon, Yoon-Hwae Hwang, and Hyung-Kook Kim. Photoluminescence of polycrystalline ZnO under different annealing conditions. *Journal of applied physics*, 94(9):5787–5790, 2003. Citado na página 85.

- [135] M Leroux, N Grandjean, B Beaumont, G Nataf, F Semond, J Massies, and P Gibart. Temperature quenching of photoluminescence intensities in undoped and doped GaN. *Journal of Applied Physics*, 86(7):3721–3728, 1999. Citado na página 85.
- [136] Rajesh Kumar and Neeraj Khare. Temperature dependence of conduction mechanism of zno and co-doped zno thin films. *Thin Solid Films*, 516(6):1302–1307, 2008. Citado na página 86.
- [137] K Vanheusden, WL Warren, CH Seager, DR Tallant, JA Voigt, and BE Gnade. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *Journal of Applied Physics*, 79(10):7983–7990, 1996. Citado na página 87.
- [138] FK Shan, GX Liu, WJ Lee, GH Lee, IS Kim, and BC Shin. Aging effect and origin of deep-level emission in ZnO thin film deposited by pulsed laser deposition. *Applied Physics Letters*, 86(22):221910, 2005. Citado na página 87.
- [139] Sang-Hun Jeong, Bong-Soo Kim, and Byung-Teak Lee. Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si (100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. *Applied Physics Letters*, 82(16):2625–2627, 2003. Citado na página 87.
- [140] AF Kohan, G Ceder, D Morgan, and Chris G Van de Walle. First-principles study of native point defects in ZnO. *Physical Review B*, 61(22):15019, 2000. Citado na página 87.
- [141] QX Zhao, P Klason, Magnus Willander, HM Zhong, W Lu, and JH Yang. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. *Applied Physics Letters*, 87(21):211912, 2005. Citado na página 87.
- [142] Elias Burstein. Anomalous optical absorption limit in InSb. *Physical Review*, 93(3):632, 1954. Citado na página 88.
- [143] Bo E Sernelius, K-F Berggren, Z-C Jin, Ivar Hamberg, and Claes Goran Granqvist. Band-gap tailoring of ZnO by means of heavy Al doping. *Physical Review B*, 37(17):10244, 1988. Citado na página 88.
- [144] Barbaros Demirselcuk and Vildan Bilgin. Ultrasonically sprayed ZnO: Co thin films: Growth and characterization. *Applied Surface Science*, 273:478–483, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 88 e 116.
- [145] MPF De Godoy, Alexandre Mesquita, W Avansi, PP Neves, Valmir Antonio Chitta, Wilmar Barbosa Ferraz, Marco Aurelio Boselli, Antonio Claret Soares Sabioni, and HB De Carvalho. Evidence of defect-mediated magnetic coupling on hydrogenated Co-doped ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, 555:315–319, 2013. Citado na página 88.

- [146] P Koidl. Optical absorption of  $\text{Co}_{2+}$  in ZnO. *Physical Review B*, 15(5):2493, 1977. Citado na página 89.
- [147] YR Lee, AK Ramdas, and RL Aggarwal. Energy gap, excitonic, and internal  $\text{Mn}_{2+}$  optical transition in Mn-based II-VI diluted magnetic semiconductors. *Physical Review B*, 38(15):10600, 1988. Citado na página 91.
- [148] Kwang Joo Kim and Young Ran Park. Spectroscopic ellipsometry study of optical transitions in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  alloys. *Applied Physics Letters*, 81(8):1420–1422, 2002. Citado na página 91.
- [149] Haibo Zeng, Guotao Duan, Yue Li, Shikuan Yang, Xiaoxia Xu, and Weiping Cai. Blue luminescence of ZnO nanoparticles based on non-equilibrium processes: defect origins and emission controls. *Advanced Functional Materials*, 20(4):561–572, 2010. Citado 3 vezes nas páginas 95, 100 e 107.
- [150] XQ Wei, ZG Zhang, M Liu, CS Chen, G Sun, CS Xue, HZ Zhuang, and BY Man. Annealing effect on the microstructure and photoluminescence of ZnO thin films. *Materials Chemistry and Physics*, 101(2-3):285–290, 2007. Citado 2 vezes nas páginas 95 e 100.
- [151] Zebo Fang, Yinyue Wang, Dayin Xu, Yongsheng Tan, and Xueqin Liu. Blue luminescent center in ZnO films deposited on silicon substrates. *Optical Materials*, 26(3):239–242, 2004. Citado 2 vezes nas páginas 95 e 100.
- [152] A Mahroug, S Boudjadar, S Hamrit, and L Guerbous. Structural, morphological and optical properties of undoped and Co-doped ZnO thin films prepared by sol-gel process. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 25(11):4967–4974, 2014. Citado na página 95.
- [153] R. Elilarassi and G. Chandrasekaran. Microstructural and photoluminescence properties of Co-doped ZnO films fabricated using a simple solution growth method. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 14(2):179–183, 2011. Citado na página 95.
- [154] Nurul Syahidah Sabri, Ahmad Kamal Yahya, and Mahesh Kumar Talari. Emission properties of Mn doped ZnO nanoparticles prepared by mechanochemical processing. *Journal of luminescence*, 132(7):1735–1739, 2012. Citado na página 95.
- [155] ZY Xue, DH Zhang, QP Wang, and JH Wang. The blue photoluminescence emitted from ZnO films deposited on glass substrate by rf magnetron sputtering. *Applied surface science*, 195(1-4):126–129, 2002. Citado na página 95.

- [156] JL Lyons, JB Varley, D Steiauf, A Janotti, and CG Van de Walle. First-principles characterization of native-defect-related optical transitions in ZnO. *Journal of Applied Physics*, 122(3):035704, 2017. Citado na página 95.
- [157] Zhiyan Xiao, Hiroaki Matsui, Kouichi Katayama, Kensuke Miyajima, Tadashi Itoh, and Hitoshi Tabata. Carrier recombination process and magneto-photoluminescence in  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  layers. *Journal of applied physics*, 108(1):013502, 2010. Citado na página 96.
- [158] Kevin R Kittilstved, William K Liu, and Daniel R Gamelin. Electronic structure origins of polarity-dependent high- $T_C$  ferromagnetism in oxide-diluted magnetic semiconductors. *Nature materials*, 5(4):291–297, 2006. Citado na página 96.
- [159] Mingsong Wang, Yajun Zhou, Yiping Zhang, Eui Jung Kim, Sung Hong Hahn, and Seung Gie Seong. Near-infrared photoluminescence from ZnO. *Applied Physics Letters*, 100(10):101906, 2012. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 106.
- [160] A Simimol, NT Manikandanath, Aji A Anappara, Prasanta Chowdhury, and Harish C Barshilia. Tuning of deep level emission in highly oriented electrodeposited ZnO nanorods by post growth annealing treatments. *Journal of Applied Physics*, 116(7):074309, 2014. Citado na página 98.
- [161] Knut Erik Knutsen, Augustinas Galeckas, Asier Zubiaga, Filip Tuomisto, Gary C Farlow, Bengt Gunnar Svensson, and A Yu Kuznetsov. Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation. *Physical Review B*, 86(12):121203, 2012. Citado na página 98.
- [162] Fernando Stavale, Niklas Nilus, and Hans-Joachim Freund. STM luminescence spectroscopy of intrinsic defects in ZnO (0001) thin films. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 4(22):3972–3976, 2013. Citado 2 vezes nas páginas 98 e 121.
- [163] MC Tarun, M Zafar Iqbal, and MD McCluskey. Nitrogen is a deep acceptor in ZnO. *Aip Advances*, 1(2):022105, 2011. Citado na página 98.
- [164] M Bendahan, J Guerin, R Boulmani, and K Aguir.  $\text{WO}_3$  sensor response according to operating temperature: Experiment and modeling. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 124(1):24–29, 2007. Citado na página 112.
- [165] G Neri, A Bonavita, G Micali, G Rizzo, E Callone, and G Carturan. Resistive CO gas sensors based on  $\text{In}_2\text{O}_3$  and  $\text{InSnO}_x$  nanopowders synthesized via starch-aided sol-gel process for automotive applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 132(1):224–233, 2008. Citado na página 112.
- [166] Ghenadii Korotcenkov, V Brinzari, and BK Cho.  $\text{In}_2\text{O}_3$ -and  $\text{SnO}_2$ -based thin film ozone sensors: fundamentals. *Journal of Sensors*, 2016, 2016. Citado na página 112.

- [167] Dongzhi Zhang, Zhimin Yang, Peng Li, and Xiaoyan Zhou. Ozone gas sensing properties of metal-organic frameworks-derived  $\text{In}_2\text{O}_3$  hollow microtubes decorated with ZnO nanoparticles. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 301:127081, 2019. Citado na página 113.
- [168] M Bendahan, R Boulmani, JL Seguin, and K Aguir. Characterization of ozone sensors based on  $\text{WO}_3$  reactively sputtered films: influence of  $\text{O}_2$  concentration in the sputtering gas, and working temperature. *Sensors and actuators B: Chemical*, 100(3):320–324, 2004. Citado na página 113.
- [169] G Korotcenkov, M Ivanov, I Blinov, and JR Stetter. Kinetics of indium oxide-based thin film gas sensor response: the role of “redox” and adsorption/desorption processes in gas sensing effects. *Thin Solid Films*, 515(7-8):3987–3996, 2007. Citado na página 113.
- [170] Yina J Onofre, Ariadne C Catto, Sandrine Bernardini, Tomas Fiorido, Khalifa Aguir, Elson Longo, Valmor R Mastelaro, Luís F da Silva, and Marcio PF de Godoy. Highly selective ozone gas sensor based on nanocrystalline  $\text{zn}_{0,95}\text{co}_{0,05}\text{o}$  thin film obtained via spray pyrolysis technique. *Applied Surface Science*, 478:347–354, 2019. Citado na página 116.
- [171] Umadevi Godavarti, VD Mote, and Madhavaprasad Dasari. Role of cobalt doping on the electrical conductivity of zno nanoparticles. *Journal of Asian Ceramic Societies*, 5(4):391–396, 2017. Citado na página 116.
- [172] Jun-ichi Nomoto, Manabu Konagai, Toshihiro Miyata, and Tadatsugu Minami. Resistivity characteristics of transparent conducting impurity-doped zno films for use in oxidizing environments at high temperatures. *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, 28(4):861–866, 2010. Citado na página 116.
- [173] Shriram B Patil, PP Patil, and Mahendra A More. Acetone vapour sensing characteristics of cobalt-doped  $\text{SnO}_2$  thin films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 125(1):126–130, 2007. Citado na página 117.
- [174] G Korotcenkov, V Macsanov, V Brinzari, V Tolstoy, J Schwank, A Cornet, and J Morante. Influence of Cu-, Fe-, Co-, and Mn-oxide nanoclusters on sensing behavior of  $\text{SnO}_2$  films. *Thin Solid Films*, 467(1-2):209–214, 2004. Citado na página 117.
- [175] Niyom Hongstith, Ekasiddh Wongrat, Teerakiat Kerdcharoen, and Supab Choopun. Sensor response formula for sensor based on ZnO nanostructures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 144(1):67–72, 2010. Citado na página 119.

- [176] Mauro Epifani, Joan Daniel Prades, Elisabetta Comini, Eva Pellicer, Manuel Avella, Pietro Siciliano, Guido Faglia, Albert Cirera, Roberto Scotti, Franca Morazzoni, et al. The role of surface oxygen vacancies in the NO<sub>2</sub> sensing properties of SnO<sub>2</sub> nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(49):19540–19546, 2008. Citado na página 121.
- [177] Jinjin Wu, Qingwu Huang, Dawen Zeng, Shunping Zhang, Lin Yang, Dongsheng Xia, Zhongduo Xiong, and Changsheng Xie. Al-doping induced formation of oxygen-vacancy for enhancing gas-sensing properties of SnO<sub>2</sub> NTs by electrospinning. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 198:62–69, 2014. Citado na página 121.
- [178] Shuangming Wang, Jing Cao, Wen Cui, Longlong Fan, Xifei Li, and Dejun Li. Oxygen vacancies and grain boundaries potential barriers modulation facilitated formaldehyde gas sensing performances for In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hierarchical architectures. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 255:159–165, 2018. Citado na página 121.
- [179] Anna Staerz, Simona Somacescu, Mauro Epifani, Tetsuya Kida, Udo Weimar, and Nicolae Barsan. WO<sub>3</sub>-based gas sensors: Identifying inherent qualities and understanding the sensing mechanism. *ACS sensors*, 2020. Citado na página 121.
- [180] M-W Ahn, K-S Park, J-H Heo, J-G Park, D-W Kim, Kyoung Jin Choi, J-H Lee, and S-H Hong. Gas sensing properties of defect-controlled zno-nanowire gas sensor. *Applied physics letters*, 93(26):263103, 2008. Citado 2 vezes nas páginas 121 e 123.
- [181] Lexi Zhang, Jianghong Zhao, Jianfeng Zheng, Li Li, and Zhenping Zhu. Shuttle-like ZnO nano/microrods: Facile synthesis, optical characterization and high formaldehyde sensing properties. *Applied surface science*, 258(2):711–718, 2011. Citado na página 121.
- [182] Jie Zhang, Ji-Ming Song, He-Lin Niu, Chang-Jie Mao, Sheng-Yi Zhang, and Yu-Hua Shen. ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles: Synthesis, characterization, and enhanced gas sensing property for acetone. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 221:55–62, 2015. Citado na página 122.
- [183] Ang Yu, Jieshu Qian, Hao Pan, Yuming Cui, Meigui Xu, Luo Tu, Qingli Chai, and Xingfu Zhou. Micro-lotus constructed by Fe-doped ZnO hierarchically porous nanosheets: preparation, characterization and gas sensing property. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 158(1):9–16, 2011. Citado na página 122.
- [184] O Berger, T Hoffmann, W-J Fischer, and V Melev. Tungsten-oxide thin films as novel materials with high sensitivity and selectivity to NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub>, and H<sub>2</sub>S. part II: Application as gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 15(7):483–493, 2004. Citado na página 122.

- [185] Davide Barreca, Daniela Bekermann, Elisabetta Comini, Anjana Devi, Roland A Fischer, Alberto Gasparotto, Chiara Maccato, Cinzia Sada, Giorgio Sberveglieri, and Eugenio Tondello. Urchin-like ZnO nanorod arrays for gas sensing applications. *CrystEngComm*, 12(11):3419–3421, 2010. Citado na página [122](#).
- [186] A Gurlo, N Barsan, M Ivanovskaya, U Weimar, and W Göpel. In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and MoO<sub>3</sub>–In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin film semiconductor sensors: interaction with NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub>. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 47(1-3):92–99, 1998. Citado na página [122](#).
- [187] Jian-jiao Zhang, Er-jun Guo, Li-ping Wang, Hong-yan Yue, Guo-jian Cao, and SONG Liang. Effect of annealing treatment on morphologies and gas sensing properties of ZnO nanorods. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 24(3):736–742, 2014. Citado na página [123](#).