



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10435, de 24 de abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

Estudo das propriedades elétricas de filmes de
 $Zn_{1-x}Cd_xO$ para o desenvolvimento de um sensor de
gases para auxiliar no combate a incêndios

CARLOS EDUARDO RIBEIRO FORTES VIEIRA

Itajubá/MG

Fevereiro de 2019



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10435, de 24 de abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

CARLOS EDUARDO RIBEIRO FORTES VIEIRA

Estudo das propriedades elétricas de filmes de
 $Zn_{1-x}Cd_xO$ para o desenvolvimento de um sensor de
gases para auxiliar no combate a Incêndios

Dissertação submetida ao Programa de Pós-Graduação em Materiais para Engenharia como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciências em Materiais para Engenharia.

Área de Concentração: Não metais

Linha de pesquisa: Semicondutores

Orientador: Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares UNIFEI

Coorientador: Prof. Dr. Marcelos Lima Peres UNIFEI

Itajubá/MG

Fevereiro de 2019



Ministério da Educação

UNIVERSIDADE FEDERAL DE ITAJUBÁ

Criada pela Lei nº 10435, de 24 de abril de 2002

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MATERIAIS PARA ENGENHARIA

CARLOS EDUARDO RIBEIRO FORTES VIEIRA

Estudo das propriedades elétricas de filmes de
 $Zn_{1-x}Cd_xO$ para o desenvolvimento de um sensor de
gases para auxiliar no combate a Incêndios

*Dissertação aprovada por banca examinadora em 21 de fevereiro de 2019
conferindo ao autor o Título de Mestre em Ciências em Materiais para
Engenharia.*

Banca examinadora:

Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares	UNIFEI (Orientador)
Prof. Dr. Marcelos Lima Peres	UNIFEI (Coorientador)
Prof. Dr. Angelo José Junqueira Rezek	UNIFEI (Examinador interno)
Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy	UFSCar (Examinador externo)

Itajubá/MG

Fevereiro de 2019

Dedico essa dissertação a minha mãe Léa e a minha irmã Camilla pelos apoios incondicionais e incentivos, aos meus amigos e familiares que sempre me impulsionaram a ser uma pessoa de bem, aos meus colegas acadêmicos pelas inúmeras ajudas e a Deus, por ter me dado disposição, garra e paciência nessa fase “complicada” da minha vida.

“Humildade, paciência e trabalho: quando está no caminho correto, o resultado chega”!

CERFV

Agradecimentos

- Ao Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares pela orientação, pelos ensinamentos, pela serenidade profissional, por ter me aturado reclamando das quedas de energia, por acreditar no meu projeto e por ajudar a aprimorar meu lado científico.
- Ao Prof. Dr. Marcelos Lima Peres pela coorientação, pela oportunidade de trabalho e pela dedicação ao meu projeto de pesquisa.
- A Profa. Dra. Daniela Sachs pela diretriz inicial e pela astúcia no começo do meu mestrado.
- Ao Prof. Dr. Marcio Peron Franco de Godoy, da Universidade Federal de São Carlos, pelas explicações e receptividade em seu laboratório, além da devoção com a minha proposta de estudo.
- Ao Prof. Dr. Angelo José Junqueira Rezek pelo aperfeiçoamento e preciso desempenho do controlador com ação PID.
- Ao Dr. André Silva Chaves pela sabedoria e empenho com o correto funcionamento dos programas essenciais a concretização deste trabalho.
- Ao MSc Anderson Kenji Okazaki pelo auxílio nas medições de AFM no Instituto Nacional de Pesquisa Espacial.
- A MSc Paula Braga pela amizade, conversas, esclarecimentos físicos e pela enorme colaboração com minha formação acadêmica.
- Ao MSc Matheus Silva pelos conselhos, companheirismo e incentivo aos meus estudos.
- Ao MSc Luis Bolaños, MSc Fernando Pena, MSc Karine Bolaños e ao Mestrando Daniel Cruz pelos diálogos, ensinamentos e apoio ao meu projeto.
- Ao pessoal do grupo pelo coleguismo, críticas e acompanhamento do meu projeto.
- A minha mãe Léa, minha irmã Camilla e meu avô Luiz (*in memoriam*) pelo amor, parceria, por sempre torceram pelo meu sucesso e aturarem minhas manias.
- A minha família e amigos por acreditarem em mim e contribuir para que eu sempre corra atrás do meu melhor.
- As minhas tias-avós Therezinha e Regina Célia pelas rezas e se preocuparem comigo desde as 4:30 am, kkk.

- A CAPES pela bolsa de estudos concedida para realização do projeto de mestrado, mesmo que o governo imponha suas burocracias nas compras de materiais básicos ao desenvolvimento da ciência no Brasil, além da completa falta de incentivo a educação do nosso país que, através disso, contribuíram com minha vontade de querer construir e buscar um país cada vez melhor e digno do nosso potencial.
- Aos responsáveis pelas “quedas de energia elétrica” que me ajudaram a trabalhar com minha paciência, com meu desânimo nas desculpas esfarrapadas dos governantes para este problema e colaborarem a desenvolver em mim uma perturbação por querer buscar os “*trens*” corretos da vida.
- E claro, a Deus por mostrar para mim que tudo acontece no seu tempo, que apenas devemos confiar nele e que precisamos continuar lutando, pois um dia nossa hora vai chegar. “*Pavora*” não!

Resumo

Nessa dissertação investigou-se o efeito do gás atmosférico aquecido sobre as propriedades elétricas de filmes finos de semicondutores baseados no composto $Zn_{1-x}Cd_xO$ do tipo n , variando “ x ” entre 0,0 e 1,0. As amostras foram crescidas em substrato de vidro ou de silício, através da técnica de Spray Pirólise (SP), ocorrendo tratamento térmico em atmosfera de oxigênio ou de nitrogênio em alguns filmes. Estes procedimentos foram realizados no Laboratório de pesquisa do Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMa) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). Através da Microscopia de Força Atômica (AFM) obtiveram-se imagens da superfície das amostras com área de varredura de $3 \times 3 \mu m^2$ e $5 \times 5 \mu m^2$, e avaliadas as rugosidades dos filmes. Realizaram-se medições elétricas nas amostras mencionadas, variando-se a temperatura de 25 °C a 100 °C, na quais se observou, no gráfico da condutividade elétrica em função do tempo, uma inversão do comportamento da condutividade quando a concentração de cádmio atinge um dado valor crítico. Para as amostras com $x \leq 0,55$ a condutividade elétrica aumenta quando exposta a gás atmosférico aquecido. Isto ocorre devido à imigração do Zn intersticial para a superfície e subsequente reação com o $\frac{1}{2}O_2$ adsorvido com conseqüente redução da camada de depleção. Por outro lado, é observada uma diminuição da condutividade elétrica para os filmes com $x > 0,55$. Foi suposto que este efeito se deve à captura de elétrons de condução por átomos de oxigênio adsorvidos ou que ocupem vacâncias de oxigênio na região do contorno de grão. A amostra que apresentou o melhor resultado para um protótipo de um sensor de gases foi a $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de silício, sem sofrer tratamento térmico, pois este material mostrou boa reprodutibilidade, boa relação sinal-ruído e a possibilidade de aplicar uma tensão baixa.

Palavras-Chave: $Zn_{1-x}Cd_xO$, Spray Pirólise, Substrato de silício, Tratamento térmico, Gás atmosférico aquecido, Condutividade elétrica, Sensor de gás

Abstract

In this dissertation, we investigated the effect of the heated atmospheric gas on *n*-type semiconductor thin films based on the $Zn_{1-x}Cd_xO$ compound, varying "x" between 0.0 and 1.0. The samples were grown on glass or silicon substrates, using the Spray Pyrolysis (SP) technique, with thermal treatment under oxygen or nitrogen atmosphere in some films. These procedures were carried out at the Research Laboratory of the Optoelectronics and Magneto-Optics Group (GOMa) of the Federal University of São Carlos (UFSCar). By means of the Atomic Force Microscopy (AFM), images of the samples surface were obtained with a scan area of $3 \times 3 \mu m^2$ and $5 \times 5 \mu m^2$, and the roughness of the films was evaluated. Electrical measurements were carried out on the mentioned samples, varying the temperature from 25 °C to 100 °C, in which an inversion of conductivity as a function of time was observed when the concentration of cadmium reaches critical value. For samples with $x \leq 0.55$ the electrical conductivity increases when sample is exposed to heated atmospheric gas, this occurs due to the immigration of the interstitial Zn to the surface and subsequent reaction with the $\frac{1}{2}O_2$ adsorbed with consequent reduction of the depletion layer. On the other hand, it decreases for films with $x > 0.55$. It was assumed that this effect is due to the capture of conduction electrons by oxygen atoms adsorbed or occupying oxygen vacancies in the region of the grain boundary. The sample that presented the best result for a prototype of a gas sensor was the $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, grown on silicon substrate, with no heat treatment, since this material showed good reproducibility, good signal-to-noise ratio and the possibility of applying a low voltage.

Keywords: $Zn_{1-x}Cd_xO$, Spray Pyrolysis, Silicon Substrate, Heat Treatment, Atmospheric Gas Heated, Electrical Conductivity, Gas Sensor

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Diferentes cristalizações da estrutura hexagonal do ZnO: (a) <i>Zinblend</i> e. Fonte: [33]. (b) <i>Rock-salt</i> . Fonte: [34]. (c) <i>Wurtzite</i> . Fonte: GOMa, UFSCar	8
Figura 2.2 – (a) Estrutura cristalina cubica de face centrada do CdO. Fonte: GOMa, UFSCar. (b) Detalhamento da estrutura cristalina cubica de face centrada. Fonte: GERDAU	9
Figura 2.3 – (a) Triângulo do fogo: componentes para acontecer um fogo. Fonte: Maioli, 2013 (b) Radiância espectral de um corpo negro em função da frequência da radiação, mostrada para as temperaturas de 1000 K, 1500 K e 2000 K. Fonte: [46]	13
Figura 2.4 - (a) Pirocumulus produzido por uma queimada em área florestal em Rondônia. Fonte: M. O. Andreae (b) Proporção da fumaça do "Thomas Fire", um dos maiores incêndios do estado da Califórnia (EUA). Fonte: Greg Vitalich	15
Figura 2.5 - (a) A curva do Fogo: fases do comportamento do incêndio com o passar do tempo. Fonte: Estudo ABINEE/Kidde. (b) Curva do Fogo x Detecção e Alarme de incêndios: concentração da fumaça proveniente de um incêndio ao longo do tempo e meios para detecta-las. Fonte: Estudo ABINEE/Kidde	16
Figura 3.1 - (a) Substrato de vidro (lamínulas para microscopia). (b) Representação bidimensional da sílica, principal matéria prima para o vidro. Fonte: <i>NDT Resource Center</i>	21
Figura 3.2 - (a) Substrato de silício. (b) Estrutura cristalina do Si. Fonte: GOMa, UFSCar	22
Figura 3.3 - Equipamentos e materiais para o crescimento dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ pela técnica de Spray Pirólise.....	25
Figura 3.4 – Etapas do processo da SP durante o crescimento dos filmes: (a) Sistema <i>off</i> . (b) Sistema <i>on</i>	26
Figura 3.5 – Amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ crescida no substrato de vidro	27
Figura 3.6 – (a) Sistema para o tratamento térmico dos filmes de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$. (b) Parte frontal do forno para inserção do gás de interesse	28
Figura 3.7 – Dados de Difração de raios-X para os filmes finos $Zn_{1-x}Cd_xO$. [17]	30
Figura 3.8 – Imagens de MEV de filmes de (A) ZnO; (B) $Zn_{0,75}Cd_{0,25}O$; (C) $Zn_{0,50}Cd_{0,50}O$; (D) $Zn_{0,25}Cd_{0,75}O$ e (E) CdO. Fonte: Adaptado, [67]	32
Figura 3.9 – (a) Equipamento de AFM da <i>Veeco Metrology System</i> (b) Programa SPIP utilizado durante as análises de AFM.....	34
Figura 3.10 – (a) Preparação da amostra de ZnO, crescida no substrato de vidro, para as medições elétricas. (b) Porta amostra e o filme de $Zn_{1-x}Cd_xO$ soldado nele	35

Figura 3.11 – Sistema utilizado para alimentar a lâmpada.....	39
Figura 3.12 – Lâmpada com intensidade de emissão máxima na região do infravermelho.....	40
Figura 3.13 – Esquema da CMEAT utilizada para caracterização elétrica. Fonte: Adaptado [72]	40
Figura 3.14 – (a) Visão geral da CMEAT. (b) Porta amostra colocado dentro do sistema da CMEAT.....	41
Figura 4.1 - Condutividade elétrica normalizada em função do tempo para uma série de amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$, com x variando de 0,03 a 1,00, quando submetidas ao contato com ar quente em $t = 0$ com temperatura fixa de 100 °C. <i>Insert</i> : Amplitude máxima da condutividade em função da concentração de cádmio. A transição ocorre em torno de $x \sim 0.6$	44
Figura 4.2 - (a) Imagem em 3D para a amostra com $x=0,0$. (b) Imagem em 2D. Os pontos mais claros indicam regiões mais altas e as escuras, regiões mais baixas que podem indicar a presença de discordâncias.....	46
Figura 4.3 - (a) Imagem 3D para amostra $Zn_{0,50}Cd_{0,50}O$. A altura dos relevos é maior que a mostrada na figura 4.2, considerando a diferença de escala. (b) Imagem em 2D, onde é possível verificar maior presença de pontos escuros indicando que a condição observada em 4.2b evoluiu com a dopagem de Cd.....	46
Figura 4.4 - (a) Imagem 3D para amostra CdO, que mostra os relevos máximos observados para a máxima concentração de Cd. (b) Imagem em 2D, onde é possível verificar que as regiões escuras seguiram a tendência observada na figura anterior.....	46
Figura 4.5 - Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de ZnO, na temperatura fixa de 100 °C. Após aproximadamente 60 minutos, o gás atmosférico quente foi inserido no interior da câmara (seta na cor azul) e, cerca de 10 minutos depois ele é evacuado do sistema (seta na coloração laranja).....	48
Figura 4.6 - Filme de ZnO em contato com o oxigênio que é adsorvido na superfície da amostra	48
Figura 4.7 - Condutividade elétrica em função do tempo, para as temperaturas de 50 °C, 80 °C e 100 °C em (a) para $x=0$ e (b) para $x=1$. Em $t=0$, as amostras são expostas ao gás quente. Após 10 min, aproximadamente, o gás quente é removido (ver setas).....	52
Figura 4.8 – (a) Condutividade elétrica normalizada em função do tempo para os filmes de $Zn_{0,63}Cd_{0,37}O$, $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ e $Zn_{0,30}Cd_{0,70}O$, para a temperatura fixa de 100 °C, mostrando a inserção (seta em azul) e evacuação (seta na cor laranja) dos gases atmosférico do interior da câmara. (b) Amplitude máxima da condutividade elétrica em função da concentração de cádmio para uma série de amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$, com x variando de 0,03 a 1,00, quando submetidas ao contato com ar quente, para as temperaturas de 50 °C, 80 °C e 100 °C.	54
Figura 4.9 – (a) Condutividade elétrica normalizada para as duas amostras de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}$ crescidas sobre substrato de vidro e de silício em função do tempo quando expostas ao gás quente	

e posteriormente com o gás quente removido (ver seta). (b) Condutividade elétrica normalizada em função da temperatura de trabalho para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de vidro e de silício, mostrando as amplitudes máximas.....	55
Figura 4.10 – (a) Imagem em 3D para amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de vidro. (b) Imagem em 2D. Os pontos mais claros indicam regiões mais altas e as escuras, regiões mais baixas que podem indicar a presença de discordâncias.....	56
Figura 4.11 – (a) Imagem em 3D para amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de silício. (b) Imagem em 2D, onde é possível verificar maior presença de pontos claros indicando regiões mais altas que a condição observada em 4.9b	57
Figura 4.12 – Condutividade elétrica normalizada em função do tempo para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, para as temperaturas fixas de 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C. Em t=0, as amostras são expostas ao gás quente. Após 10 minutos, aproximadamente, o gás quente é removido (ver seta).	58
Figura 4.13 – Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, para a temperatura fixa de 100 °C. Para comparação foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de O_2 e N_2 e sem tratamento térmico. Todas elas foram expostas ao gás quente em t=0. Após 10 minutos, aproximadamente, o gás quente é removido (ver seta).	59
Figura 4.14 – (a) Ajuste, em escala logarítmica, da energia de ativação com relação a $(1/k_B T)$ para a amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$. Curvas de decaimento de condutividade em (b) $T \sim 50$ °C e (c) $T \sim 100$ °C, onde é possível observar maior amplitude do sinal em comparação com a Figura B.	60
Figura 4.15 – (a) Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ para a temperatura fixa de 100 °C. Em t=0, a amostra é exposta ao gás quente. Após 1 hora, aproximadamente, o gás é removido (seta na coloração laranja). Após cerca de 1 hora realiza novamente a inserção do gás atmosférico quente (seta na coloração azul) no interior da câmara. (b) Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ para a temperatura fixa de 100 °C. Em t=0, a amostra é exposta ao gás quente. Após 10 minutos, aproximadamente, o gás é removido (seta na coloração laranja). Após cerca de 10 minutos, realiza novamente a inserção do gás atmosférico quente (seta na coloração azul) no interior da câmara, repetindo este processo por 8 vezes.	62

Lista de Tabelas

Tabela 1 - Propriedades gerais do zinco.....	4
Tabela 2 - Propriedades gerais do cádmio.....	5
Tabela 3 - Propriedades gerais do oxigênio.....	5
Tabela 4 - Propriedades gerais do nitrogênio.....	5
Tabela 5 - Propriedades gerais do silício.....	6
Tabela 6 - Dados sobre o substrato de vidro. Fonte: <i>Precision Glass Line</i>	22
Tabela 7 - Dados referentes ao substrato de silício. Fonte: <i>University Wafer</i>	22
Tabela 8 - Parâmetros de deposição para obter, via SP, os filmes finos de $Zn_{1-x}Cd_xO$	25
Tabela 9 - Valores das tensões aplicadas nas amostras.....	44
Tabela 10 - Dados de AFM das amostras principais.....	46
Tabela 11 - Dados de AFM para a amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ em diferentes substratos.....	57

Sumário

1	INTRODUÇÃO	1
1.1	RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA	1
1.2	OBJETIVOS	2
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS	4
2.1.1	Zinco	4
2.1.2	Cádmio	4
2.1.3	Oxigênio	5
2.1.4	Nitrogênio	5
2.1.5	Silício	6
2.2	PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES	6
2.2.1	Óxido de Zinco	7
2.2.2	Óxido de Cádmio	9
2.3	PROPRIEDADES GERAIS DO $Zn_{1-x}Cd_xO$	10
2.3.1	Defeitos na estrutura cristalina	10
2.3.1.1	Defeito tipo Schottky	11
2.3.2	Microscopia de força atômica	11
2.4	PROPRIEDADES GERAIS DO FOGO	12
2.5	SENSOR DE GÁS	15
2.5.1	Sensor semiconductor de um detector de gás	17
2.6	TRATAMENTO TÉRMICO	18
3	MATERIAIS E MÉTODOS	20
3.1	UFSCar - GOMa	20
3.1.1	Limpeza dos substratos	20
3.1.1.1	Substrato de vidro	20
3.1.1.2	Substrato de silício	22
3.1.2	Preparação das soluções	23
3.1.3	Crescimento das amostras	24
3.1.4	Zinco intersticial	27
3.1.5	Tratamento térmico no material	28

3.2	TÉCNICAS DE IMAGENS PARA CARACTERIZAR MORFOLOGICAMENTE OS FILMES DE $Zn_{1-x}Cd_xO$	29
3.2.1	Difração de raios-X	29
3.2.2	Microscopia eletrônica de varredura	31
3.2.3	Microscopia de força atômica	33
3.3	INPE - LAS	34
3.4	UNIFEI - LCEO	35
3.4.1	Métodos de preparação das amostras	35
3.4.2	Sistema de medição elétrica	36
3.4.2.1	Software LabVIEW	36
3.4.2.2	Bomba de vácuo	36
3.4.2.3	Keithley 237	37
3.4.2.4	Sistema de controle de temperatura	37
3.4.2.4.1	Termopar e multímetro	37
3.4.2.4.2	Controlador com ações PID	37
3.4.2.4.3	Sistema de alimentação da lâmpada	38
3.4.2.4.4	Lâmpada	39
3.4.2.5	Câmara de Medições Elétricas a Altas Temperaturas	40
3.4.3	Medição elétrica do material	41
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	43
4.1	CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO, TIPO DE SUBSTRATO E TIPO DE TRATAMENTO TÉRMICO	43
5	CONCLUSÃO	64
6	TRABALHOS FUTUROS	66
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	67

1 INTRODUÇÃO

O estudo apresentado nesta dissertação tem como propósito buscar o entendimento das propriedades elétricas dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ quando submetidos a diferentes tipos de gases em diferentes temperaturas. A partir desta compreensão, é possível estabelecer os parâmetros necessários que permitam a confecção de um sensor de gás. Mais especificamente, busca-se a detecção que gases provenientes de combustão ocasionada em queimadas, permitindo que este tipo de evento seja monitorado e suprimido. Para tanto, apresentamos neste capítulo a justificativa para o desenvolvimento deste trabalho juntamente com a relevância do tema nos dias atuais.

1.1 RELEVÂNCIA E JUSTIFICATIVA

A maior conquista do ser humano ocorrida durante o período da pré-história foi o domínio do fogo. Desde então, a espécie humana aprendeu a utilizá-lo em seu benefício para ter o melhor proveito desse recurso. Por outro lado, os incêndios começaram a se tornar uma ameaça para as comunidades já desde aquela época, colocando em risco estruturas físicas e o meio ambiente. A importância do auxílio dos sensores de gases no combate aos incêndios se deve à rápida resposta aos gases que são liberados e às variações de temperatura. O problema de incêndios propositais ou não propositais tem sido uma constante ao longo da história da humanidade:

- (a) Mundo: (a1) Grande Incêndio de Roma (64 D.C.) – afetando 10 das 14 zonas da antiga cidade de Roma [1];
 - (a2) Grande Incêndio de Londres (1666) – destruiu 80% da área central [2];
 - (a3) Incêndio de Pedrógão Grande, Portugal (2017) – consumiu mais de 50.000 hectares de floresta [3].

- (b) Brasil: (b1) Incêndio do Gran Circus Norte Americano (1961) – morreram mais de 500 pessoas [4];

- (b2) Grande Incêndio de Roraima (1998) – 33.000 km² foram atingidos [5];
- (b3) Incêndio da Boate Kiss (2013) – mais de 240 jovens mortos [6];
- (b4) Incêndio do Museu Nacional do Rio de Janeiro (2018) – destruiu grande parte dos 20 milhões de itens do acervo [7].

Esta breve exposição de acontecimentos onde ocorreram eventos de incêndios ao longo da nossa história até os tempos atuais é um indicador de que é necessário que se desenvolvam ferramentas de detecção e prevenção de eventos deste tipo.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem por objetivo principal determinar os parâmetros físicos necessários ao desenvolvimento de sensores de gases em alta temperatura baseados em semicondutores de *gap* largo para auxiliar no combate a incêndios. Espera-se que estes materiais possam operar em uma ampla faixa de temperatura, umidade e sensibilidade a diversos gases. Também tem-se como objetivo obter um modelo físico que descreva apropriadamente as propriedades elétricas de dispositivos baseados nas ligas de $Zn_{1-x}Cd_xO$.

A investigação detalhada de uma série de amostras deverá fornecer também o mecanismo físico responsável pela modificação da condutividade elétrica da liga $Zn_{1-x}Cd_xO$ quando esta é submetida à presença do gás atmosférico, à variação da temperatura e ao tratamento térmico em atmosferas específicas. A partir da descrição geral do mecanismo físico, espera-se ser possível relacionar o comportamento da condutividade elétrica e os defeitos estruturais presentes na liga.

No capítulo 2, foram feitas revisões bibliográficas das propriedades gerais de alguns elementos químicos, de suas ligas e do defeito tipo Schottky. Além de revisar sobre Microscopia de Força Atômica (AFM), das propriedades do fogo, de sensor de gás e sobre tratamento térmico.

O capítulo 3 apresenta a técnica de crescimento dos filmes, as técnicas de caracterização morfológicas das amostras e esclarecimento dos processos acerca das medições elétricas realizadas.

O capítulo 4 exhibe detalhadamente os resultados obtidos em relação a todas as concentrações de cádmio em função da temperatura, da inserção e evacuação dos gases atmosféricos no interior da câmara, sobre os tratamentos térmicos realizados e nos diferentes substratos.

No último capítulo (5), esclareceram-se os melhores resultados obtidos a respeito do substrato e do tratamento térmico utilizado e, sobre a rugosidade dos filmes. Justifica-se a inversão no comportamento da condutividade elétrica quando a amostra é submetida à inserção do gás atmosférico, indicando qual sensor de $Zn_{1-x}Cd_xO$ possui potencial para atender ao propósito desta dissertação: desenvolver um sensor de gases para auxiliar no combate a incêndios.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentada a referência bibliográfica que deverá dar suporte teórico para a análise dos dados que serão apresentados no capítulo 4.

2.1 PROPRIEDADES DOS ELEMENTOS QUÍMICOS

2.1.1 Zinco

O zinco, de símbolo químico Zn, situa-se no grupo 12 (2B) da Classificação da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, um grupo dos metais de transição, sendo um metal branco-azulado e estado de oxidação igual a “+2”. Na Tabela 1, observamos algumas propriedades gerais do zinco.

Tabela 1 - Propriedades gerais do zinco

Número atômico	30
Configuração eletrônica [8]	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$
Massa atômica (u)	$65,38 \pm 0,02$
Eletronegatividade	1,65
Raio atômico (pm)	134
Raio iônico (nm)	0,074
Estrutura cristalina	Hexagonal

2.1.2 Cádmi

O cádmio (Cd) é um metal de transição do grupo 12 (2B) da Classificação da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, sendo um metal branco azulado. É menos reativo do que o zinco (não reage com o oxigênio do ar, mas forma o óxido quando aquecido [9]) e seu estado de oxidação é “+2”. Na Tabela 2, observamos algumas propriedades gerais do cádmio.

Tabela 2 - Propriedades gerais do cádmio

Número atômico	48
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10}$
Massa atômica (u.m.a.)	$112,411 \pm 0,008$
Eletronegatividade	1,69
Raio atômico (pm)	151
Raio iônico (nm)	0,095
Estrutura cristalina	Cúbica de Face Centrada (CFC).

2.1.3 Oxigênio

O oxigênio (O) é um não metal do grupo 16 (6A) da Classificação da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, sendo apto a interagir fortemente com o cátion hospedeiro. O íon oxigênio é duplamente carregado (tem estado de oxidação igual a “-2” em quase todos os compostos conhecidos do oxigênio [10]). Na Tabela 3, observamos algumas propriedades gerais do oxigênio.

Tabela 3 - Propriedades gerais do oxigênio

Número atômico	8
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^4$
Massa atômica (u.m.a.)	$15,9994 \pm 0,0003$
Eletronegatividade	3,44
Raio atômico (pm)	60
Raio iônico (nm) [11].	0,140

2.1.4 Nitrogênio

O nitrogênio, de símbolo químico N, pertence ao grupo 15 (5A), sendo um não metal na Classificação da Tabela Periódica dos Elementos Químicos. Na Tabela 4, observamos algumas propriedades gerais do nitrogênio.

Tabela 4 - Propriedades gerais do nitrogênio

Número atômico	7
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^3$
Massa atômica (u.m.a.)	$14,0067 \pm 0,0002$
Eletronegatividade	3,04
Raio atômico (pm)	65
Raio iônico (nm)	0,146

2.1.5 Silício

O silício (Si) situa-se no grupo 14 (4A) da Classificação da Tabela Periódica dos Elementos Químicos, um grupo dos semimetais. Ele possui coloração cinza azulado escuro, é um material duro e pouco solúvel, inerte e resistente à ação da maioria dos ácidos [12]. Sua estrutura cristalina é CFC, semelhante à do diamante [13]. Na Tabela 5, observamos algumas propriedades gerais do silício.

Tabela 5 - Propriedades gerais do silício

Número atômico	14
Configuração eletrônica	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$
Massa atômica (u)	$28,08 \pm 0,003$
Eletronegatividade	1,90
Raio atômico (pm)	111
Raio iônico (nm)	0,04

2.2 PROPRIEDADES DOS ÓXIDOS CONDUTORES TRANSPARENTES

Os Óxidos Condutores Transparentes (TCO's, *Transparent Conducting Oxide*, em inglês), segundo Clatot *et. al.* [14], são materiais que possuem baixa resistividade elétrica ($10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$), alta transmitância ótica na região do visível (acima dos 80%), ampla largura da faixa proibida de energia (*gap* direto) [15] e concentração de portadores maior que 10^{19} cm^{-3} [16], sendo importantes componentes para sensores de gás [17].

Os diversos TCO's incluem os óxidos de estanho, índio, zinco, cádmio e suas ligas [18]. O óxido de índio dopado com estanho (ITO, do termo em inglês *Indium-Tin Oxide*) é um material semicondutor mais comumente utilizado como TCO's, de acordo com Clatot *et. al.* [14]. Porém, devido ao alto custo do índio, em consequência da escassez desse elemento químico, a demanda por encontrar alternativas a este óxido, mantendo o alto grau de transparência e baixa resistividade, vem aumentando nos últimos anos [19].

Uma boa alternativa são os óxidos de zinco dopado com cádmio, como comprovado por Suelen *et al.* Por meio das medições elétricas, constatou-se que a banda proibida de energia (*forbidden energy band gap*) diminuiu com o aumento da concentração de cádmio [17]; logo, os filmes finos de $Zn_{1-x}Cd_xO$ acabam adquirindo um comportamento metálico, semelhantes aos TCO's.

2.2.1 Óxido de Zinco

De acordo com Tsay, *et al.*[20], pelo fato de o óxido de zinco (ZnO) ser economicamente mais viável, não ser tóxico e possuir alta estabilidade química (Choppali, *et al.*, [21]), ele se torna um candidato promissor para substituir o ITO. Sabe-se que o ZnO na forma de filme fino possui características de um semicondutor do tipo *n*, devido à sua natureza não estequiométrica que gera átomos de zinco em excesso, que se comportam como doadores de elétrons [22]. O ZnO é afetado pela camada de depleção da superfície e, quando em presença do ar, as moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do ZnO transformam-se de adsorção física para quimissorção por ionização de oxigênio, resultando na formação dessa camada [23].

O óxido de zinco apresenta alta energia excitônica (60 meV [24]) à temperatura ambiente, que é muito maior do que os outros materiais semicondutores, além de possuir um *gap* direto de 3,37 eV em temperatura ambiente [25], expressando propriedades ópticas e elétricas de semicondutores do tipo II-IV. Em decorrência das suas propriedades, o ZnO possui alto interesse industrial, servindo como material para fabricação de transistores de filmes finos, células solares, sensores de gás e fotodetectores [26 a 29].

Segundo Dixit *et al.*[30], o ZnO pode se cristalizar em três estruturas cristalinas diferentes: (a) *zinblende*, (b) *rock-salt* e (c) *wurtzite*, conforme a Figura 2.1. A primeira estrutura é semelhante à do diamante, exceto por possuir dois átomos diferentes [31]. Na estrutura *rock-salt*, cada Zn (ou O) possui seis vizinhos próximos na estrutura [32]. O ZnO cristaliza-se de acordo com uma estrutura hexagonal compacta do tipo *wurtzita*, onde cada ânion é cercado por quatro cátions nos cantos de um tetraedro e vice-versa [26].

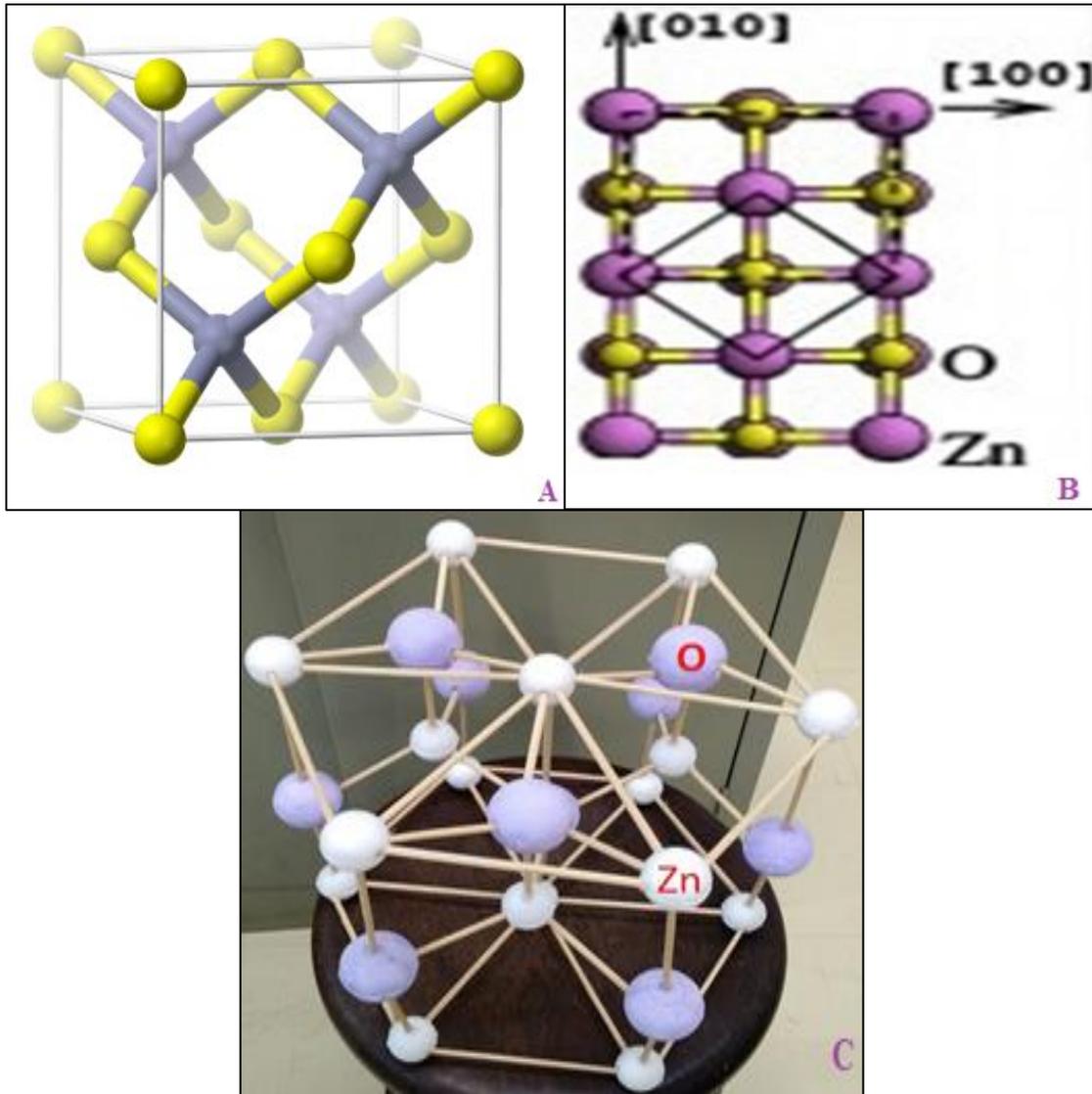


Figura 2.1 – Diferentes cristalizações da estrutura hexagonal do ZnO: (a) *Zincblende*. Fonte: [33]. (b) *Rock-salt*. Fonte: [34]. (c) *Wurtzite*. Fonte: GOMa, UFSCar

Segundo Özgür [adaptado, 26], a estrutura hexagonal tipo *wurtzita* do ZnO é formada por dois tipos de sítios cristalográficos: tetraédrico e octaédrico. O primeiro é mais estável; portanto, acaba sendo preenchido pelos átomos de zinco e oxigênio. Já no segundo, o sítio octaédrico permanece vazio; logo, existe certa disponibilidade de sítios para hospedar os átomos de zinco intersticial e também dopantes na rede cristalina que podem gerar defeitos [9], utilizando, basicamente, elementos das famílias III e IV da tabela periódica e alguns metais como cobalto (Co), magnésio (Mg) e cádmio (Cd). Esses defeitos influenciam nas propriedades elétricas e ópticas do ZnO, como em qualquer outro semiconductor. Quando esses defeitos são ionizados, os elétrons são excitados de um nível doador para a banda de condução (BC), fornecendo o caráter do tipo-*n* [35].

2.2.2 Óxido de Cádmi

O óxido de cádmio (CdO) é um semicondutor do tipo *n*. Ele apresenta estrutura cristalina CFC (Figura 2.2) e *gap* direto de 2,30 eV à temperatura ambiente [36]. O CdO é insolúvel em água e é encontrado na atmosfera na forma de pequenas partículas, sendo inodoro, um cristal vermelho ou marrom. É usado em ligas metálicas e baterias, como catalisador, e na fabricação de vidros [37]. Os filmes de CdO apresentam boa condutividade elétrica, quando comparados com o ZnO, e transparência à região da luz visível, sendo utilizados em fototransistores e células fotovoltaicas [38 e 39].

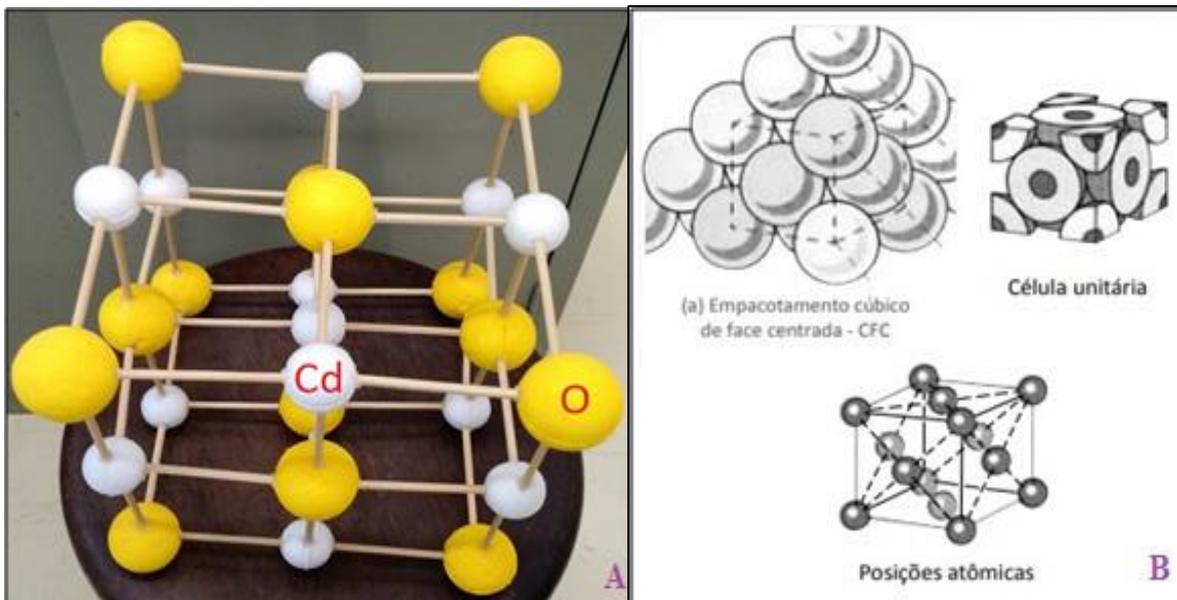


Figura 2.2 – (a) Estrutura cristalina cubica de face centrada do CdO. Fonte: GOMa, UFSCar. (b) Detalhamento da estrutura cristalina cubica de face centrada. Fonte: GERDAU

Como mencionado, a estrutura hexagonal do tipo *wurtzita* do ZnO é relativamente aberta, o que torna possível incorporar átomos de cádmio na sua estrutura para formar os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$. De acordo com Castro *et. al.* [17], as medições de difração de raios-X relatam que os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ são policristalinos com estrutura hexagonal *wurtzita* para $x = 0;0$ e cúbica de face centrada para $x = 1;0$, além das medições de transmitância que mostraram que o *gap* diminui quando a concentração de cádmio é aumentada.

2.3 PROPRIEDADES GERAIS DO $Zn_{1-x}Cd_xO$

Resultados preliminares mostram que filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ possuem condutividade elétrica dependente da temperatura e da atmosfera no entorno do mesmo. Devido ao fato do raio iônico do cádmio (0,095 nm) ser maior do que o do zinco (0,074 nm) e de suas ligas, ZnO e CdO, possuírem estruturas cristalinas diferentes, a incorporação do Cd na estrutura cristalina do ZnO pode ocasionar defeitos, comprometendo as propriedades elétricas e ópticas dos filmes, modificando a qualidade cristalina do material [9, adaptado].

Foram realizadas medições de condutividade elétrica em função da temperatura da amostra (desde 25 °C até 100 °C) e em função do efeito do gás atmosférico a que os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com diferentes valores de x foram submetidas durante as medições. As amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ são sensíveis ao aumento da temperatura e à inserção de gás atmosférico, de acordo com os resultados preliminares realizados pelo grupo proponente desta dissertação, o que é desejável do ponto de vista do desenvolvimento de um sensor de gases para auxiliar no combate a incêndios, sendo que os parâmetros encontrados poderão ser utilizados para o desenvolvimento de novos sensores que operem em uma ampla faixa de temperaturas.

2.3.1 Defeitos na estrutura cristalina

Defeito cristalino é uma imperfeição ou um "erro" no arranjo periódico regular dos átomos em um cristal [40], comprometendo as suas propriedades físicas e mecânicas, o que modifica algumas propriedades importantes: a plasticidade (a frio) das ligas; a condutividade eletrônica dos semicondutores e a velocidade de migração dos átomos nas ligas. Todo material dopado está sujeito a ter defeitos, pois [41] dependem da estrutura cristalina, da composição e ligações químicas, da impureza, da temperatura de trabalho, etc.

Os defeitos são classificados como [40]: Pontuais (irregularidades dos átomos, podendo ser lacunas ou átomos intersticiais); em linha (irregularidades que se estendem através de uma

única fileira de átomos); planares (fronteira entre duas regiões com diferentes estruturas cristalinas) e volumétricos (estendem sobre o conjunto dos átomos).

Defeitos podem também ser formados por processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do reticulado cristalino, e são, portanto, denominados defeitos pontuais. A presença de defeitos pontuais na estrutura cristalina do óxido de zinco caracteriza-se como um semicondutor do tipo n com excesso de metal, ou seja, um composto não estequiométrico com excesso de cátions por causa da reação de equilíbrio do óxido com a atmosfera de oxigênio [41].

2.3.1.1 Defeito tipo Schottky

Em consequência de diversos mecanismos é possível ocorrer à formação de defeitos pontuais em óxidos, como é a situação dos defeitos formados em decorrência da agitação térmica. Esse é o caso do defeito Schottky, segundo Mucci Daniel [41]. Esse defeito compõe-se de um par formado por uma lacuna catiônica e uma lacuna aniônica que aparecem em virtude das migrações dos íons do interior do cristal para a sua superfície externa, gerando uma vacância.

2.3.2 Microscopia de força atômica

A microscopia de força atômica (AFM em inglês para *Atomic Force Microscopy*) permite verificar a rugosidade dos filmes com maior precisão e a visualização de defeitos que podem influenciar no comportamento da condutividade elétrica, pois fornece imagens da superfície em escalas nanométricas e em três dimensões (3D).

Zhiyong Fan [42] utilizou uma sonda de AFM condutiva em nanofios de ZnO para caracterizar as propriedades elétricas e fotocondutivas do material. Em outro trabalho [26], ÖZGÜR estudou a correlação entre a topografia da superfície e a condutividade térmica de materiais e dispositivos de ZnO.

2.4 PROPRIEDADES GERAIS DO FOGO

Fogo é a rápida oxidação de um material combustível liberando calor, luz e produtos de combustão [43]. A quantidade de energia, sob a forma de calor, que um combustível pode fornecer quando queimado completamente é chamado de poder calorífico [44], dado pela Equação 2.1.

$$E = \frac{Q}{m} \quad (2.1)$$

onde:

E	energia ($\frac{kcal}{kg}$)
Q	quantidade de calor (kcal)
m	massa (kg)

Onde houver a combinação de combustível, oxigênio e uma fonte de calor (Figura 2.3a), haverá a propagação do fogo. A cor predominante (correspondente à intensidade máxima) das chamas de um fogo é determinada pela frequência da onda emitida [45] que, de acordo com a Lei de Deslocamento de Wien (Figura 2.3b), ela é diretamente proporcional à temperatura, segundo a Equação 2.2 [46].

$$\nu_{m\acute{a}x} \propto T \quad (2.2)$$

onde:

$\nu_{m\acute{a}x}$	frequência (Hz) na qual a radiância espectral tem seu valor máximo para uma dada temperatura
T	temperatura (K)

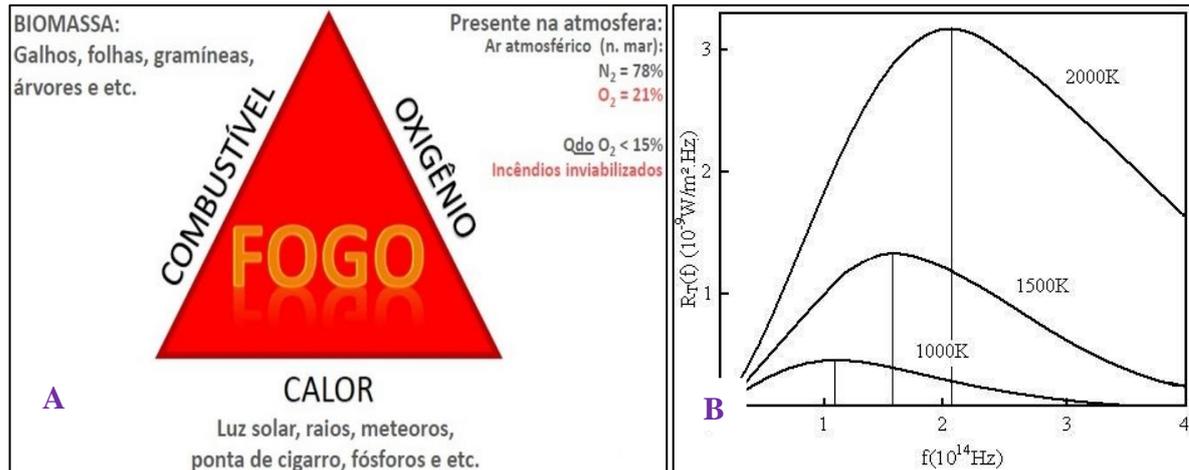


Figura 2.3 – (a) Triângulo do fogo: componentes para acontecer um fogo. Fonte: Maioli, 2013 (b) Radiância espectral de um corpo negro em função da frequência da radiação, mostrada para as temperaturas de 1000 K, 1500 K e 2000 K. Fonte: [46]

E segundo a Lei de Stefan-Boltzmann (Equação 2.3) a intensidade de radiação emitida pelas chamas do fogo está relacionada com temperatura.

$$I = \sigma T^4 \quad (2.3)$$

onde:

- I intensidade de radiação ($\frac{W}{m^2}$)
- σ constante de Stefan-Boltzmann [$5,67051(19) \times 10^{-8} \frac{W}{m^2 \cdot K^4}$]
- T temperatura Absoluta (K)

Desta feita a cor da chama dá uma indicação das substâncias envolvidas na combustão, pois quanto maior é o poder calorífico do material em combustão mais alta a temperatura atingida e maior a energia irradiada.

Na agricultura costuma-se realizar queimadas controladas, entretanto se não forem tomados os cuidados necessários, existe o risco do fogo se propagar desordenadamente e causar danos físicos indesejados. Para isso, se eliminar um dos três fatores citados na Figura 2.3a, extingue-se o incêndio, ou até mesmo pode-se evitá-lo.

A proporção que um incêndio pode atingir gera constantes debates na comunidade científica e ambientalista acerca da necessidade de avaliar seus reais impactos nas formações florestais, da consequência da inalação de fumaça na saúde humana e das condições estruturais das

infraestruturas atingidas pelas chamas do fogo. As implicações ecológicas de um incêndio vão além dos danos diretos causados pelo fogo.

Entre as suas consequências indiretas, estão às mudanças na paisagem florestal, perdas de biodiversidade, alterações no ciclo da água e altas emissões de gases que afetam o clima global. Já para a saúde humana, podem-se contabilizar inúmeros problemas respiratórios. Segundo Ribeiro *et. al* [47], o efeito pode ir de intoxicação até a morte por asfixia pela redução da concentração de oxigênio em níveis críticos e pela elevação no nível de monóxido de carbono, que compete com o oxigênio na sua ligação com a hemoglobina.

Um estudo de Radojevic & Hassan [48], em Brunei Darussalam, nas ilhas Bornéu, demonstrou alguns dos efeitos que as queimadas de florestas desencadearam na região: drásticas reduções da visibilidade, fechamento de aeroportos e escolas, aumento de acidentes de trânsito, destruição da biota pelo fogo, aumento na incidência de doenças, diminuição da produtividade, restrição das atividades de lazer e de trabalho e efeitos psicológicos.

Ribeiro *et. al.* [47] destacam que outro efeito significativo em termos climáticos é que as partículas em suspensão acabam por interferir no processo de formação de núcleos de condensação, alterando os mecanismos de formação de nuvens e o albedo, consequentemente alterando os processos radiativos e os ciclos hidrológicos nas regiões tropicais.

Como consequência de uma queimada, a destruição da cobertura vegetal de uma região [49] é responsável por perturbar as espécies que são dependentes da estrutura da vegetação, seja por sua condição de refúgio, por seu comportamento e atitudes associadas à mobilidade entre a mesma ou à obtenção de alimento. Outro aspecto relevante é que as queimadas não são homogêneas, assim como seus efeitos para a saúde. Diferentes tipos de biomassa apresentam emissões bastante variadas em termos de gases e de material particulado. Diferentes fases ou estágios das queimadas também apresentam essas variações [47].

Os incêndios podem variar em intensidade, duração, forma e extensão, (SMITH [50]), como podemos observar na Figura 2.4, sendo que suas características são distintas de acordo com a natureza do material combustível, propriedades do local e do solo. Os prejuízos decorrentes de sua incidência podem ser incalculáveis dos pontos de vista científico, conservacionista e financeiro (KOPROSKI *et. al.*, [51]), o que torna imprescindível o estudo detalhado deste

fenômeno juntamente das propriedades físicas de um material ($Zn_{1-x}Cd_xO$, *e.g.*) que sirva para um sensor de gases na detecção dessas variáveis ambientais.



Figura 2.4 - (a) Pirocumulus produzido por uma queimada em área florestal em Rondônia. Fonte: M. O. Andreae (b) Proporção da fumaça do "Thomas Fire", um dos maiores incêndios do estado da Califórnia (EUA). Fonte: Greg Vitalich

2.5 SENSOR DE GÁS

A partir do final da segunda metade do século XX, em decorrência do avanço tecnológico, intensificou-se o monitoramento feito na Terra utilizando sensores. Esses equipamentos vistoriam muitas áreas da superfície do planeta ou que nele está mudando. Junto a isso, os sensores considerados “terrestres” – por exemplo: de gás, de fumaça, de presença, entre outros - permitiram uma identificação de algo mais próximo ao evento de interesse. Isso tem sido feito com o evidente objetivo de conseguir obter dados regulares que proporcionem o monitoramento do meio ambiente numa escala global e pontual (local alvo dos sensores “terrestres”).

Os gases fazem parte dos ambientes como participantes de reações, catalisadores ou produtos finais. Outras vezes são resíduos ou subprodutos indesejáveis. No entanto, escapes ocasionais de gás ocorrem e criam um perigo para plantações, florestas, animais e pessoas que vivem e trabalham nas proximidades. Assim, incidentes e acidentes em todo o mundo, envolvendo

asfixia, intoxicação, explosões e perdas de vidas podem ocorrer pela exposição aos diversos gases tóxicos ou inflamáveis. A Figura 2.5a ajuda a entender a afirmação.

Para reduzir os riscos à saúde humana, da fauna e da flora e para as construções civis, a utilização de dispositivos de alerta precoce, particularmente como os detectores de gás (Figura 2.5b) é de suma importância para auxiliar na tomada de decisão, tendo assim um papel importante na segurança e prevenção dos acidentes causados pelo vazamento de um gás.



Figura 2.5 - (a) A curva do Fogo: fases do comportamento do incêndio com o passar do tempo. Fonte: Estudo ABINEE/Kidde. (b) Curva do Fogo x Detecção e Alarme de incêndios: concentração da fumaça proveniente de um incêndio ao longo do tempo e meios para detectá-las. Fonte: Estudo ABINEE/Kidde

O interesse em sistema de detecção e alarme de incêndio vai desde uma detecção precoce do incêndio, auxiliando numa rápida ação da brigada de incêndio e consequente evacuação do local, até detectar e alertar “onde está o fogo”, podendo assim minimizar os danos causados pelo mesmo, chegando até em salvar vidas. Para tanto, faz-se necessário escolher corretamente o sistema de detecção e alarme, sabendo como será a ventilação e as condições ambientais do local, qual a real necessidade do usuário, bem como seguir as normas técnicas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), dos bombeiros, dentre outros.

Em particular, faz-se necessário que o sensor de gases específicos provenientes das queimadas, além de detectar o gás em temperatura ambiente, também o detecte em altas temperaturas. Sendo assim, um dos sensores de gases mais importantes é o baseado em $Zn_{1-x}Cd_xO$. De acordo com o trabalho de Wanli Jiao *et. al.* [23], sobre a detecção de gases, “o processo de detecção de gás é composto tanto de adsorção quanto de dessorção do gás afim de ser detectado, pois a reação entre o gás redutor e o oxigênio adsorvido deve diminuir a resistência do sensor, pois ocorre a redução das moléculas de gás”.

E para ser considerado um bom sensor de gás, o equipamento deve ter uma rápida resposta aos gases de interesse, como o CO_2 e o CO ; ter rápida resposta à temperaturas altas, pois um incêndio ultrapassa a temperatura de $100\text{ }^\circ\text{C}$ e, ter uma boa reprodutibilidade, para que caso ocorram vários incêndios consecutivos, o sensor de gás deve atender bem a todos esses incêndios.

2.5.1 Sensor semicondutor de um detector de gás

De acordo com a *Perfect Connection (Percon)* [52], sensores confeccionados de materiais semicondutores ganharam fama no início da década de 1980, uma vez que aparentaram oferecer a possibilidade de uma detecção universal dos gases e de baixo custo. Eles funcionam em virtude da adsorção de gás na superfície de um óxido aquecido, sendo um filme fino de óxido de metal depositado sobre um substrato de silício ou de vidro.

Sensores baseados em semicondutores são simples, bastante robustos e podem ter excelentes respostas a baixas concentrações do gás de interesse. Por outro lado, necessitam de checagem e calibração com mais frequência do que outros tipos de sensores, porque o elemento (detector de gás) do sensor semicondutor, quando ligado, possui um aquecedor (*heater*) responsável por ajudar a evaporar as impurezas que ficaram depositadas sobre a estrutura sensível ao gás.

Esse tipo de sensor pode ser extremamente sensível e rápido na detecção de um determinado gás, fazendo dele um excelente detector. De modo geral, a recuperação após a exposição ao gás é rápida, além de apresentar boa repetibilidade, como será observado no capítulo 4. Para o sensor a base de ZnO, as moléculas de oxigênio têm de ser adsorvidas na superfície do sensor e os íons de oxigênio gerados capturam elétrons da banda de condução (BC) de ZnO, procedendo na formação de camada de íons de oxigênio. Em outras palavras, a concentração de íons de oxigênio influencia seriamente o caráter de detecção [23]. A energia de ativação, o número de O₂ adsorvido, o número de sítios ativos e a razão molar de gás reagente para o O₂ adsorvido influenciam a transferência de elétrons e a detecção de gás [53].

2.6 TRATAMENTO TÉRMICO

Tratamento térmico é um grupo de processos utilizados para alterar as propriedades físicas e, às vezes, químicas de um material. O tratamento térmico envolve o uso de aquecimento ou resfriamento, normalmente a temperaturas extremas, para alcançar um resultado desejado, como endurecimento ou amolecimento de um material, incluindo técnicas de recozimento.

O tratamento térmico dos filmes apresentou como propósito aumentar o grau de cristalinidade e obter maior densificação, visando melhorar as propriedades elétricas e estruturais para sua aplicação. Para isso, o tratamento térmico adequado requer controle preciso da temperatura, tempo mantido a uma determinada temperatura e taxa de resfriamento.

Venkataprasad Bhat *et. al.* [54] investigou a fotoluminescência e as propriedades fotocondutoras de filmes finos de nanopartículas de ZnO em atmosfera de oxigênio a

diferentes temperaturas. Em outro trabalho [55], Madel *et. al.* analisaram a fotocondutividade persistente (PPC) em nanofios de ZnO em ambiente de oxigênio e argônio.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo, são expostos os procedimentos referentes a cada uma das etapas realizadas durante a elaboração deste trabalho. O entendimento de todos os estágios experimentais é essencial para poder compreender a resposta das amostras quando se muda uma variável de interesse.

3.1 UFSCar - GOMa

As ligas de $Zn_{1-x}Cd_xO$ examinadas neste trabalho foram crescidas no Laboratório de Pesquisa do Grupo de Optoeletrônica e Magneto-Óptica (GOMa) coordenado pelo Prof. Dr. Márcio Peron Franco de Godoy do Departamento de Física (DF) da Universidade Federal de São Carlos (UFSCar).

3.1.1 Limpeza dos substratos

Os materiais utilizados para deposição (dissolução irreversível) dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ foram feitos de vidro ou silício, sendo o primeiro um condutor transparente por passagem de tensão (ou corrente) elétrica. Vale ressaltar que todas as etapas de higienização do substrato foram realizadas em banho ultrassônico e posteriormente secas com ar comprimido.

3.1.1.1 Substrato de vidro

O vidro é uma substância sólida e amorfa, que apresenta temperatura de transição vítrea [56]. Em sua forma pura, ele é essencialmente inerte, transparente a luz visível e biologicamente

inativa [57]. Devido ao fabricante, *Precision Glass Line*, entre as lamínulas de vidro existe uma camada de óleo que é necessário removê-la para não interferir nos resultados. Para isso, as amostras foram limpas primeiramente com acetona, depois com álcool isopropílico e, por fim, com água destilada, antes de serem utilizadas para o crescimento dos filmes.

A acetona é um composto orgânico de fórmula química $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$, sendo um líquido incolor, volátil, que evapora facilmente, inflamável e solúvel em água [58]. Ela é utilizada normalmente como solvente de orgânicos [58].

Após a remoção da camada de óleo do substrato de vidro pela acetona, utilizou-se o álcool isopropílico, da marca SYNTH, para removê-la do material. Esse álcool é uma substância química incolor, transparente, solúvel em água e altamente inflamável. O álcool isopropílico possui fórmula química $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, é miscível com etanol, glicerina e solvente de acetona [59].

Para concluir a limpeza dos substratos, utiliza-se água destilada para remover o álcool isopropílico do entorno do substrato. A água destilada é obtida a partir da destilação da água considerada não pura, ou seja, ela é separada dos sais minerais, dos gases e outros produtos nela dissolvidos. Por possuir uma menor concentração de cloretos, quando se compara, por exemplo, à água potável, a água destilada se tornou muito eficiente para ser utilizada em laboratórios experimentais e em análises quantitativas, em razão de haver uma menor taxa de interrupções de outras substâncias presentes na água potável.

A Tabela 6 apresenta alguns dados sobre as lâminas de vidro utilizadas (Figura 3.1a) e a Figura 3.1b mostra a estrutura cristalina do material.

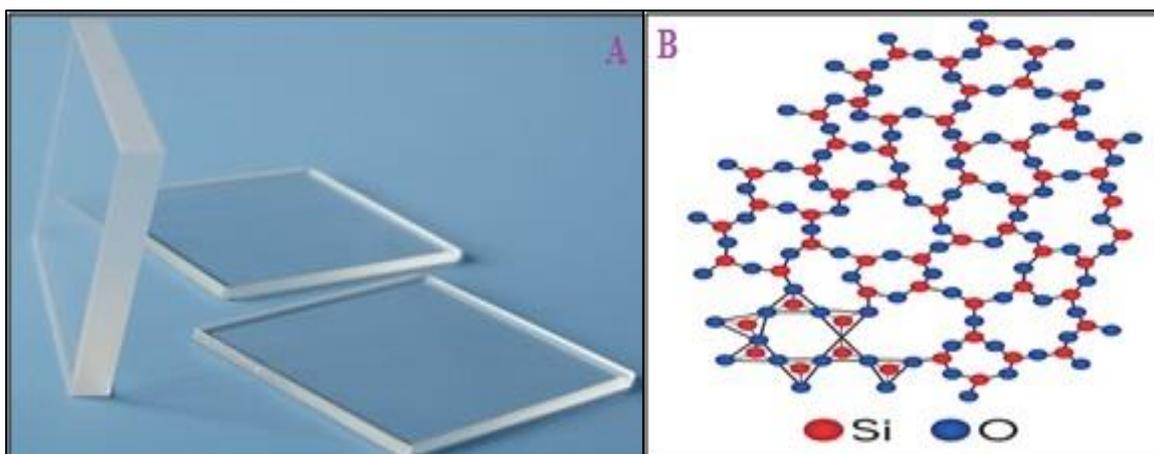


Figura 3.1 - (a) Substrato de vidro (lamínulas para microscopia). (b) Representação bidimensional da sílica, principal matéria prima para o vidro. Fonte: *NDT Resource Center*

Tabela 6 - Dados sobre o substrato de vidro. Fonte: *Precision Glass Line*

Cristal	Vidro
Espessura	0,13 - 0,16 mm
Tamanho	18 x 18 mm

3.1.1.2 Substrato de silício

Na Tabela 7 são apresentados alguns dados pertinentes ao silício, cuja estrutura cristalina também está representada na Figura 3.2. A limpeza do silício serve para eliminar impurezas e para que isso seja possível, deve-se seguir um processo padrão, que irá garantir a limpeza química superficial das lâminas de silício e não alterará a sua estrutura.

Tabela 7 - Dados referentes ao substrato de silício. Fonte: *University Wafer*

Cristal	Silício
Tamanho	50.8 mm
Resistência	100 Ω .cm
Orientação do plano cristalino	(1 0 0)
Espessura	300 - 350 nm

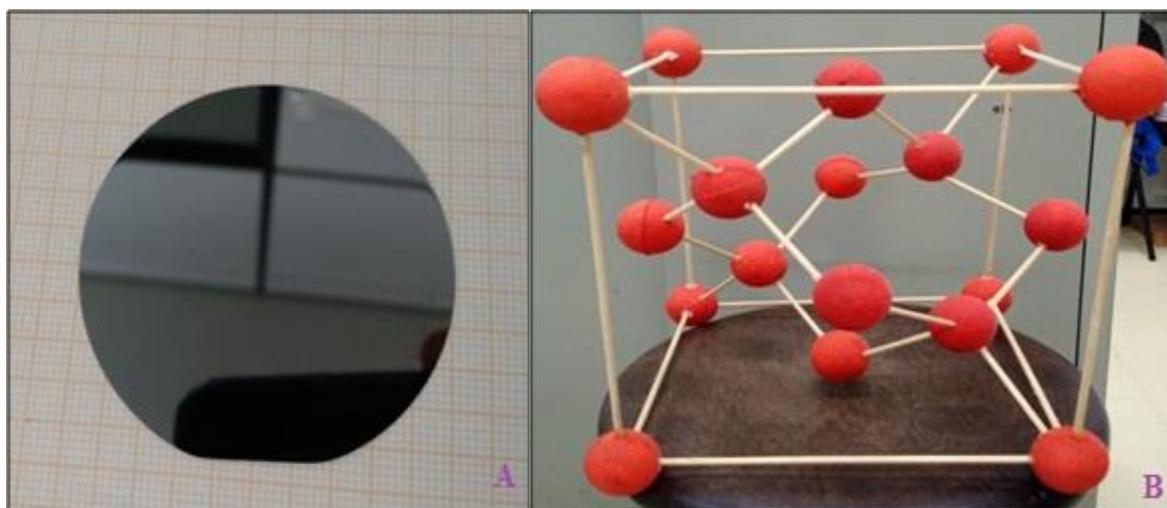


Figura 3.2 - (a) Substrato de silício. (b) Estrutura cristalina do Si. Fonte: GOMa, UFSCar

Foi preparada uma solução de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) com ácido sulfúrico (H_2SO_4) na proporção de 1:8, ou seja, para cada 5 ml de H_2O_2 acrescentou-se 40 ml de H_2SO_4 . Essa solução tem o nome usual de "piranha" (pois "realiza" uma limpeza orgânica sob o substrato) e é utilizada para remover principalmente as quantidades de gordura presentes na superfície

das lâminas de silício. O substrato foi mergulhado durante 10 minutos à temperatura de 100 °C e logo após foi enxaguada com água abundante e seca com ar comprimido.

O H₂O₂ é um líquido viscoso utilizado também como agente branqueador e antisséptico. Apesar de não ser inflamável, ele é um poderoso agente oxidante que pode sofrer combustão espontânea em contato com matéria orgânica ou alguns metais como o cobre ou o bronze.

O H₂SO₄ é um ácido mineral forte, incolor, solúvel na água [60]. Quando diluído (abaixo de concentrações molares de 90%), o ácido sulfúrico adquire caráter de ácido forte e não apresenta poder desidratante. De outra forma, quando é concentrado (acima de 90%), deixa de ter caráter ácido e ressalta o seu poder desidratante.

3.1.2 Preparação das soluções

Os precursores usados para a preparação dos filmes de Zn_{1-x}Cd_xO foram o acetato de zinco dihidratado [(CH₃COO)₂Zn.2H₂O] e acetato de cádmio dihidratado [CdC₄H₆O₄.2H₂O], ambos foram diluídos em água destilada. Porém, antes desta etapa, houve a necessidade de se pesar as massas das matérias-primas para constituir os filmes, calculadas através da Equação 3.1 para cada concentração de Cd ($x = 0,0$ até $1,0$).

$$M = \frac{W}{\bar{M} \cdot V} \quad (3.1)$$

onde:

M	molaridade (mol/l)
W	massa do óxido (g)
\bar{M}	massa molar do óxido (g/mol)
V	volume da solução (l)

Após as massas dos precursores terem sido devidamente pesadas em uma balança analítica da marca SHIMADZU, elas precisam ser diluídas o mais uniformemente possível na quantidade ideal de água destilada para preparar a solução de acordo com a porcentagem (x) que queremos avaliar e estudar (Zn_{1-x}Cd_xO). Para isso, foi necessário utilizar um agitador

magnético com aquecimento por 15 minutos e na temperatura de 70 °C, aproximadamente. Além disso, fez-se necessário utilizar uma barra magnética lisa para garantir uma melhor diluição da substância de interesse na água destilada.

3.1.3 Crescimento das amostras

Para obter filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$, na concentração desejada, podem ser aplicadas diversas técnicas de crescimento, dentre elas: *sol-gel* [61], spray pirólise (SP) [62], pulverização catódica [63] e deposição química em fase vapor [64]. Foi escolhida a técnica conhecida como spray pirólise. Para isso, é necessário monitorar e controlar todos os fatores envolvidos durante o crescimento da amostra como temperatura do substrato; tempo de deposição no material; fluxo da solução; pressão do gás de arraste; a distância entre o *spray* e o substrato e a molaridade. Observam-se, na Figura 3.3, os equipamentos e materiais utilizados na SP, bem como os parâmetros na Tabela 8.

A Figura 3.3 mostra os equipamentos e materiais que foram utilizados para o crescimento dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ através da técnica de spray pirólise. Na parte superior da figura pode-se observar o local de armazenamento da solução preparada na concentração desejada (x). Esta será depositada sobre o substrato, conduzida por um gás de arraste, gás atmosférico, e através de uma pistola alaranjada/vermelha. Na parte inferior da figura observa-se a chapa quente que aquece o substrato, posicionado sobre ela. A junção quente de um termopar é localizada próxima ao substrato e a medida da temperatura de trabalho é realizada pelo medidor localizado à direita.

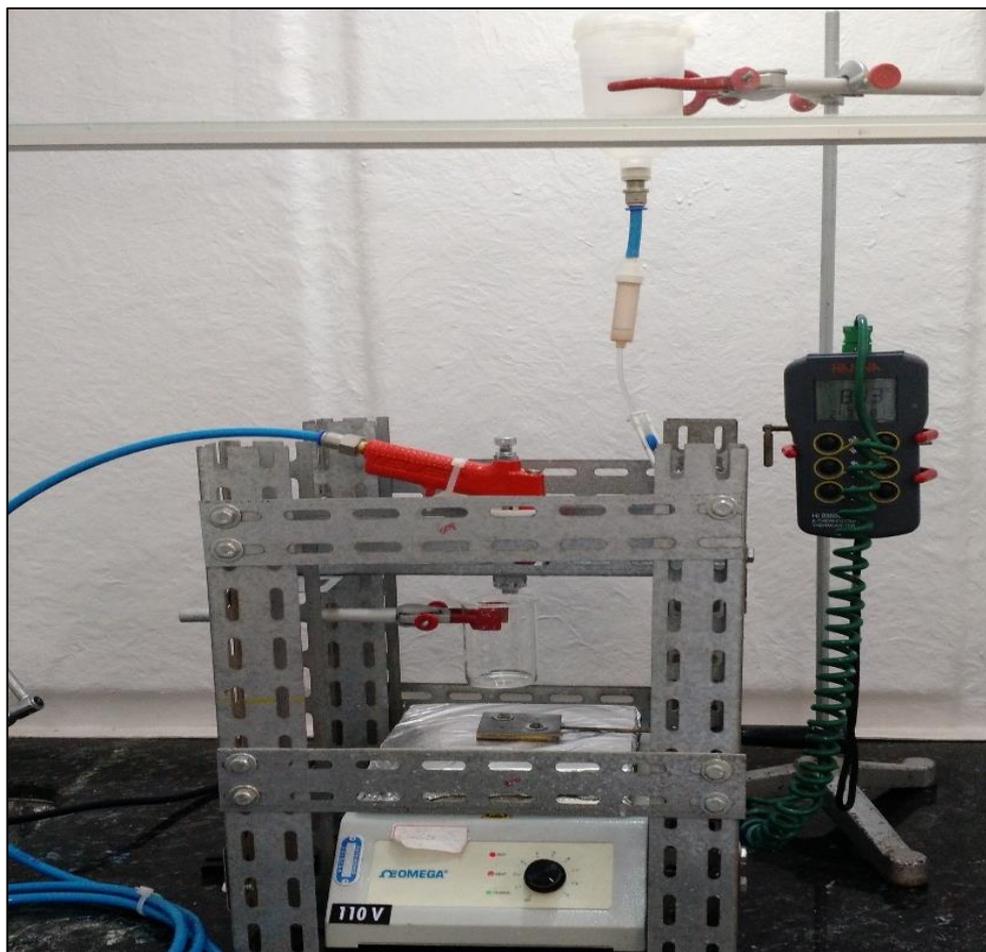


Figura 3.3 - Equipamentos e materiais para o crescimento dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ pela técnica de Spray Pirólise

Tabela 8 - Parâmetros de deposição para obter, via SP, os filmes finos de $Zn_{1-x}Cd_xO$

Temperatura do substrato	220 - 400 °C
Gás de arraste	Ar atmosférico (filtrado)
Pressão do gás de arraste	1 bar
Substrato	Vidro e Silício
Distância do bico-atomizador	12 cm
Fluxo da solução	0,20 - 0,40 ml/min
Concentração da solução	0,01 ou 0,004 M
Tempo de deposição	1 - 3 h
Concentração do dopante (x)	0,0 - 1,0 %
Ciclos	20 - 25

O tempo de cada ciclo de deposição da solução é o responsável pela regulação da quantidade de material que foi depositado no substrato. Já o fluxo da solução é incumbido de controlar a secagem das camadas de filmes postos sobre o substrato e a pressão do gás de arraste é encarregada por determinar o tamanho da área de deposição no substrato. Dessa maneira, o processo de deposição do filme se divide em três passos [9]: atomização da solução

percursora, transporte do aerossol da gota, espalhando sobre o substrato e secagem e decomposição do sal precursor para iniciar o crescimento do filme.

O mecanismo de deposição das amostras consiste na transferência controlada de átomos ou moléculas de uma fonte para um substrato, onde a formação dos filmes se processa [adaptado, 9]. Neste método, a solução precursora é impulsionada por um gás de arraste a um substrato aquecido onde se cristalizará o filme [65]. Ao incidir as partículas no substrato, a solução sofre decomposição pirolítica, dando origem ao composto esperado, ou seja, um filme é produzido quando se provoca a evaporação de um material e o vapor vai se condensando numa superfície mais fria, em camadas muito finas.

Primeiramente, acontece o processo de aquecimento do substrato até a temperatura de 400 °C, comumente chamado de “Sistema *off*” (Figura 3.4a). Enquanto a chapa aquece, as gotas da solução saem do sistema sem coincidir diretamente sobre o substrato para não danificar a estrutura cristalina, utilizando um Becker como recipiente para “descarte”. Após atingir a temperatura de 400 °C (nos outros ciclos, $T \sim 300$ °C), inicia-se a etapa de “Sistema *on*” (Figura 3.4b), onde se liga o fluxo do spray (abrindo a válvula de pressão), retira-se o Becker de cima da amostra e, com isso, promove-se a aspersão da solução sob o substrato, até atingir a temperatura de 220 °C. Conclui-se assim um ciclo do processo de Spray Pirólise.

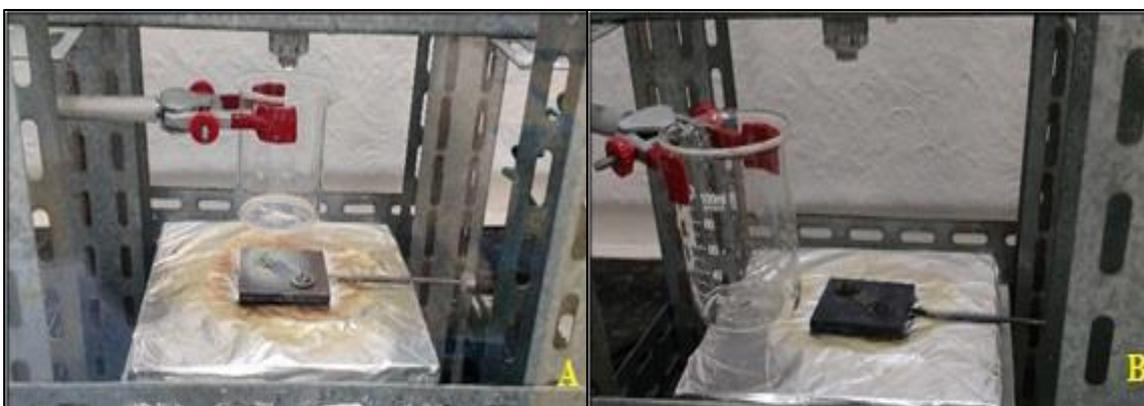
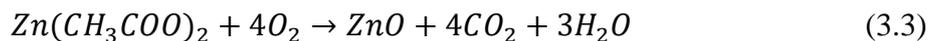
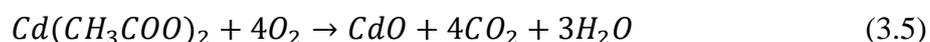


Figura 3.4 – Etapas do processo da SP durante o crescimento dos filmes: (a) Sistema *off*. (b) Sistema *on*

Como o substrato sempre estará quente (acima de 220 °C) ocorrerá a pirólise assim que o substrato incorporar do precursor contido na solução, podendo ser descrito o processo de formação do ZnO por meio de das Equações 3.2 e 3.3 [9]:



Para o CdO, as Equações 3.4 e 3.5:



Para poder ter o controle da temperatura do substrato, necessita-se do auxílio de um termopar tipo K fornecendo medições de temperaturas de alta precisão. Posteriormente a todas essas etapas de crescimento da amostra, os filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$ estão aptos (Figura 3.5) a serem preparados para realizar as medições elétricas de interesse. Para garantir uma segurança maior no laboratório, foi utilizada uma capela de exaustão de gases.

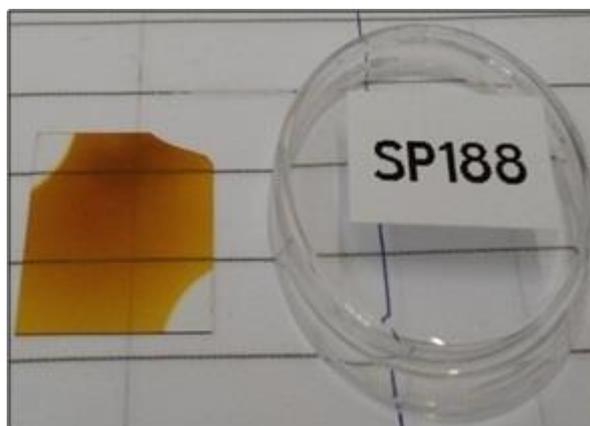


Figura 3.5 – Amostra de $\text{Zn}_{0,45}\text{Cd}_{0,55}\text{O}$ crescida no substrato de vidro

3.1.4 Zinco intersticial

Durante a execução da técnica de spray pirólise, no decorrer do processo de crescimento dos filmes, ocorre a pulverização do acetato de zinco sob o substrato. O zinco pode ser oxidado facilmente, assim como parte deste zinco não é oxidada e, conseqüentemente, não vai para o sítio da rede cristalina e incorpora-se em interstícios da rede. O zinco intersticial torna-se um doador de elétrons, daí dizer-se que o filme de ZnO é um semiconductor tipo n [26]. Os átomos de Zn intersticiais contribuem para o alargamento dos picos e diminuição das suas

intensidades na difração de raios-X (Figura 3.7), pois eles correspondem a defeitos da estrutura cristalina. Os átomos de zinco em excesso estão “fixos” em interstícios da estrutura cristalina hexagonal do tipo *wurtzita*, enquanto que um ou dois de seus elétrons são doados para a banda de condução e, portanto, livres para se moverem através do cristal.

3.1.5 Tratamento térmico no material

O tratamento térmico tem como finalidade alterar as propriedades físicas e mecânicas da amostra, sem modificar a forma do produto. Para realizar esse tratamento, foi utilizado um forno tipo mufla com adaptação para forno tubular (Figura 3.6a). As amostras entram no interior do forno através do tubo de quartzo, situando-se no centro do mesmo. Após o sistema ser vedado (Figura 3.6b), insere-se o gás desejado (localizado do lado esquerdo da Figura 3.6a) e inicia-se o aquecimento do material até a temperatura de 300 °C, em uma taxa de velocidade de 40 °C/min. Após chegar nesse patamar, o sistema não muda a sua temperatura durante 2 minutos. Logo em seguida, a amostra é novamente aquecida, dessa vez até a temperatura de 500 °C, em uma taxa de aquecimento de 25 °C/min. Ao chegar à temperatura desejada, o sistema fica estável durante 1 hora. O forno começa a desaquecer até chegar à temperatura ambiente, em uma proporção de 40 °C/min, finalizando assim o tratamento térmico.



Figura 3.6 – (a) Sistema para o tratamento térmico dos filmes de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$. (b) Parte frontal do forno para inserção do gás de interesse

Vale ressaltar que o resfriamento não ocorre bruscamente para evitar o choque térmico, podendo causar distorções e até mesmo trincas na amostra. Além do que, quando a velocidade de resfriamento é alta, estabelecem-se grandes diferenças de temperatura entre a superfície e o centro da amostra, pois a superfície em contato direto com o meio refrigerante resfria rápido, enquanto o núcleo resfria mais lentamente.

3.2 TÉCNICAS DE IMAGENS PARA CARACTERIZAR MORFOLOGICAMENTE OS FILMES DE $Zn_{1-x}Cd_xO$

Neste item foram discutidas as diferentes técnicas de caracterização de imagens das amostras utilizadas para as medições elétricas, bem como os equipamentos empregados nas análises das imagens, auxiliando na compreensão dos processos físicos e químicos que ocorrem nas superfícies dos filmes, permitindo assim o estudo em escalas menores.

3.2.1 Difração de raios-X

A radiação de raios-X é o nome concedido ao grupo de ondas eletromagnéticas de alta energia, que possuem comprimentos de onda da ordem do parâmetro de rede, a , dos materiais cristalinos [66]. Dessa forma, quando um feixe colimado de raios-X incide num cristal, ele é difratado pelo arranjo cristalino dos átomos e a diferença de caminho óptico entre esses feixes resulta em interferências, estabelecendo um padrão de difração que depende do ângulo θ , entre o vetor de onda incidente e a superfície de um dado plano cristalino ($h k l$) da amostra, do comprimento de onda, λ , da radiação incidente e da distância interplanar, d_{hkl} , sendo que as interferências construtivas devem satisfazer a Lei de Bragg (Equação 3.6):

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (3.6)$$

onde: d_{hkl} distância entre planos atômicos
 θ ângulo de incidência em relação ao plano considerado
 n número natural
 λ comprimento de onda da radiação incidente

Observa-se, na Figura 3.7, o resultado da difração de raios-X obtidos na série de filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ com x variando de 0 – 1.

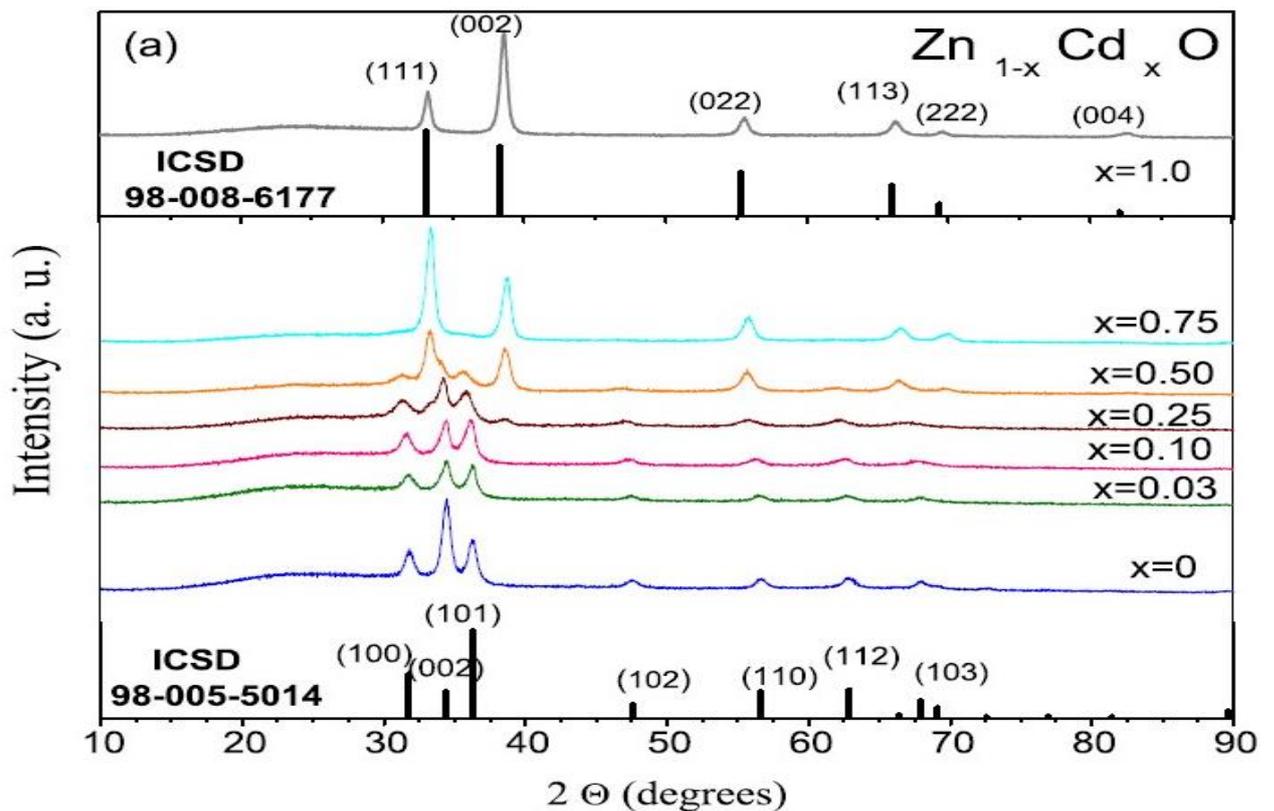


Figura 3.7 – Dados de Difração de raios-X para os filmes finos $Zn_{1-x}Cd_xO$. [17]

A incorporação de átomos de Cd na estrutura *wurtzita* expande a rede cristalina, de acordo com a Equação 3.6; com isso, θ diminui, pois “ d ” aumentou. Na difratometria de raios-X, constata-se também o deslocamento dos picos, da estrutura *wurtzita*, para 2θ menores, indicando uma expansão desta rede (d_{hkl} maiores), inclusive para $x = 0,50$, onde parece coexistir as duas estruturas, duas fases, hexagonal *wurtzita* e a CFC, entretanto, com os picos das reflexões de Bragg correspondentes à estrutura CFC mais intensos que aqueles do ZnO (*wurtzita*). Para $x = 0,75$, não se observam picos associados à estrutura *wurtzita*, o que permite concluir que o Zn encontra-se substitucional na estrutura CFC do CdO ou parte dele permanece na estrutura original, mas com muito baixa cristalinidade. Quando $x = 0,75$

($\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$), o zinco incorporado à estrutura CFC contrai a rede cristalina, assim θ aumenta, pois “ d ” diminuiu.

3.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

A microscopia eletrônica de varredura, ou MEV (SEM em inglês para *Scanning Electron Microscope*) permite avaliar a granulometria da superfície da amostra, a distribuição de partículas e a presença de defeitos, analisando, assim, morfológicamente, a superfície dos filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, pois essa técnica aumenta em até 300.000 vezes a imagem do material [66]. O microscópio é composto de uma coluna óptica, que produz e colima um feixe eletrônico, um sistema de vácuo, a parte de detecção do sinal e da geração da imagem.

Destacamos que as imagens feitas por Caglar Y *et al.* [67], Figura 3.8, em filmes de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cd}_x\text{O}$, foram crescidas em substrato de vidro, por meio da utilização da técnica sol-gel. Esta técnica de crescimento corresponde a um processo químico norteado por reações de polimerização inorgânica, onde os precursores utilizados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos [68]. Após reações de hidrólise e consequente condensação das espécies hidratadas, obtêm-se a formação de partículas coloidais ou de cadeias poliméricas lineares [69]. Em seguida a essa deposição, expõe-se o filme ao ar, iniciando-se as reações de hidrólise e condensação. Após um tempo de secagem, é formada uma rede (gel) híbrida (orgânico-inorgânica) sobre o substrato. Por fim, por meio da sinterização (densificação) na temperatura adequada, os grupos orgânicos e as moléculas de água são eliminados, ocorrendo à formação do óxido.

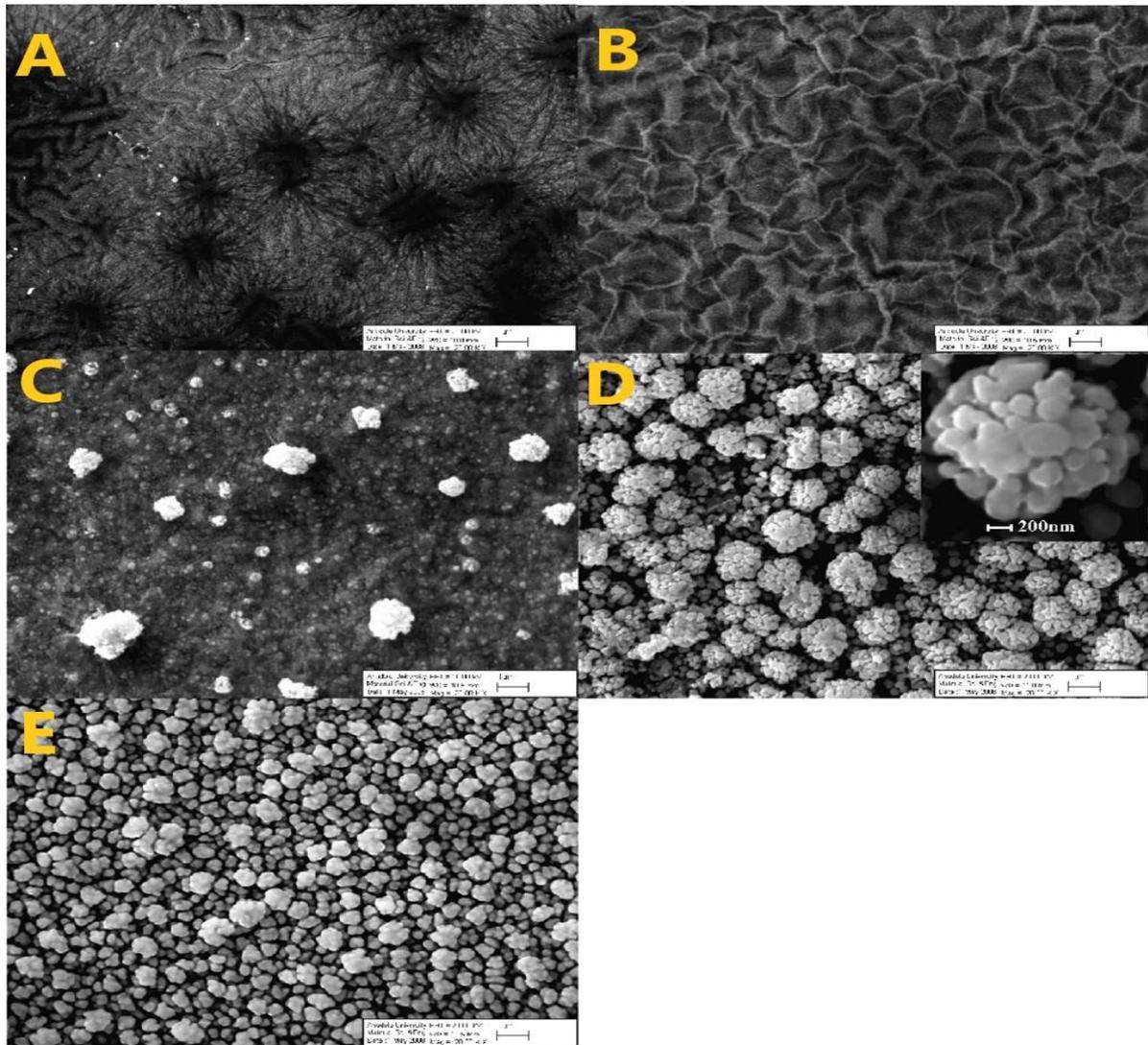


Figura 3.8 – Imagens de MEV de filmes de (A) ZnO; (B) $Zn_{0,75}Cd_{0,25}O$; (C) $Zn_{0,50}Cd_{0,50}O$; (D) $Zn_{0,25}Cd_{0,75}O$ e (E) CdO. Fonte: Adaptado, [67]

Pode-se notar que o cádmio só se incorpora na estrutura cristalina do ZnO em concentrações muito baixas (Figura B), pois, com o aumento da concentração de cádmio (Figura C), surgem algumas estruturas granulares separadas, ou seja, aparecem pontos brancos de diferentes tamanhos na superfície do material e, quando se insere o gás atmosférico no interior da câmara, o efeito destas estruturas, CFC do CdO, na condutividade elétrica, é mínima, pois estas pequenas estruturas não estão conectadas entre si e não devem afetar a condutividade. Pode-se inferir do filme de $Zn_{0,25}Cd_{0,75}O$ (Figura D) que o cádmio se encontra, principalmente, na estrutura CFC do CdO, pois os glóbulos observados têm a mesma morfologia daqueles que são mostrados na Figura E. Como os grãos de CdO parecem estar conectados, esta fase deve ser a principal responsável pela condutividade para $x = 0,75$.

3.2.3 Microscopia de força atômica

A composição básica do equipamento de AFM é: uma sonda (do tipo *cantilever*) para a varredura (funciona como um scanner); de um sistema para detecção da deflexão da haste; de um circuito eletrônico de realimentação e de um computador com um programa para controlar o sistema como um todo.

No final do *cantilever* existe uma ponta afiada que, durante a varredura, escaneia a superfície da amostra, o que acarreta em desvios dessa ponta [70]. Ao medir a deflexão do *cantilever*, uma imagem topográfica da superfície pode ser gerada. Caso haja sensibilidade suficiente no sensor de deflexão da mola, o *cantilever* pode revelar perfis de superfície com resolução subnanométrica.

As imagens topográficas de superfície do material obtidas por AFM, quando tratadas utilizando *softwares* adequados de processamento de imagens, fornecem como resultados dados de rugosidade R_q e R_a . De acordo com Miller *et. al.* [70], a rugosidade RMS (R_q) da superfície é definida como o desvio padrão da elevação, valores z , dentro da área especificada, medindo picos e vales microscópicos, sendo calculado a partir da Equação 3.7:

$$R_q = \sqrt{\frac{\sum(z_i - z_{ave})^2}{N}} \quad (3.7)$$

onde:

R_q	Raiz do valor médio quadrático (RMS, <i>Root Mean Square</i>)
z_i	valor de z para um determinado ponto
z_{ave}	média dos valores de z dentro da área especificada
N	número de pontos dentro da área especificada

Segundo Oliveira *et. al.* [71, adaptado], entre os parâmetros de altura, a média de rugosidade R_a é a mais utilizada, pois é a média aritmética dos valores absolutos dos desvios da altura da superfície medidos a partir do plano médio, sendo calculado a partir da Equação 3.8:

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx \quad (3.8)$$

onde: $Z(x)$ função que descreve o perfil de superfície analisado em termos da altura (Z) e da posição (x) da amostra ao longo do comprimento de avaliação “ L ”.

3.3 INPE - LAS

No Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), pertencente ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), sendo auxiliado pelo doutorando Anderson Kenji Okazaki, foi utilizado um Microscópio de Força Atômica para obter imagens que fornecem a real situação da morfologia das superfícies das amostras, como a rugosidade.

Para esta análise, foi utilizado o programa SPIP (*Scanning Probe Image Processor*) para obtenção da topologia da imagem: altura média dos picos e o cálculo da rugosidade, através do auxílio do sistema do fabricante “Veeco Metrology”, modelo nº 920-006-101 (Figura 3.9a). A técnica de AFM consiste em realizar uma varredura da superfície do material, onde o *cantilever* quase fica em contato com a amostra, conseguindo assim sofrer uma deformação durante a medição devido às interações das forças interatômicas.

Um feixe preciso do laser incide na porção superior do *cantilever* e acaba sendo refletido no espelho do equipamento, sucedendo a detecção dos seus movimentos pelo fotodetector. Todos os sinais que foram transmitidos ao sistema eletrônico formam uma imagem topográfica da região verificada [adaptado, 66], conforme Figura 3.9b.

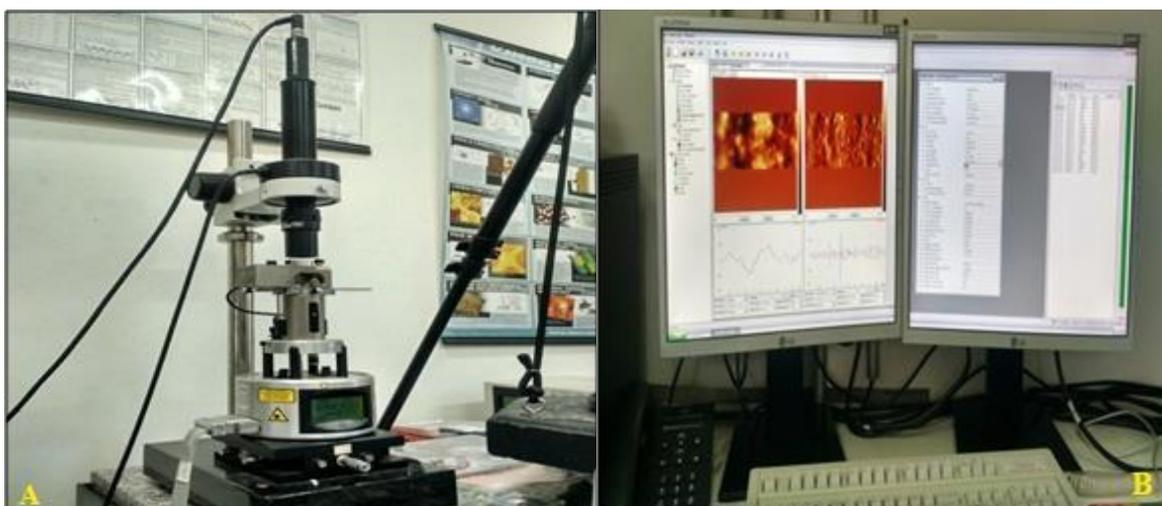


Figura 3.9 – (a) Equipamento de AFM da *Veeco Metrology System* (b) Programa SPIP utilizado durante as análises de AFM

3.4 UNIFEI - LCEO

Posteriormente ao crescimento dos filmes finos de $Zn_{1-x}Cd_xO$ na UFSCar (GOMa) e as análises morfológicas no INPE (LAS), as medidas elétricas a altas temperaturas, verificando o efeito do gás atmosférica na amostra, foram realizadas no Laboratório de Caracterização Eletro-Óptica (LCEO), de responsabilidade e coordenação do Prof. Dr. Demétrio Artur Werner Soares do Instituto de Física e Química (IFQ), no Centro de Estudos, Investigação e Inovação em Materiais Biofuncionais e Biotecnologia da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI).

3.4.1 Métodos de preparação das amostras

Algumas ferramentas, equipamentos, materiais e instrumentos necessários para preparar as amostras para que fosse possível realizar as medições elétricas adequadamente foram: microscópio ótico, ferro de solda, solda de estanho em fio, placa aquecedora, porta amostra, fio de ouro, índio, placa de alumínio, pinça e multímetro.

O índio é muito maleável, sendo fácil de manuseá-lo junto aos fios de ouro e, conseqüentemente, difundi-los sobre a amostra (Figura 3.10a). Para que isso se concretize, é indispensável que a temperatura da solda (ou placa aquecedora) ultrapasse os $156,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ para poder moldar e se difundir sobre a amostra, pois essa é a temperatura de fusão do índio. Na Figura 3.10b, temos a amostra pronta para o início das medições elétricas.

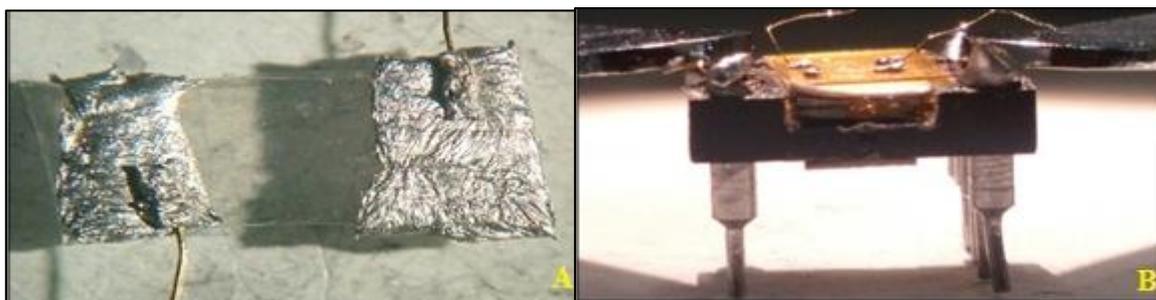


Figura 3.10 – (a) Preparação da amostra de ZnO, crescida no substrato de vidro, para as medições elétricas. (b) Porta amostra e o filme de $Zn_{1-x}Cd_xO$ soldado nele

As amostras com baixas concentrações de cádmio ($x \leq 0,50$) possuem uma resistência elétrica muito alta, exigiram uma tensão elétrica muito alta e uma geometria dos contatos sobre os filmes que favoreceram um aumento ainda maior do campo elétrico aplicado às amostras (Figura 3.10a).

3.4.2 Sistema de medição elétrica

O sistema de medição elétrica é composto por um *software*, uma bomba de vácuo, uma fonte de tensão-corrente elétrica, por um sistema de controle de temperatura e por uma Câmara de Medições Elétricas a Altas Temperaturas (CMEAT).

3.4.2.1 *Software LabVIEW*

A temperatura de trabalho desejada (T_D) para o experimento é informada para o *software LabVIEW*, originária da *National Instruments* (NI). Este programa recebe a tensão do multímetro da HP e converte-a na temperatura da amostra (T_A). Com estes dados e utilizando-se de um algoritmo PID, descrito abaixo, o programa envia um comando para uma fonte de tensão de modo que esta envie para a caixa de alimentação da lâmpada uma tensão entre 0,0 V e 8,0 V. Há nesta caixa de alimentação, um circuito eletrônico que usa este sinal em baixa potência, como referência para alimentar a lâmpada aquecedora. Quando a temperatura se estabiliza, é realizada a medida da corrente elétrica do Keithley 237 em função do tempo.

3.4.2.2 Bomba de vácuo

Uma bomba mecânica é utilizada para evacuar a cavidade da CMEAT. A bomba mecânica, marca ALCATEL, modelo 4103006405, retira os gases e possíveis impurezas até que a pressão de trabalho atinge 10^{-3} Torr. Com o auxílio de uma bomba turbomolecular da marca ADIXEN, modelo ACT200TH, pode-se trabalhar com pressões mais baixas que 10^{-5} Torr.

3.4.2.3 Keithley 237

A caracterização elétrica foi realizada por meio de medidas da corrente elétrica em função da tensão aplicada na amostra. Para isto utilizou-se uma unidade fonte-medidora, marca KEITHLEY, modelo 237, na configuração de fonte de tensão e medidora de corrente elétrica.

3.4.2.4 Sistema de controle de temperatura

Esse sistema é composto por um termopar, um multímetro, um controlador com ações PID, um sistema de alimentação da lâmpada e por uma lâmpada no infravermelho.

3.4.2.4.1 Termopar e multímetro

Para medir a T_A foi utilizado um multímetro da marca HEWLETT PACKARD (HP), modelo 34401A, programado a partir de uma interface remota, para determinar a tensão do termopar, cuja junção quente está localizada ao lado da amostra.

3.4.2.4.2 Controlador com ações PID

Para manter a temperatura interna da câmara constante (melhor que $\pm 0,5$ °C), o *software* utiliza-se de um controlador que combina as ações PID (*Proporcional-Integral-Derivativo*) que se dão da seguinte maneira:

- Proporcional (P): O sinal elétrico que alimenta a fonte da lâmpada que aquece a amostra é proporcional à diferença, em cada instante, entre a temperatura desejada e a temperatura atual da amostra ($|T_D - T_A|$). Entretanto, para se evitar que a T_A varie

muito rapidamente, ultrapasse a T_D e fique oscilando continuamente entorno da T_D , às vezes com amplitude muito alta, os dois demais parâmetros de correção, Integral e Derivativa entram em ação.

- Integral (I): A integral da curva, temperatura em função do tempo, deve variar devagar, a fim de se evitar que a temperatura ultrapasse significativamente a T_D . O uso desta função faz com que a T_A se aproxime da T_D num espaço de tempo relativamente pequeno.
- Derivativo (D): Este parâmetro é ajustado para que a derivada, da temperatura *versus* tempo, mude de sinal num menor número de vezes possível. Assim esta ação derivativa ajuda a evitar que ocorram oscilações entorno da T_D .

O objetivo do controlador com ações PID de alto desempenho é encontrar as características particulares de cada sistema expressas pelos parâmetros escolhidos e que permitam uma transição de temperatura rápida e com boa estabilidade final.

3.4.2.4.3 Sistema de alimentação da lâmpada

A caixa de alimentação da lâmpada (Figura 3.11) foi desenvolvida pelo então mestrando Leandro Rodrigues de Souza, orientado pelo Prof. Dr. Demétrio e com o auxílio do Prof. Dr. Angelo José Junqueira Rezek, sendo utilizada por vários anos. Recentemente, para este trabalho, este equipamento recebeu melhorias e ajustes, graças à ajuda do Prof. Dr. Angelo Rezek.

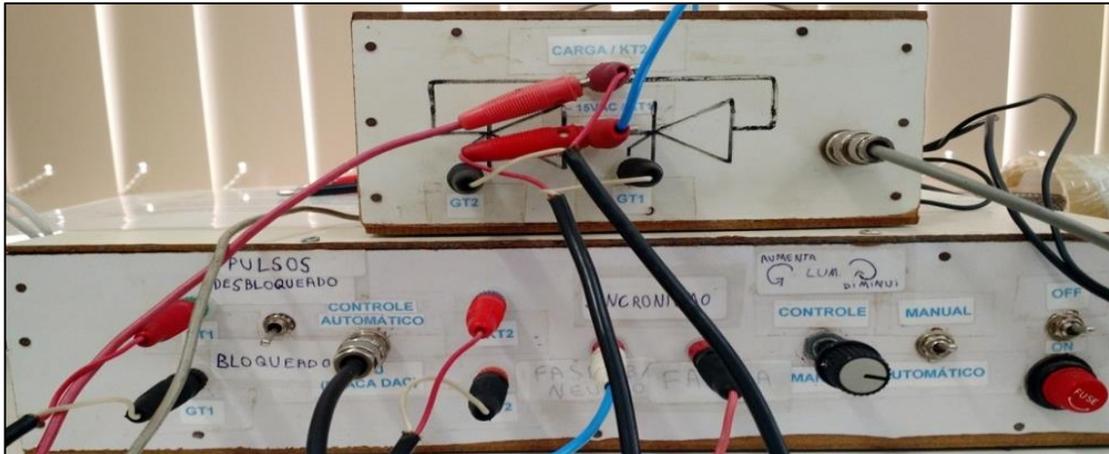


Figura 3.11 – Sistema utilizado para alimentar a lâmpada

Esse sistema recebe tensões de até 15,0 V de um transformador (fonte variável de tensão ac, da marca STP, modelo VME 129) e, recebe tensões de (0,0 V – 8,0 V) de uma fonte de tensão, em baixa potência. Esta última corresponde à fonte de tensão/corrente, marca YOKOGAWA, modelo 7651, utilizado como fonte de tensão.

O sinal de tensão em baixa potência é usado como referência para que esta caixa entregue à lâmpada uma tensão de até 15 V. A tensão aplicada à lâmpada é inversamente proporcional ao sinal oriundo da fonte de tensão Yokogawa, de modo que, quando este último é igual a 0,0 V, a tensão de alimentação da lâmpada é 15,0 V e, analogamente, um sinal de 8,0 V corresponde a uma tensão na lâmpada de 0,0 V.

3.4.2.4.4 Lâmpada

A intensidade de emissão máxima desta lâmpada está na região do infravermelho e esta lâmpada foi posicionada na parte inferior da câmara de modo que o seu foco encontra-se, aproximadamente, a 10 mm abaixo da amostra ou do seu suporte metálico. Assim, quando em potência máxima, teríamos a maior parte dos 300 W possíveis, entregues ao suporte da amostra de dimensões 9 x 9 mm². Entre a lâmpada e o suporte da amostra, situado no interior da câmara (Figura 3.12) há uma janela de quartzo, transparente ao infravermelho.



Figura 3.12 – Lâmpada com intensidade de emissão máxima na região do infravermelho

3.4.2.5 Câmara de Medições Elétricas a Altas Temperaturas

As amostras são colocadas dentro de uma câmara (Figura 3.13) e a caracterização elétrica é feita com possibilidade de variação de temperatura até 400 °C. Porém, para este trabalho, a temperatura foi elevada apenas até 100 °C.

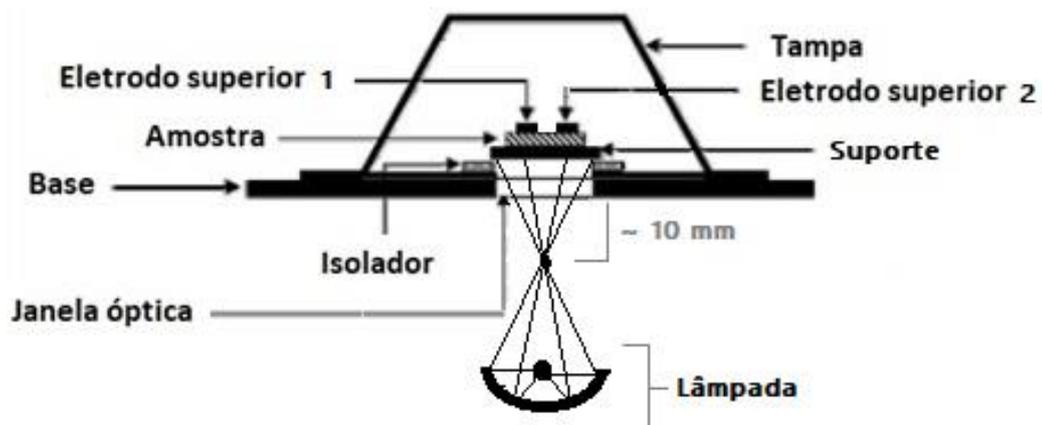


Figura 3.13 – Esquema da CMEAT utilizada para caracterização elétrica. Fonte: Adaptado [72]

O interior da câmara, onde se encontra a amostra, Figura 3.14, ora está na presença dos gases atmosféricos, ora na ausência dos mesmos. Existem duas válvulas nas laterais do equipamento

que por uma delas há a introdução do gás de interesse e, pela a outra, sua remoção. Vale ressaltar que durante o experimento, todo o interior da CMEAT esteve com a temperatura elevada (50 a 100 °C).

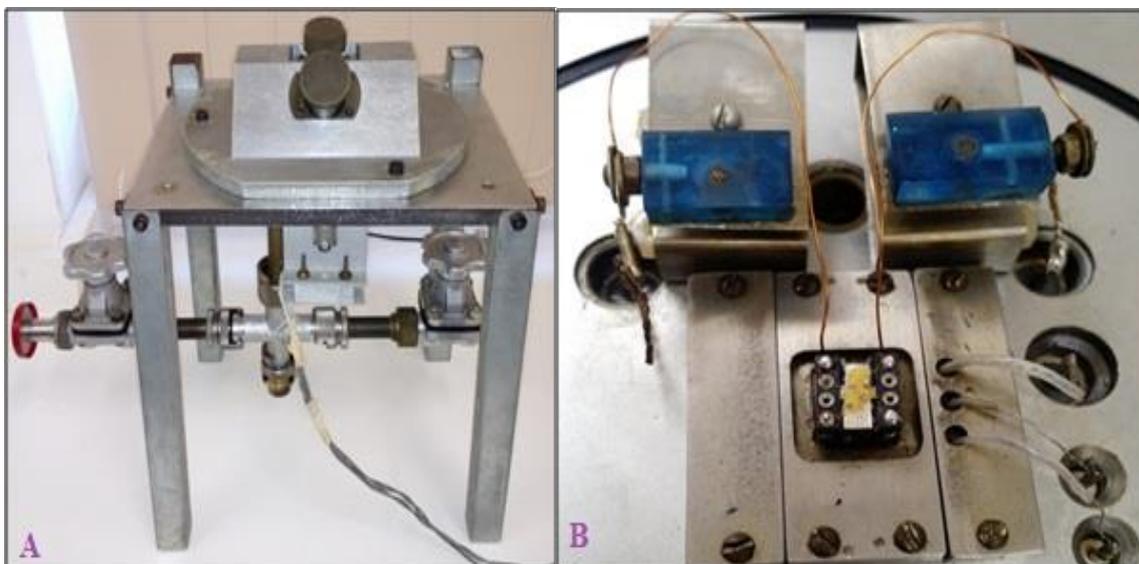


Figura 3.14 – (a) Visão geral da CMEAT. (b) Porta amostra colocado dentro do sistema da CMEAT.

3.4.3 Medição elétrica do material

Foi verificado o comportamento elétrico dos filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ em presença e ausência do gás atmosférico, cuja composição é: nitrogênio (78,08%), oxigênio (20,95%), argônio (0,93%), dióxido de carbono (0,04%), e, em menor proporção, neônio, hélio, metano, kriptônio, hidrogênio, óxido nitroso, ozônio e xenônio [73].

Primeiramente, gases do interior da CMEAT são removidos utilizando uma bomba de vácuo. Em seguida, ajusta-se o programa *LabVIEW*, os equipamentos elétricos e a potência da lâmpada, iniciando as medições elétricas.

Para todas as concentrações ($Zn_{1-x}Cd_xO$), seguiu-se o mesmo procedimento experimental:

- O sistema ficou no vácuo, durante 4 horas, à temperatura ambiente (25 °C);
- Logo após, elevou-se a temperatura (50 °C a 100 °C), no vácuo, e foi mantida por 5 horas;

- Concluindo 9 horas de vácuo, até que o sinal da condutividade elétrica ficasse o mais estável possível e não houvesse oxigênio adsorvido na superfície;
- Insere-se o gás atmosférico no sistema, por 10 minutos;
- Decorrido os 10 minutos, evacuaram-se os gases do sistema por um período de 1 hora;
- Esse processo de inserção do gás por 10 min, depois de evacuação por 1 hora, repete-se por mais duas vezes, para poder ter uma reprodutibilidade adequada.

No próximo capítulo são apresentados os resultados da análise dos dados obtidos utilizando os procedimentos descritos neste capítulo. A análise sistemática será apresentada fazendo uso de alguns modelos teóricos e comparações com resultados já presentes na literatura.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das medições de condutividade elétrica. É apresentada uma análise sistemática em função da concentração de Cd, tipo de substrato e tratamento térmico. Os resultados indicam quais as condições devem ser obtidas para que o composto investigado neste trabalho possa ser utilizado como potencial matéria prima para o desenvolvimento de um sensor de incêndios.

4.1 CARACTERIZAÇÕES DAS AMOSTRAS COM DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE CÁDMIO, TIPO DE SUBSTRATO E TIPO DE TRATAMENTO TÉRMICO

Os experimentos foram realizados mantendo as mesmas condições experimentais para todas as concentrações de cádmio a fim de verificar o efeito da dopagem com Cd sobre a sensibilidade das amostras. Foram utilizadas uma série de amostras ($0,0 \leq x \leq 1,0$), inicialmente crescidas em substratos de vidro e sem tratamento térmico. As medições elétricas foram realizadas para um conjunto de 8 amostras, com as concentrações de $x = 0,03; 0,55; 0,60; 0,65; 0,70; 0,75; 0,90$ e $1,00$. A condutividade elétrica foi medida em função do tempo para esse conjunto de amostras para uma temperatura fixa. Dessa forma, é possível verificar como a resposta das amostras, quando em contato com gás aquecido, é alterada com a variação de Cd.

Devido à alta resistividade elétrica das amostras com menor concentração de Cd, foram necessários diferentes valores de tensões aplicadas nas amostras para que um sinal detectável fosse observado. As tensões aplicadas utilizadas em cada amostra ($Zn_{1-x}Cd_xO$) são apresentadas na tabela 9. Pode-se observar nesta tabela que é praticamente inviável que amostras com baixa concentração de Cd possam ser utilizadas em um dispositivo devido aos altos valores de tensões necessárias para que um sinal seja medido. A Figura 4.1 mostra os resultados de medições de condutividade elétrica para a série de amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$ em

função do tempo com x variando de 0,03 a 1,0, quando submetidas a ar quente em $t = 0$, sendo apresentado apenas a figura para a temperatura fixa de 100 °C.

Tabela 9 - Valores das tensões aplicadas nas amostras

x ($Zn_{1-x}Cd_xO$)	TENSÃO APLICADA (V)
0,00	100,0
0,03	90,0
0,55	2,0
0,60	0,1
0,65	0,2
0,70	0,2
0,75	0,1
0,90	0,1
1,00	0,2

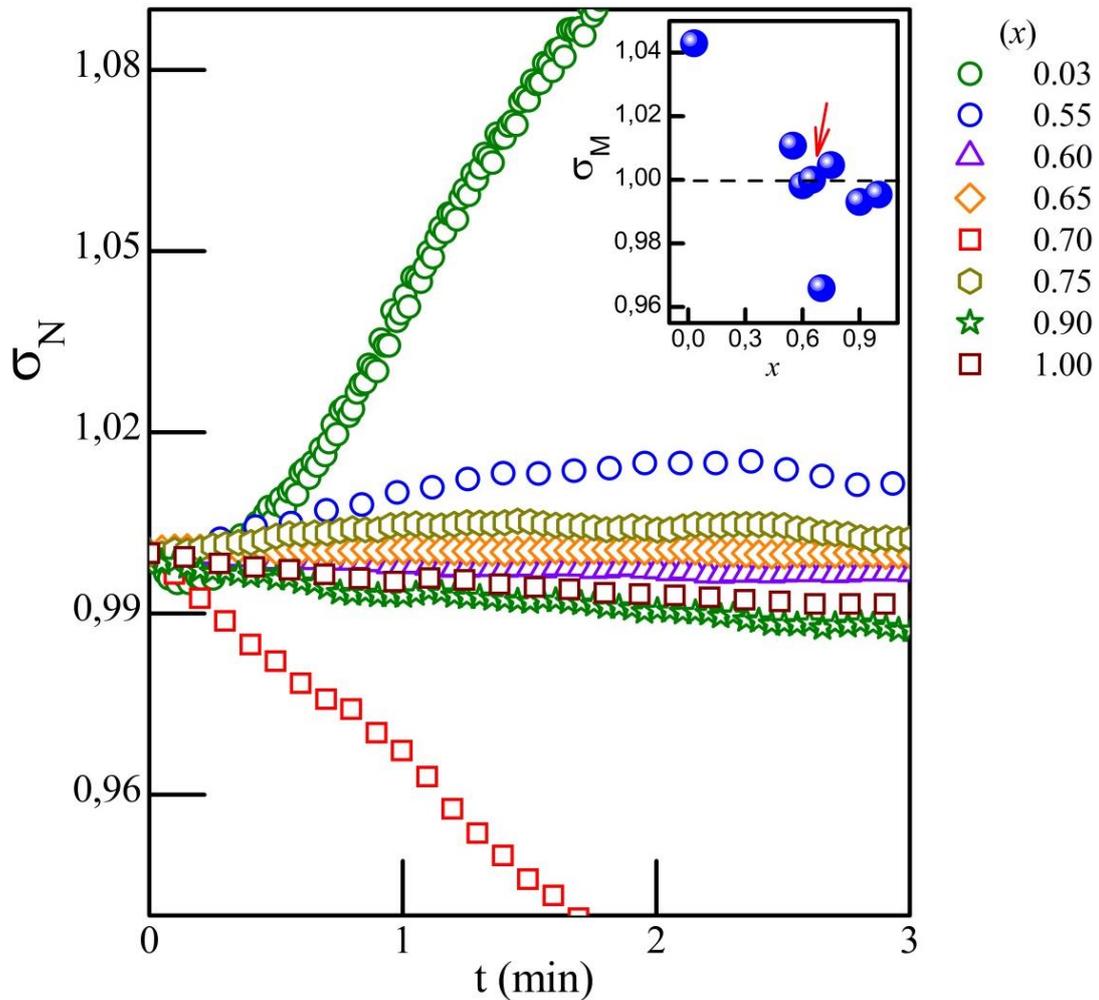


Figura 4.1 - Condutividade elétrica normalizada em função do tempo para uma série de amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$, com x variando de 0,03 a 1,00, quando submetidas ao contato com ar quente em $t = 0$ com temperatura fixa de 100 °C. *Insert*: Amplitude máxima da condutividade em função da concentração de cádmio. A transição ocorre em torno de $x \sim 0,6$

Pode-se observar uma inversão de amplitude da condutividade elétrica quando a concentração de Cd aumenta. Para baixas concentrações, a termo – resposta é positiva (a condutividade elétrica aumenta em contato com o gás atmosférico quente). Com o aumento da concentração de Cd, a amplitude da condutividade elétrica diminui e se torna negativa para uma concentração crítica de Cd. A concentração crítica está em torno de 0,6, conforme observado no *insert* da Figura 4.1.

Conforme visto do capítulo 3, o $Zn_{1-x}Cd_xO$ sofre uma mudança de fase estrutural para $x \sim 0,55$. Essa transição pode estar relacionada com a transição observada na Figura 4.1. A Figura 3.7 apresentada no capítulo 3 mostra o resultado da difração de raios-X realizadas na série de filmes com x variando de 0 – 1. Na figura apresentada é possível observar que os picos correspondentes ao ZnO, $x = 0,0$, na estrutura hexagonal do tipo *wurtzita*, apresentam-se com baixas intensidades e com larguras, a meia altura, grandes. Este resultado mostra que a cristalinidade não é grande, entretanto, a estrutura *wurtzita* prevalece até $x = 0,25$ quando os picos ficam bem largos e começam a aparecer picos associados à estrutura CFC do CdO. Assim, pode-se afirmar que o Cd, em sua maior parte, encontra-se substitucional na rede *wurtzita* até $x = 0,25$.

A transição de fase estrutural pode ser acompanhada de uma drástica mudança da superfície dos filmes, como foi descrito no capítulo 3 [67]. É possível que a transição observada na Figura 4.1 seja um efeito direto desta mudança superficial.

Uma análise da superfície das amostras utilizando a técnica de microscopia de força atômica foi realizada em algumas amostras, extremos de concentração de Cd e $x=0,50$. Todas as figuras a seguir (4.2 a 4.4) foram cedidas por Luis Miguel Bolaños Vargas [9] e feitas no LAS do INPE. Deve-se observar que as escalas em “x” e em “y” são desproporcionais a escala em “Z”.

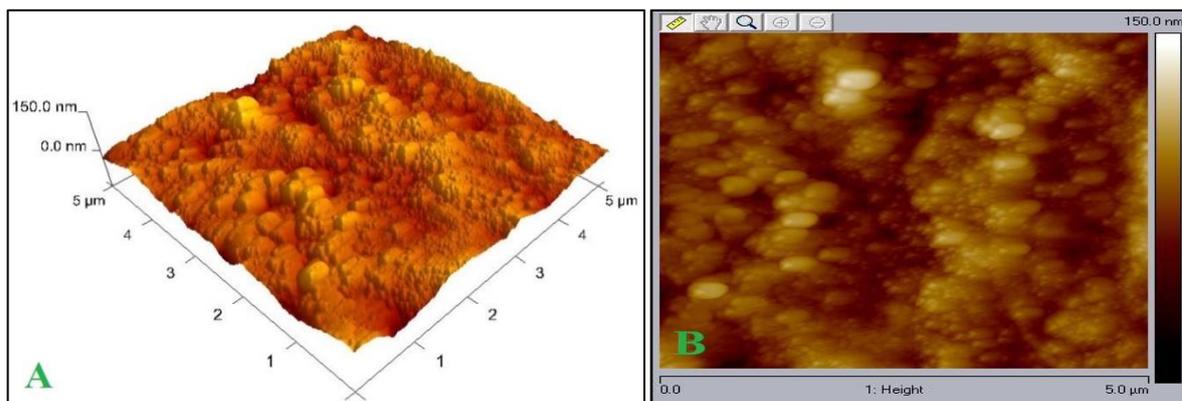


Figura 4.2 - (a) Imagem em 3D para a amostra com $x=0,0$. (b) Imagem em 2D. Os pontos mais claros indicam regiões mais altas e as escuras, regiões mais baixas que podem indicar a presença de discordâncias.

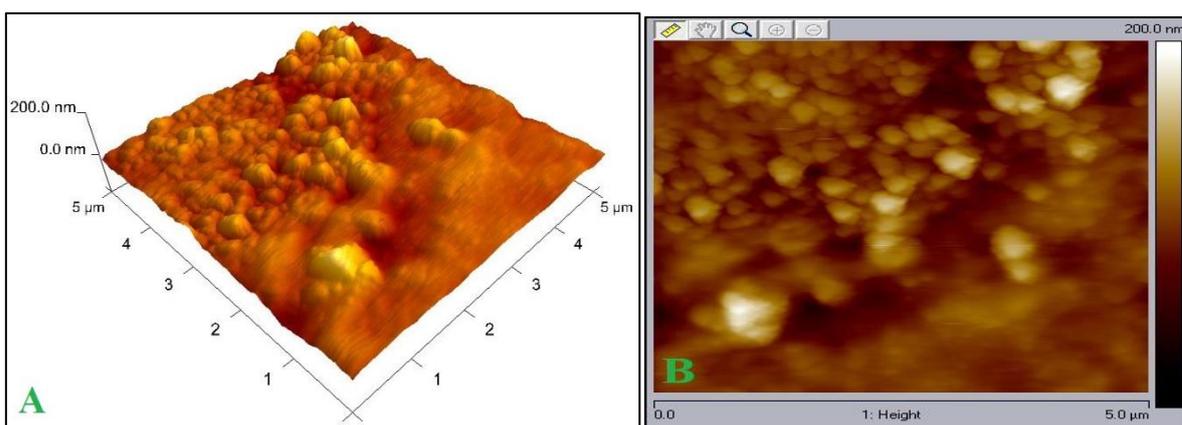


Figura 4.3 - (a) Imagem 3D para amostra $Zn_{0,50}Cd_{0,50}O$. A altura dos relevos é maior que a mostrada na figura 4.2, considerando a diferença de escala. (b) Imagem em 2D, onde é possível verificar maior presença de pontos escuros indicando que a condição observada em 4.2b evoluiu com a dopagem de Cd

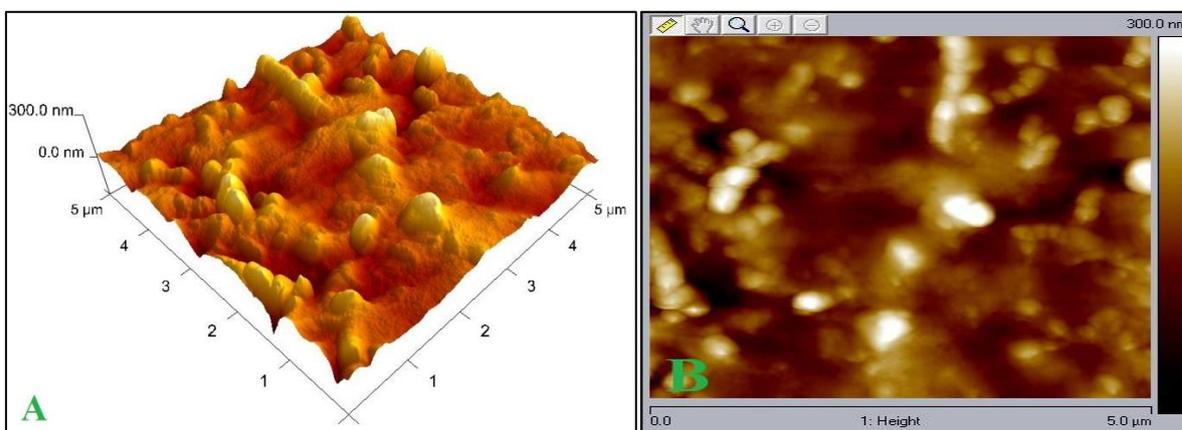


Figura 4.4 - (a) Imagem 3D para amostra CdO, que mostra os relevos máximos observados para a máxima concentração de Cd. (b) Imagem em 2D, onde é possível verificar que as regiões escuras seguiram a tendência observada na figura anterior.

Tabela 10 - Dados de AFM das amostras principais

$Zn_{1-x}Cd_xO$	Área de varredura (μm^2)	Rq (nm)	Ra (nm)
$x = 0,00$	5,0 x 5,0	13,80	10,90
$x = 0,50$	5,0 x 5,0	19,00	13,90
$x = 1,00$	5,0 x 5,0	44,00	34,00

A análise quantitativa das Figuras 4.2 a 4.4 mostra que de fato existe um aumento da rugosidade, conforme mostrado na Tabela 10. Nesta tabela, é possível observar um aumento da rugosidade com o aumento de Cd e uma não homogeneidade dos filmes depositados no substrato. Nas Figuras 4.2 a 4.4, as cores mais claras estão associadas a valores mais altos do eixo z e uma comparação com as imagens do MEV mostra que o aumento da concentração de Cd corresponde a um aumento da formação de grãos do óxido de cádmio, na estrutura CFC.

O filme de ZnO, com algum cádmio incorporado, na estrutura *wurtzita* parece ser o substrato para os grãos CFC. Podemos inferir que as regiões mais claras correspondem aos topos desses grãos de CdO (CFC) e que o aumento da rugosidade é devido ao crescimento destes grãos. Observa-se grãos monocristalinos bem formados no filme de ZnO, puro, resultando num filme com boa cristalinidade (Figura 4.2a). Com 50% de Cd os grãos não mais apresentam superfícies que nos permitem indicar boa cristalinidade (Figura 4.3a). Novamente foi observada uma boa cristalinidade no filme de CdO, puro, onde se podem ver grãos monocristalinos (Figura 4.4a).

Na inserção do gás atmosférico no interior da câmara, para amostras com $x=0,0$ (ZnO) até $x\leq 0,55$, Figura 4.5 (seta azul), o oxigênio é adsorvido na superfície do material e atrai elétrons da BC [23] e Zn intersticial (Zn_i) para a superfície. Estes elétrons que permanecem junto aos oxigênios próximos à superfície da amostra e os íons de Zn^+ ou Zn^{++} , que estão nas camadas abaixo da superfície, formam uma camada de depleção no filme que corresponde à exaustão de cargas livres nesta região próxima à superfície, onde permanecem apenas íons positivos fixos do filme, ver Figura 4.6.

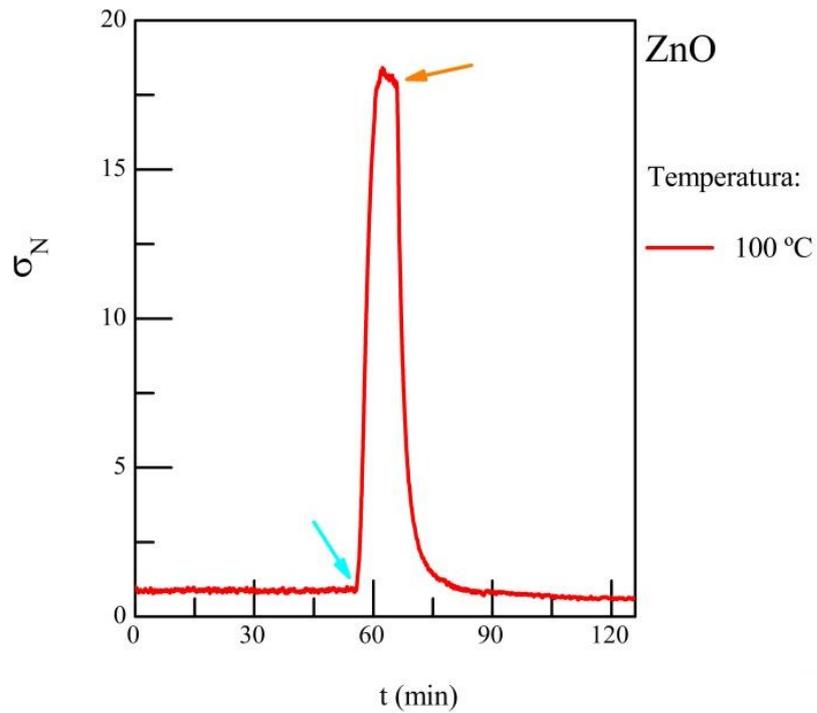


Figura 4.5 - Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de ZnO, na temperatura fixa de 100 °C. Após aproximadamente 60 minutos, o gás atmosférico quente foi inserido no interior da câmara (seta na cor azul) e, cerca de 10 minutos depois ele é evacuado do sistema (seta na coloração laranja)

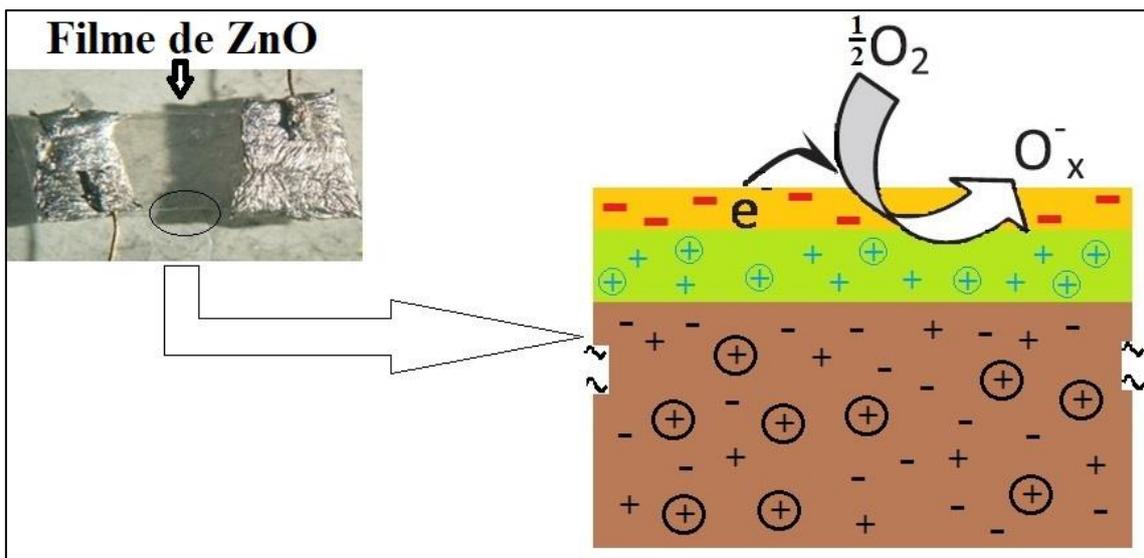
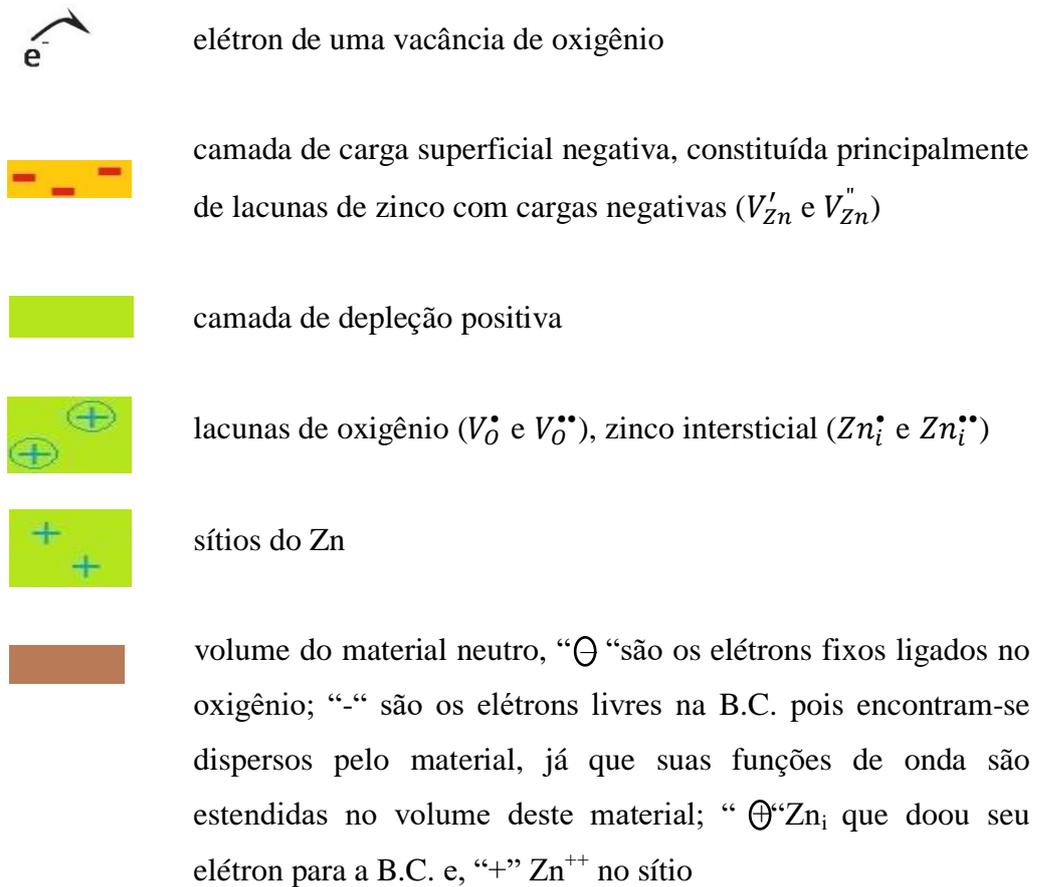


Figura 4.6 - Filme de ZnO em contato com o oxigênio que é adsorvido na superfície da amostra

onde:

 adsorção do oxigênio na superfície da amostra

O_x^- oxigênio adsorvido



Somente os elétrons livres localizados mais abaixo da camada de depleção conduzem eletricidade. Esta dupla camada de cargas, a negativa junto à superfície e a positiva, abaixo da superfície, gera um campo elétrico que impede que mais elétrons migrem para a superfície do filme. Esta camada reduz a condutividade do material, pois nela não há cargas livres para transportar a corrente elétrica.

Entretanto, pode-se supor que o aumento da condutividade nas amostras com $x \leq 0,55$, decorre da migração do Zn_i para a superfície do material; ali ele reagiria com o oxigênio adsorvido e ambos são incorporados à estrutura do filme, *wurtzita*, cada um no seu sítio iônico correspondente que preencheriam os sítios da rede cristalina e, desta forma, neutralizaria a separação espacial de cargas [41]. Deste modo o Zn passa a não estar mais em excesso e, conseqüentemente, a dupla camada de cargas seria reduzida, diminuindo desta forma a camada de depleção, acarretando assim em um aumento da condutividade elétrica.

O efeito da redução da camada de depleção é corroborado com o que se observa nas imagens de microscopias eletrônicas onde se pode inferir que boa parte do Cd incorpora-se à estrutura

cristalina do ZnO (*wurtzita*), até $x = 0,50$, pois é nesta concentração de cádmio que se começa a observar a formação de estruturas CFC do CdO. Assim para $x \leq 0,50$ a rede cristalina *wurtzita* é expandida pelo Cd substitucional, facilitando ainda mais a mobilidade do zinco para a superfície.

Este argumento baseia-se no fato de que para $x = 0,50$, poucos grãos parecem estar associados à estrutura cristalina CFC, embora estejam presentes (o difratograma de raios-X mostra isto, picos relativos à estrutura do ZnO largos e de baixa intensidade).

Porém para $x = 0,75$ a rede CFC do óxido de cádmio, sob a forma de grãos, está sobre o filme de ZnO ou o Zn incorpora-se aos sítios do Cd na estrutura CFC. Aqui prevalece a estrutura do CdO quando $x = 0,75$. A morfologia dos grãos de CdO nas micrografias com $x = 1,0$; $0,75$ e $0,50$, são característicos e por isto, fáceis de identificar. E como dito anteriormente estas amostras têm comportamento elétrico diferente.

Ao se evacuar o interior da câmara, retirando-se o gás atmosférico presente no entorno da amostra, observa-se uma redução da condutividade com retorno aos valores iniciais, como mostrado na Figura 4.5 (seta laranja). Sabemos que oxigênios superficiais localizados em sítios regulares da rede, ao serem arrancados como gás pelo processo de evacuação, geram lacunas de oxigênios com duas cargas positivas e mais dois elétrons, conforme a Equação 4.1:



onde: O_o^x ânion localizado em seu sítio regular na rede cristalina
 $V_o^{\bullet\bullet}$ lacuna aniônica com duas cargas positivas
 e' elétron

Como a camada de carga superficial negativa é constituída principalmente pelas lacunas de Zn (V'_{Zn} e V''_{Zn}) e está situada na interface da camada desordenada e o grão e nas superfícies, os elétrons provenientes das saídas de átomos de oxigênio superficiais (dos contornos de grãos) devem ser capturados por tais vacâncias de Zn. O aumento da carga espacial negativa da superfície deve corresponder a um aumento da camada de depleção onde cátions de Zn intersticiais são introduzidos nesta camada, graças à lei de Fick, pois as concentrações destes

cátions haviam diminuído quando havia abundante presença de oxigênio na superfície e nos contornos de grãos. Assim o aumento da camada de depleção resulta na diminuição da condutividade.

Quando se observa um filme com grãos de CdO conectados, a condutividade elétrica pode ser atribuída em grande parte à condução através da estrutura do CdO (CFC), já que o óxido de cádmio é melhor condutor que o óxido de zinco e apresenta caráter metálico. VARGAS *et. al.* [74] realizaram medidas elétricas na amostra de $Zn_{0,25}Cd_{0,75}O$, e o comportamento apresentado para a amostra foi metálico em ampla faixa de temperatura (abaixo de 300 K). Assim a condutividade das amostras com x maior que 0,55 são muito maiores que aquelas com x menor que 0,55 e a diminuição da condutividade devem ser atribuídas à captura de elétrons por átomos de oxigênio adsorvidos ou que ocupem vacâncias de oxigênio na região do contorno de grão. Partes destes elétrons capturados devem ser de condução, ou seja, da banda de condução e parte, correspondem às vacâncias de Cd ionizadas negativamente. Com a retirada do gás e abaixamento da pressão atmosférica, parte do oxigênio da região de contorno de grão é removida e observa-se uma recuperação da condutividade e os elétrons capturados retornam à banda de condução.

Na Figura 4.7 (a) e (b) são apresentados os gráficos da condutividade elétrica normalizada em função do tempo com $x = 0,0$ (ZnO) e $x = 1,0$ (CdO) respectivamente, para as temperaturas de 50 °C, 80 °C e 100 °C.

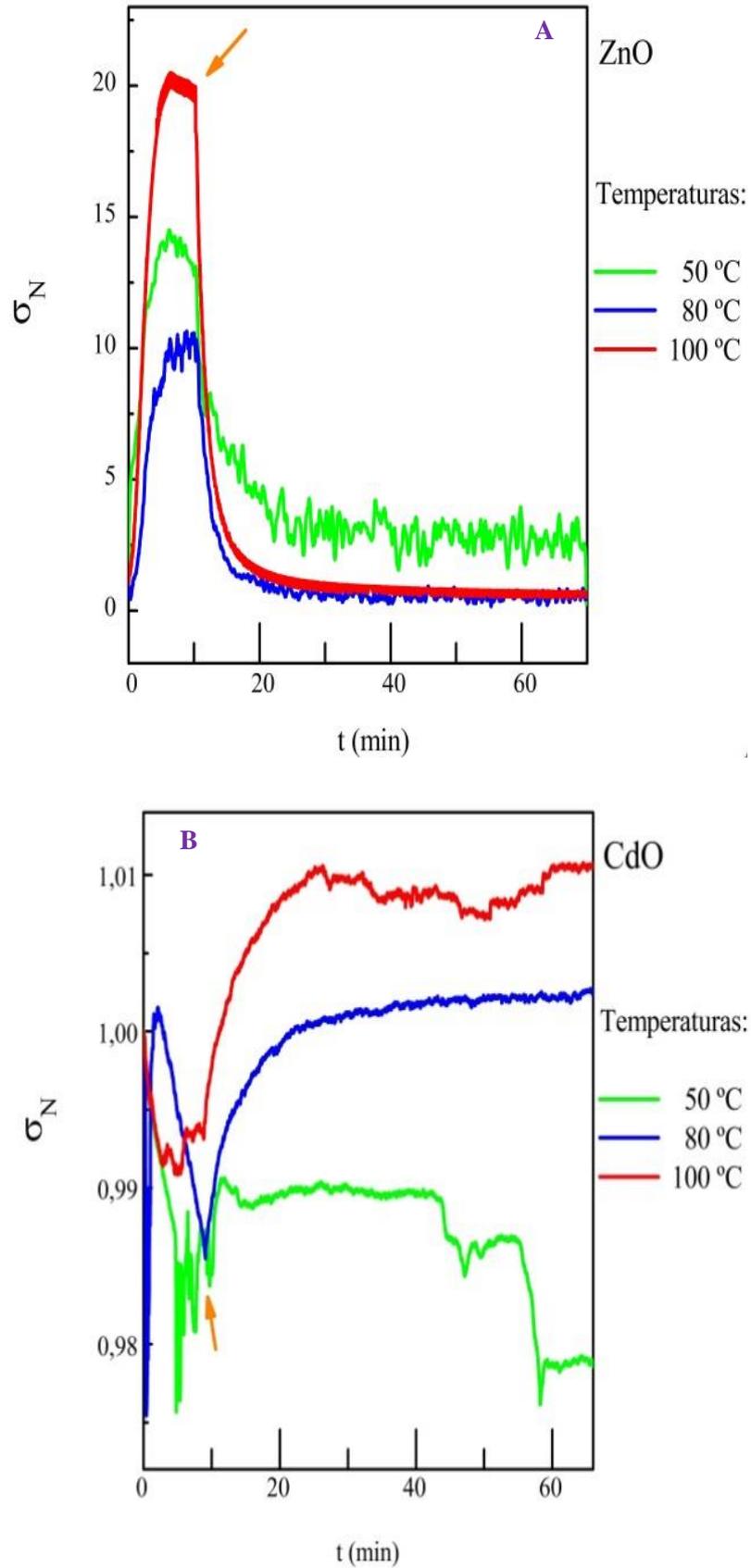
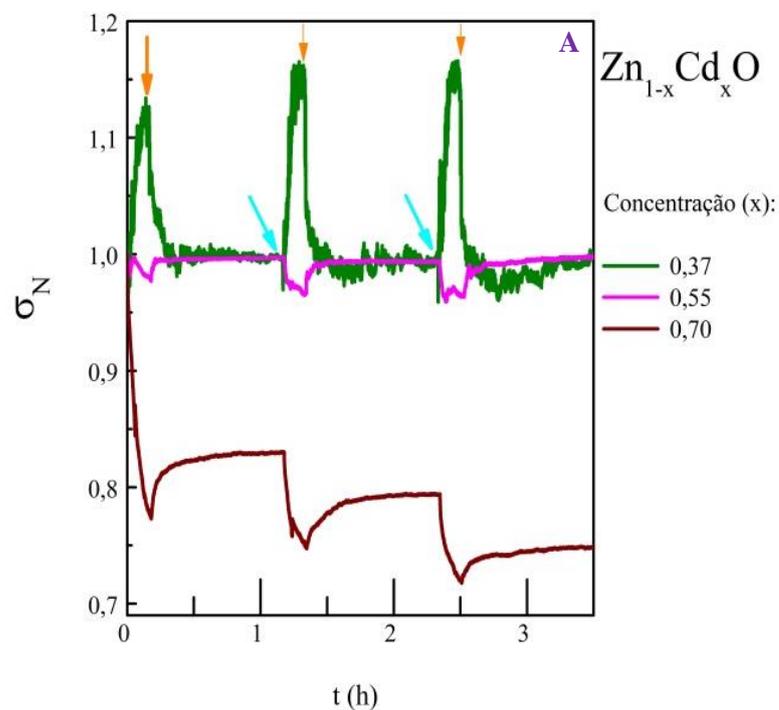


Figura 4.7 - Condutividade elétrica em função do tempo, para as temperaturas de 50 °C, 80 °C e 100 °C em (a) para $x=0$ e (b) para $x=1$. Em $t=0$, as amostras são expostas ao gás quente. Após 10 min, aproximadamente, o gás quente é removido (ver setas).

Pode-se observar que a amostra com ZnO exibe alta amplitude de resposta ao gás quente, enquanto que a amostra de CdO exibe baixa amplitude e apresenta alto nível de ruído. Além disso, a amostra de ZnO necessita de altos valores de tensões aplicadas para que um sinal com baixo ruído seja detectável, conforme dito anteriormente (ver Tabela 9). Desta forma, os extremos não são recomendados para o eventual desenvolvimento de um sensor sendo necessário então que um valor intermediário de dopagem de Cd no $Zn_{1-x}Cd_xO$ seja investigado.

Os filmes testados foram $Zn_{0,63}Cd_{0,37}O$, $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ e $Zn_{0,30}Cd_{0,70}O$, sendo apresentado apenas a temperatura mais elevada, 100 °C. A Figura 4.8a apresenta a condutividade elétrica normalizada em $t=0$, para as concentrações $x = 0,37$; $0,55$; $0,70$ em função do tempo. Para a concentração mais baixa de Cd ($x = 0,37$ e $V_a = 10,0$ V) o sinal da condutividade elétrica é o mais ruidoso dos três. Já para a amostra com maior concentração de Cd ($x = 0,70$) o valor da tensão aplicada foi o menor das três amostras, no entanto nota-se que após a primeira evacuação dos gases atmosférica os valores iniciais da condutividade elétrica não são mais alcançados. Por último, a amostra com $x = 0,55$ possui um sinal da condutividade elétrica menor, porém com pouco ruído, boa estabilidade e obtido com uma tensão aplicada baixa, bom para uma possível aplicação, além de mostrar boa reprodutibilidade. Destaca-se que os níveis iniciais da condutividade elétrica, para a amostra com $x = 0,55$, foram restaurados após a retirada dos gases atmosféricos aquecidos do interior da câmara de medição.



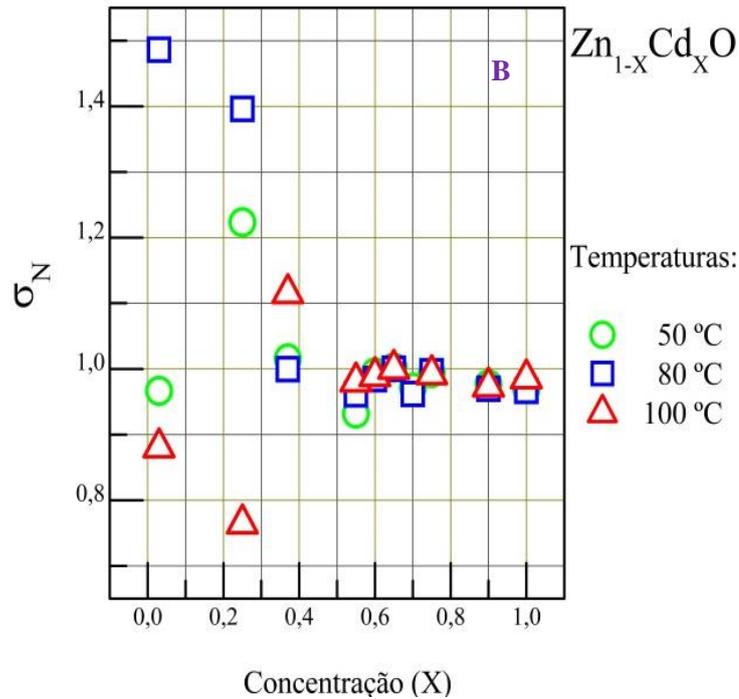


Figura 4.8 – (a) Condutividade elétrica normalizada em função do tempo para os filmes de $Zn_{0,63}Cd_{0,37}O$, $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ e $Zn_{0,30}Cd_{0,70}O$, para a temperatura fixa de 100 °C, mostrando a inserção (seta em azul) e evacuação (seta na cor laranja) dos gases atmosférico do interior da câmara. (b) Amplitude máxima da condutividade elétrica em função da concentração de cádmio para uma série de amostras de $Zn_{1-x}Cd_xO$, com x variando de 0,03 a 1,00, quando submetidas ao contato com ar quente, para as temperaturas de 50 °C, 80 °C e 100 °C.

A Figura 4.8b apresenta os valores máximos da condutividade elétrica das amostras ($Zn_{1-x}Cd_xO$) em relação as temperaturas utilizadas (50 °C, 80 °C e 100 °C) em função da concentração de x . Lembrando que as amplitudes maiores observadas para os materiais onde $x \leq 0,50$, foram obtidas graças às tensões aplicadas mais altas. Para $x > 0,55$ parece ocorrer uma saturação nos valores máximos da condutividade elétrica, para as três temperaturas. Considerando a reprodutibilidade, a boa relação sinal ruído e a possibilidade de se utilizar um sinal de tensão na amostra baixo, este estudo focalizou sua atenção na amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ na busca dos parâmetros adequados que se esperam na preparação de um protótipo de um sensor de gases amperométrico.

Foram utilizados os substratos de vidro e de silício para a deposição do filme com $x = 0,55$, de forma a verificar se a resposta ao gás quente é alterada. Na Figura 4.9a, é apresentada a condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a temperatura fixa de 100 °C. Nesta figura, fica muito claro que a qualidade da resposta (menor nível de ruído) é muito melhor na amostra crescida sobre substrato de silício. A Figura 4.9b observa-se a condutividade elétrica normalizada em função de uma ampla faixa de temperatura, mostrando

as amplitudes máximas. As respostas das amostras crescidas em substrato de silício são significativamente melhores.

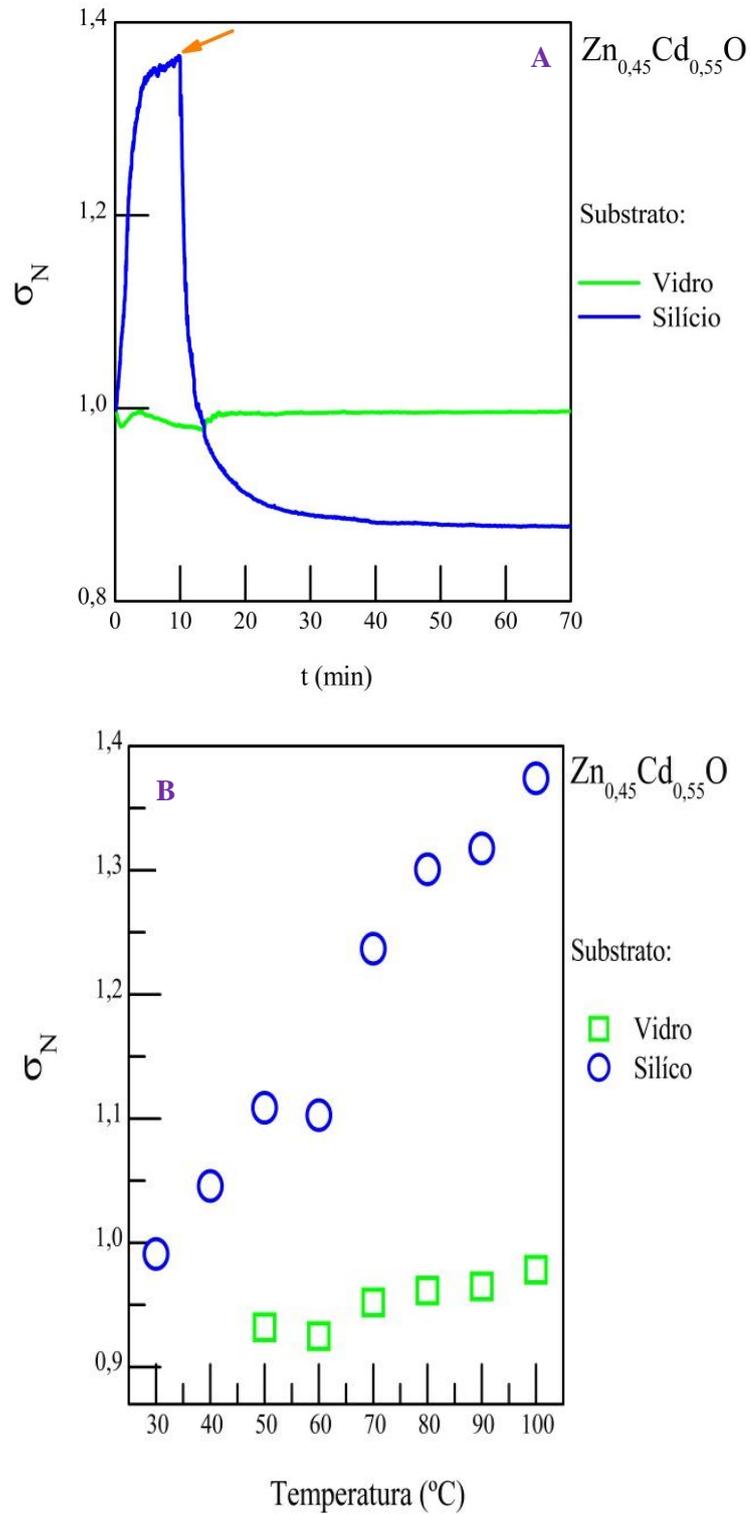


Figura 4.9 – (a) Condutividade elétrica normalizada para as duas amostras de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}$ crescidas sobre substrato de vidro e de silício em função do tempo quando expostas ao gás quente e posteriormente com o gás quente removido (ver seta). (b) Condutividade elétrica normalizada em função da temperatura de trabalho para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de vidro e de silício, mostrando as amplitudes máximas

Estes resultados indicam que o crescimento feito sobre o substrato de silício tem influência significativa nas características elétricas das amostras. É possível que a morfologia da amostra seja alterada de forma significativa, alterando o efeito da superfície dos filmes quando submetidas à atmosfera com gás quente. É possível fazer esta verificação por meio de imagens utilizando microscopia de força atômica. As análises morfológicas com o AFM das amostras $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ crescidas em substrato de vidro e de silício são mostradas nas Figuras 4.10 e 4.11, respectivamente. Estas imagens mostram que a superfície da amostra crescida sobre substrato de silício apresenta maior número de imperfeições, que podem ser defeitos como discordâncias, clusters localizados ou impurezas da atmosfera. Destas imagens, é possível também obter a rugosidade das amostras, que é maior na amostra crescida sobre substrato de silício. Desta forma, é possível sugerir que o efeito do gás quente na condutividade elétrica seja um efeito de superfície, onde a porosidade pode influenciar fortemente na adsorção de moléculas componentes do gás quente.

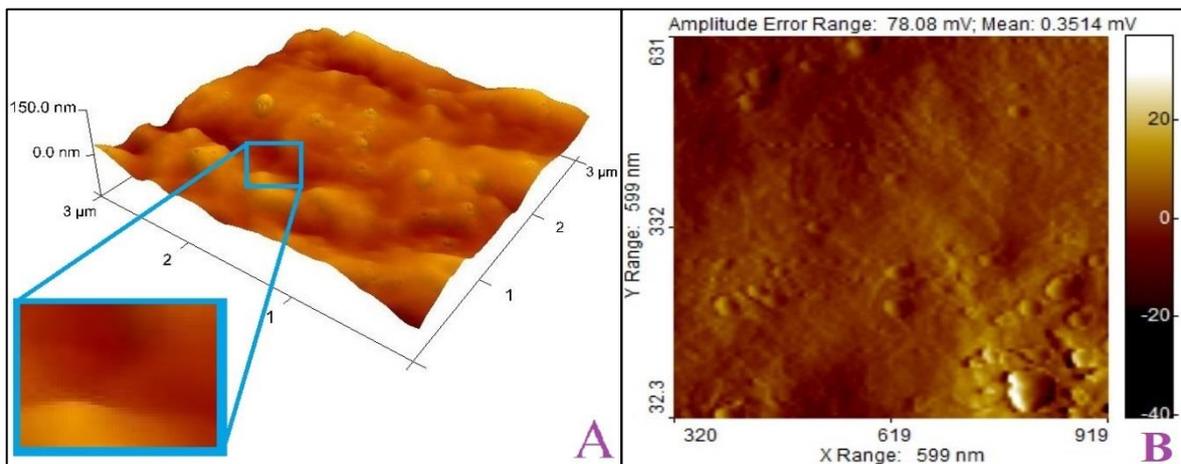


Figura 4.10 – (a) Imagem em 3D para amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de vidro. (b) Imagem em 2D. Os pontos mais claros indicam regiões mais altas e as escuras, regiões mais baixas que podem indicar a presença de discordâncias.

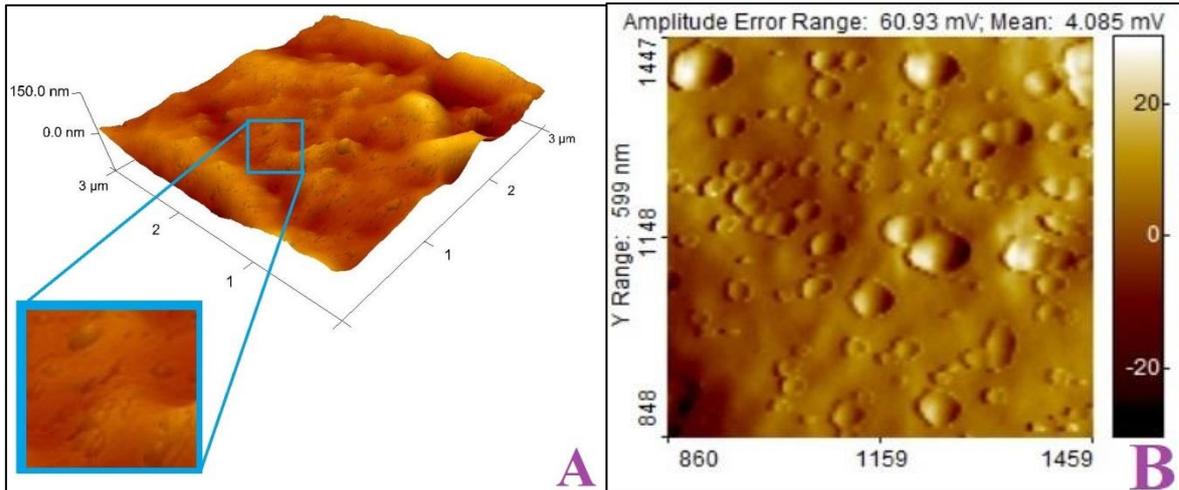


Figura 4.11 – (a) Imagem em 3D para amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, crescida em substrato de silício. (b) Imagem em 2D, onde é possível verificar maior presença de pontos claros indicando regiões mais altas que a condição observada em 4.9b

Observa-se na Tabela 11 que a rugosidade da amostra crescida em substrato de silício é maior e verifica-se a presença de buracos na superfície deste material, através das figuras 4.10 e 4.11.

Tabela 11 - Dados de AFM para a amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ em diferentes substratos

	Substrato	Rq (nm)	Ra (nm)
$Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$	Vidro	13,2	10,7
	Silício	16,1	12,4

A amostra com $x \sim 0,55$, crescida sobre substrato de silício foi investigada também para diferentes temperaturas e tratamento térmico. Assim, é possível fazer uma verificação mais sistemática da condutividade elétrica da amostra.

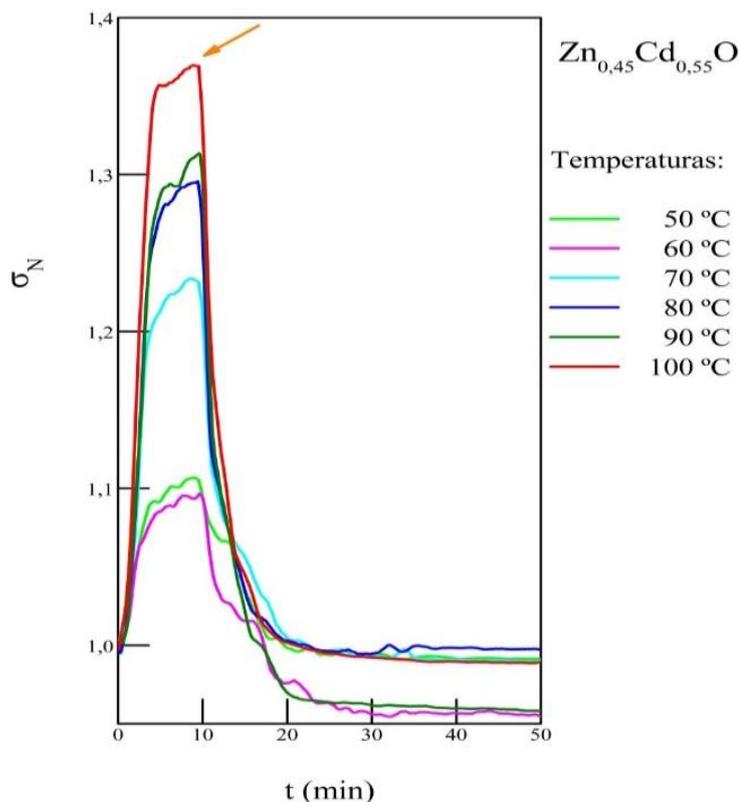


Figura 4.12 – Condutividade elétrica normalizada em função do tempo para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, para as temperaturas fixas de 50, 60, 70, 80, 90 e 100 °C. Em $t=0$, as amostras são expostas ao gás quente. Após 10 minutos, aproximadamente, o gás quente é removido (ver seta).

A Figura 4.12 apresenta a amplitude da condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para as temperaturas fixas de 50 °C, 60 °C, 70 °C, 80 °C, 90 °C e 100 °C. É possível verificar nesta figura que a amplitude máxima da condutividade aumenta com a temperatura quando a amostra é exposta ao gás quente. Esse resultado indica que na condição de maior temperatura, o filme é mais sensível ao gás quente. É necessário verificar se esta sensibilidade é maior quando a amostra passa por um tratamento térmico utilizando gás O_2 e N_2 , que compõe o gás quente ao qual a amostra é submetida. Desta forma, é possível isolar os elementos responsáveis pela sensibilidade do material.

A Figura 4.13 apresenta as curvas de condutividade elétrica normalizada para as amostras com $x \sim 0,55$, para a temperatura fixa de 100 °C, para os tratamentos térmicos (T.T.) realizados com atmosfera de O_2 , N_2 e sem tratamento térmico para comparação. É possível observar que a maior e melhor resposta ocorre para a curva sem tratamento térmico. A curva para o tratamento com N_2 apresenta um valor de amplitude máxima de aproximadamente a metade do valor máximo obtido para a amostra sem tratamento térmico. A curva da amostra submetida ao tratamento com O_2 apresenta somente uma pequena fração da resposta obtida

pela curva sem tratamento. Ou seja, quando realizamos o T.T. em atmosfera de O_2 , ocorre a saturação da superfície com oxigênio e o efeito do gás atmosférico na condutividade elétrica é anulado. Já com T.T. em atmosfera de N_2 o efeito continua.

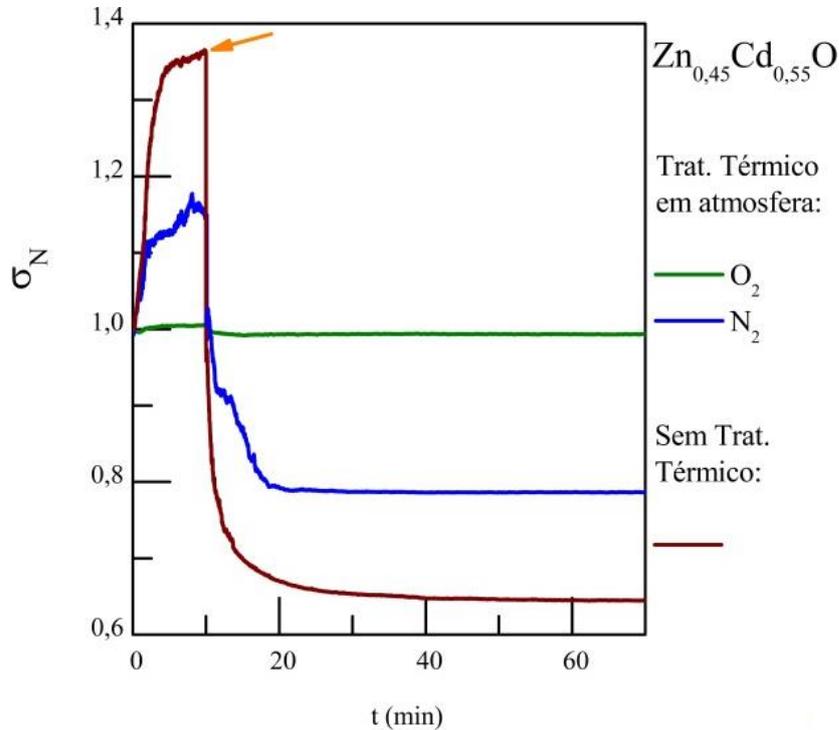


Figura 4.13 – Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$, para a temperatura fixa de $100\text{ }^{\circ}C$. Para comparação foram realizados tratamentos térmicos em atmosfera de O_2 e N_2 e sem tratamento térmico. Todas elas foram expostas ao gás quente em $t=0$. Após 10 minutos, aproximadamente, o gás quente é removido (ver seta).

Foram calculadas as energias de ativação, para os processos onde a condutividade elétrica aumenta com a inserção do gás atmosférico, e energias de captura, para os casos onde esta condutividade diminui. No entanto, não foi observado um comportamento que permitiria associar tais energias com os parâmetros variados: concentração de Cd, variação da temperatura e inserção ou retirada dos gases atmosféricos, ou seja, não obtivemos uma relação causa-efeito que permitisse estabelecer um modelo. Apesar disso, para a amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ foram feitos ajustes com duas exponenciais, τ_1 (não linear) e τ_2 (linear), ver Figura 14a. E os ajustes a partir das curvas de decaimento para $T \sim 50\text{ }^{\circ}C$ e $T \sim 100\text{ }^{\circ}C$ são apresentados nas Figura 14b e Figura 14c, respectivamente.

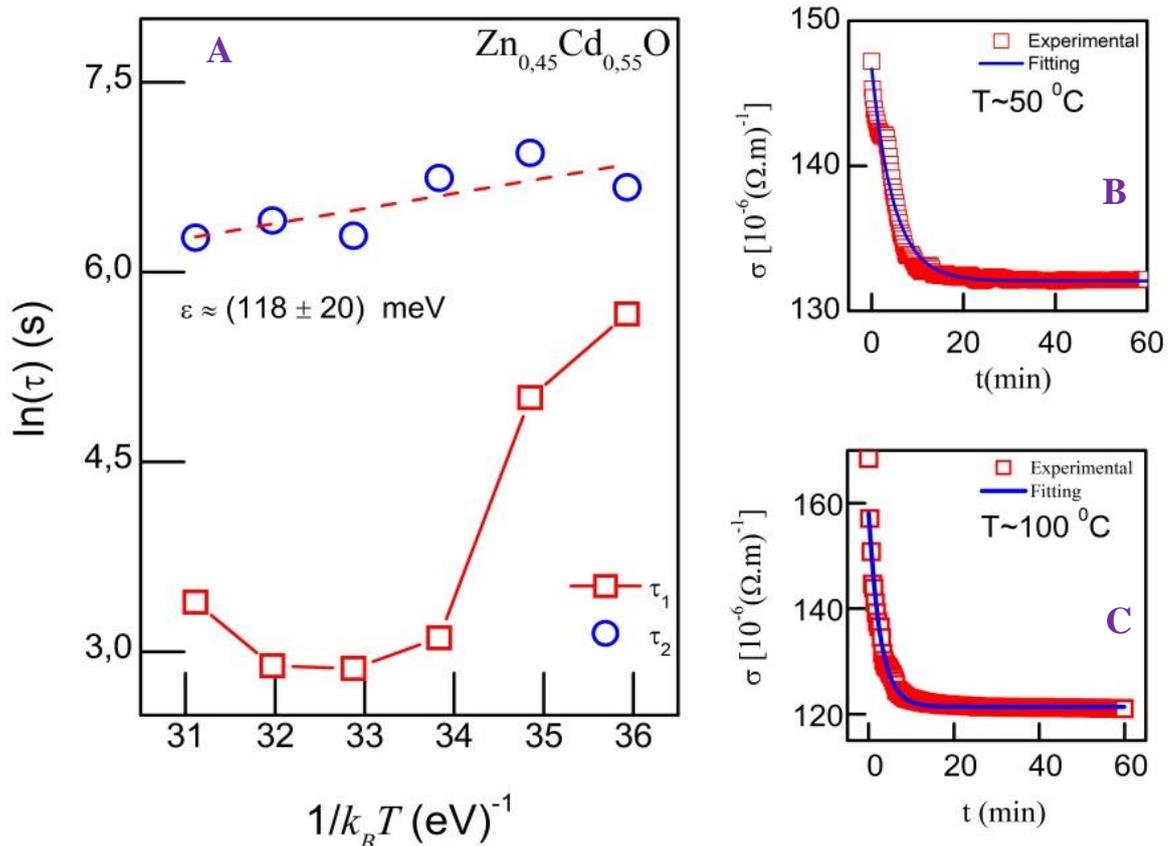


Figura 4.14 – (a) Ajuste, em escala logarítmica, da energia de ativação com relação a $(1/k_B T)$ para a amostra $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$. Curvas de decaimento de condutividade em (b) $T \sim 50$ °C e (c) $T \sim 100$ °C, onde é possível observar maior amplitude do sinal em comparação com a Figura B.

A recombinação de elétrons e buracos é um processo pelo qual os portadores se anulam. A partir da Figura 4.12, que mostra o declínio (após a seta laranja) para todas as temperaturas obtidas através das medições de condutividade elétrica, foi possível obter o tempo recombinação utilizando a Equação 4.2.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (4.2)$$

onde:

- σ condutividade elétrica [$10^{-6}(\Omega.m)^{-1}$]
- t tempo (min)
- τ tempo de recombinação

Da análise da Figura 4.14 e utilizando a Equação 4.2 observa-se que com um ajuste exponencial (τ_1) simples, o ajuste não foi apropriado. Porém, utilizando um segundo ajuste (τ_2), e a Equação 4.3, obteve-se uma melhor aproximação para a curva.

$$\sigma(t) = \sigma_{01} \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + \sigma_{02} \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (4.3)$$

Do tempo de recombinação encontrado pela Equação 4.3 e a partir de um ajuste linear e considerando a Equação 4.4 [75] é possível obter o valor da energia de ativação, $\epsilon_a \sim (118 \pm 20)$ meV:

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\epsilon_a}{k_B T}} \quad (4.4)$$

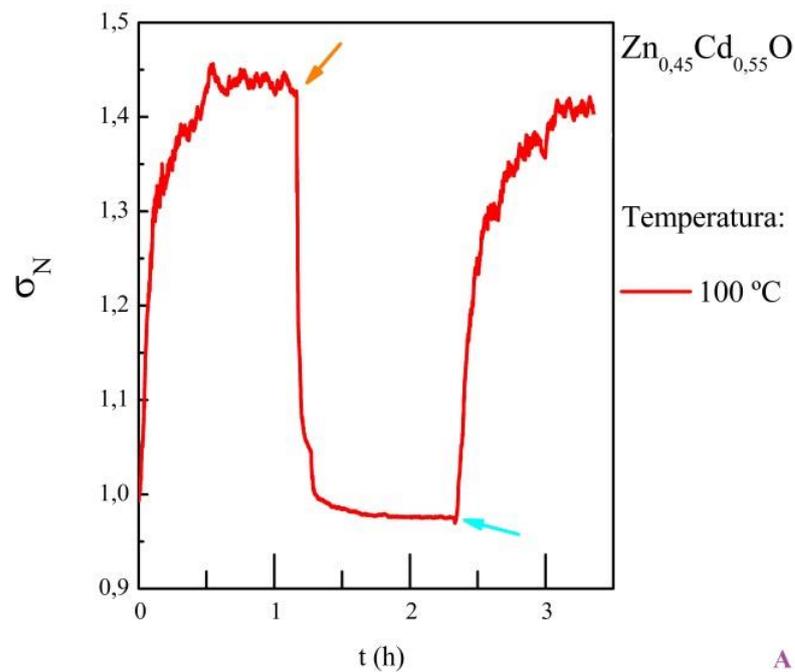
onde:

ϵ_a	energia de ativação
k_B	constante de boltzmann
T	temperatura

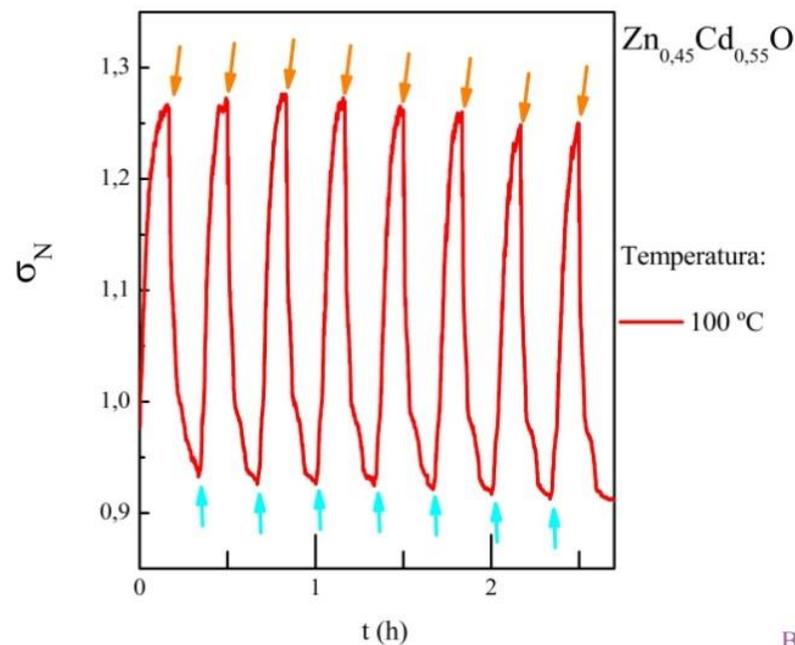
Concluiu-se que predomina um nível de defeito de energia (118 ± 20) meV, para τ_2 . Quando se retira o gás, esse nível de defeito está presente em toda a faixa de temperatura. VARGAS *et. al* [74] relatam que à medida que as temperaturas baixam, aparecem outros níveis de defeitos.

Para mostrar uma possível reprodutibilidade do material, foram realizados testes variando o tempo de exposição ao gás no interior da CMEAT. Na Figura 4.15a é apresentada a condutividade em função do tempo com tempos de medições maiores que os experimentos anteriores. Inicialmente, em $t=0$, os gases atmosféricos ficaram em contato com a amostra por mais de 1 hora, até que o sinal da condutividade elétrica atingisse valores aproximadamente estáveis. Evacuaram-se os gases do interior da CMEAT (seta laranja) por um período de uma hora e seguiu-se a uma nova inserção dos gases atmosféricos no interior do sistema (seta azul).

Na Figura 4.15b, o material esteve sucessivamente em contato com os gases atmosféricos por 10 minutos, seguidos por evacuação dos mesmos gases pelo mesmo período de tempo. Isso foi repetido por oito vezes, simulando a utilização consecutiva de um possível sensor.



A



B

Figura 4.15 – (a) Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de $\text{Zn}_{0,45}\text{Cd}_{0,55}\text{O}$ para a temperatura fixa de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em $t=0$, a amostra é exposta ao gás quente. Após 1 hora, aproximadamente, o gás é removido (seta na coloração laranja). Após cerca de 1 hora realiza novamente a inserção do gás atmosférico quente (seta na coloração azul) no interior da câmara. (b) Condutividade elétrica normalizada em função do tempo, para a amostra de $\text{Zn}_{0,45}\text{Cd}_{0,55}\text{O}$ para a temperatura fixa de $100\text{ }^\circ\text{C}$. Em $t=0$, a amostra é exposta ao gás quente. Após 10 minutos, aproximadamente, o gás é removido (seta na coloração laranja). Após cerca de 10 minutos, realiza novamente a inserção do gás atmosférico quente (seta na coloração azul) no interior da câmara, repetindo este processo por 8 vezes.

Dentre todas as concentração de Cd (x), o filme $Zn_{0,45}Cd_{0,55}O$ foi o que apresentou melhor resposta elétrica. Para este filme foram realizados testes de reprodutibilidade. Os gráficos acima mostram que houve reprodutibilidade, independente do tempo de observação, ou seja a duração da exposição aos gases e a duração da evacuação (1 hora ou 10 min).

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi realizado o estudo em filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$ depositados em diferentes substratos utilizando a técnica de Spray Pirólise, realizando ou não tratamento térmico, sendo investigado a mudança no comportamento da condutividade elétrica para diferentes concentrações de Cd. Estes estudos indicam que tais materiais possuem um bom potencial para o desenvolvimento de sensores de gases, tais como o O_2 .

Usou-se a técnica de Spray Pirólise sobre diferentes substratos e o melhor resultado alcançado da sensibilidade da condutividade elétrica em função da presença de gases atmosféricos foi obtido para a amostra com concentração de Cd igual a $x \sim 0,55$ utilizando substrato de silício. Com esta configuração, obteve-se um sinal menos ruidoso e maior taxa de variação da condutividade quando comparado com o filme crescido sobre substrato de vidro.

As amostras que não sofreram tratamento térmico apresentaram melhores resultados, com maiores variações da condutividade elétrica em função do tempo quando comparadas aos filmes submetidos aos tratamentos térmicos em atmosfera de O_2 ou N_2 , por isso podemos concluir que é viável economicamente buscar a realização do sensor porque o processamento mais simples implica em custo mais baixo.

Através das análises da superfície das amostras utilizando a técnica de AFM foi possível observar um aumento da rugosidade com o aumento da concentração de cádmio, notando-se grãos monocristalinos em algumas amostras. E que o substrato de silício apresenta maior número de imperfeições e de rugosidade em comparação ao substrato de vidro

Para poder explicar a inversão observada no comportamento da condutividade elétrica em função da concentração de cádmio em torno de $x \sim 0,55$ foram propostas duas hipóteses. O primeiro modelo proposto, que descreve quando $x \leq 0,55$, sugere que o aumento da condutividade elétrica com a inserção do gás atmosférico ocorre devido à imigração do Zn intersticial para a superfície e subsequente reação com o $\frac{1}{2}O_2$ adsorvido. Ali eles são incorporados à estrutura cristalina (*wurtzita*) e, por conseguinte, o Zn deixaria de estar em excesso no filme, a separação espacial de cargas é neutralizada para este par, com

consequente redução da camada de depleção, aumentando a condutividade elétrica. E o segundo modelo proposto foi para $x > 0,55$. A diminuição da condutividade elétrica quando da introdução do gás atmosférico no interior da câmara deve ser designada à captura de elétrons por átomos de oxigênio adsorvidos ou que ocupem vacâncias de oxigênio na região do contorno de grão. Uma parcela destes elétrons capturados deve ser da banda de condução e outra porção, corresponde às vacâncias de Cd ionizadas negativamente.

Concluimos assim, através dos dados experimentais apresentados, que o filme com melhor potencial para a construção de um sensor de gases foi o $\text{Zn}_{0,45}\text{Cd}_{0,55}\text{O}$, crescido em substrato de silício e sem tratamento térmico, apresentando boa resposta elétrica e boa reprodutibilidade.

6 TRABALHOS FUTUROS

Nesse capítulo, apresentamos algumas sugestões de trabalhos futuros, para os filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$, baseados em testes preliminares realizados pelo grupo.

Sugere-se a utilização de monóxido de carbono como gás de trabalho, pois se espera boa sensibilidade a este gás: um produto de combustão que tem alta capacidade de oxidação. Apesar de terem sido realizadas algumas medidas com CO, esses resultados não têm significância devido ao baixo volume de dados obtidos.

No crescimento dos filmes utilizando a técnica de Spray Pirólise poder-se-ia utilizar o substrato de quartzo. De acordo com Souza [76], os filmes depositados apresentam-se policristalinos, densos, livres de trincas e com boa distribuição dos elementos químicos. Outra opção também seria realizar o tratamento térmico com outro gás [55].

Finalmente, um protótipo de sensor de gases utilizando filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$, na melhor configuração encontrada através dos testes físicos realizados, poderia ser montado. Um protótipo é a maneira mais rápida e econômica de se definir as reais funcionalidades de um projeto e experimentar o seu uso, devendo ser confeccionada antes mesmo do desenvolvimento propriamente dito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] **Incêndio de Roma.** *INFOPÉDIA*. Disponível em: < [https://www.infopedia.pt/\\$incendio-de-roma](https://www.infopedia.pt/$incendio-de-roma) >. Consultado em 18 de outubro de 2017.
- [2] **Londres em chamas, o grande incêndio.** *REVISTA SUPER INTERESSANTE*, 2 de fevereiro de 2013
- [3] **Incêndio Quase 53 mil hectares arderam na Região Centro** *DIÁRIO DE NOTÍCIAS*. 23 de junho de 2017. Disponível em; < <https://www.dn.pt/lusa/interior/incendios-quase-53-mil-hectares-arderam-na-regiao-centro---dados-provisorios-8586699.html> >. Consultado em 17 de outubro de 2017.
- [4] **Em Niterói, incêndio no Gran Circo Norte-Americano mata mais de 500 pessoas.** O GLOBO. Disponível em: < <https://acervo.oglobo.globo.com/em-destaque/em-niteroi-incendio-no-gran-circo-norte-americano-mata-mais-de-500-pessoas-8969092> >. Acessado em 2 de outubro de 2017.
- [5] **Grande Incêndio de Roraima.** MARK A. COCHRANE. *Revista Ciência Hoje*, vol 27, nº 157, pg 26 -43, janeiro/fevereiro de 2000. *Basic Science and Remote Sensing Initiative*, *Michigan State University* e Instituto do Homem e Meio Ambiente da Amazônia (IMAZON).
- [6] **Morte de jovem eleva para 241 o total de vítimas do incêndio na boate Kiss.** ZERO HORA. 07 de março de 2013. Consultado em 12 de outubro de 2017. Disponível em: < <https://gauchazh.clicrbs.com.br/geral/noticia/2013/03/morte-de-jovem-eleva-para-241-o-total-de-vitimas-do-incendio-na-boate-kiss-4066790.html> >.
- [7] **Incêndio que destruiu, no Rio, o museu mais antigo do país.** FOLHA DE SÃO PAULO E PORTAL UOL. 03 de setembro de 2018. Consultado em 22 de setembro de 2018. Disponível em: < <https://www1.folha.uol.com.br/cotidiano/2018/09/saiba-mais-sobre-o-incendio-que-destruiu-no-rio-o-museu-mais-antigo-do-pais.shtml> >.
- [8] MEIJA, J.; *et al.* (2016). "*Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)*". *Pure Appl. Chem.* 88(3): 265–291. doi:10.1515/pac-2015-0305.

- [9] Dissertação de Mestrado – “**Estudo do Efeito de Transição de Fotocondutividade Negativa para Positiva em Filmes de $Zn_{1-x}Cd_xO$** ” – LUIS MIGUEL BOLAÑOS VARGAS (UNIFEI – 2017).
- [10] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. (1997). *Chemistry of the Elements*, 2ª ed. [S.l.]: Butterworth–Heinemann. 28 pág. ISBN 0080379419. In: *Wikipédia – Oxigen (Oxides and other inorganic compounds)*, pag 14
- [11] KENNETH BARBALACE. *Periodic Table of Elements - Sorted by Ionic Radius*. (1995) Acessado em: 18 de outubro de 2018 <https://EnvironmentalChemistry.com/yogi/periodic/ionicradius.html>
- [12] *Silicon, History and Production*. WIKIPEDIA. Disponível em < <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon> >. Acessado em 04 de abril de 2018
- [13] *Crystal structure of Silicon: face-centered diamond-cubic*. WIKIPEDIA. Acessado em 03 de outubro de 2018 em: < <https://en.wikipedia.org/wiki/Silicon> >
- [14] CLATOT, J.; CAMPET, G.; ZEINERT A.; LABRUGÈRE,C.; ROUGIER, A. *Room temperature transparent conducting oxides based on zinc oxide thin films*. *Applied Surface Science*, Vol. 257, p. 5181–5184, 2011.
- [15] DIAS, C. A. C. M.; JÚNIOR, H. R. P. **Produção e Caracterização de Filmes Finos de Óxido de Zinco Intrínsecos e Dopados com Alumínio e Boro**. *Matéria* (Rio de Janeiro), SciELO Brasil, v. 11, n. 3, p. 267–272, 2006.
- [16] WAGER, J. F.; KESZLER, D. A.; PRESLEY, R. E. *Transparent Electronics*. Springer, 2008.
- [17] CASTRO, S. de; REIS, S. L.; RODRIGUES, A. D.; GODOY, M. P. F. de. *Defects-related optical properties of $Zn_{1-x}Cd_xO$ thin films*. *Materials Science and Engineering: B*, Elsevier, v. 212, p.96–100, 2016.

- [18] GURUMURUGAN, K.; MANGALARAJ , D.; NARAYANDASS, SA.K. (1995), *Structural characterization of cadmium oxide thin films deposited by spray pyrolysis*, *Journal of Crystal Growth* 147, 355-360.
- [19] BHOSLE, V.; PRATER, J.T.; YANG, F.; BURK, D.; FORREST, S.R.; NARAYAN, J. *Gallium-doped zinc oxide films as transparent electrodes for organic solar cell applications*. *Journal of applied physics*, Vol. 102, 2007.
- [20] TSAY, C.Y.; FAN, K.S; WANG, Y.W.; CHANG, C.J.; TSENG, Y.K.; LIN, C.K. *Transparent semiconductor zinc oxide thin films deposited on glass substrates by sol-gel process*. *Ceramics International*, Vol. 36, p. 1791–1795, 2010.
- [21] CHOPPALI, U.; KOUGIANOS, E.; MOHANTY, S.P.; GORMAN, B.P. *Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent*. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, Vol. 94, p. 2351–2357, 2010.
- [22] M. GAUTHIER. *Engineered Materials Handbook Desk Edition, Section 9*, ASM International, 1995, p. 933
- [23] *Fabrication of new C/ZnO/ZnO composite material and their enhanced gas sensing properties*. WANLI JIAO, LEI ZHANG. *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 86, 1 de novembro de 2018, Pag 63-68
- [24] ANDERSON JANOTTI AND CHRIS G. VAN DE WALLE. *Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor*. *Rep. Prog. Phys.* 72 (2009).
- [25] MILÃO, T.M.; OLIVEIRA, J.F.A.; ARAÚJO, V.D.; BERNARDI, M.I.B.. *Zn_{0.97}M_{0.03}O (M= Co, Fe, and V) pigments: thermal, structural, and optical characterization*. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, Vol. 103, p. 873-877, 2011.
- [26] Ü. ÖZGÜR, YA. et. al. *A comprehensive review of ZnO materials and devices*. *J. Applied. Physics*. 98:1-104. (2005).

- [27] R. VITTAL, KUO-CHUAN HO *Zinc Oxide based dye-sensitized solar cells: A review* *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 920-935 (2016).
- [28] KUMAR R., O. AL-DOSSARY, KUMAR G. UMAR A. *Zinc Oxide Nanostructures for NO₂ Gas-Sensor Applications: A Review*. *Nano-Micro Letters*. 7(2):97–120. (2015).
- [29] Y. S. WANG, P. J. THOMAS, AND P. BRIEN. *Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions*. *J. Phys. Chem. B*, 110:21412-21415, (2006).
- [30] DIXIT, H.; SANIZ, R.; LAMOEN, D; PARTOENS, B. *Accurate pseudo potential description of the GW bandsstructure of ZnO*. *Computer Physics Communications*, Vol. 182, p. 2029–2031, 2011.
- [31] **Estrutura cristalinas, cap. 3**. INSTITUTO DE FÍSICA/UFRJ, pg 36. Nota de aula.
- [32] A. ASHRAFI, C. JAGADISH, **Review of zinblende ZnO: stability of metastable ZnO phases**. *J. Appl. Phys.* 102 (2007) 071101
- [33] BENJAH-BMM27. *Unit cells, Zinc compounds*
- [34] S. LIMPIJUMNONG, S. JUNGTHAWAN. *First-principle study of the wurtzite-to-rocksalt homogeneous transformation in ZnO: a case a low-transformation barrier*. *Phys. Rev. B*, 70 (2004), p. 054104, 4 pp.
- [35] CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 7. ed.** Rio de Janeiro: LTC, 2008.
- [36] S. K. VASHEGHANI FARAHANI; et al. (2013). *"Temperature dependence of the direct bandgap and transport properties of CdO"*. *Applied Physics Letter* s.102 (2): 022102. (2013)
- [37] **Hola Informativa sobre Sustancias Peligrosas**. NEW JERSEY DEPARTMENT OF HEALTH Disponível em: < <http://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/2200sp.pdf> >. Acessado em: 30 de setembro. de 2017.

- [38] B. J. LOKHANDE. P. S. PATIL, M. D. UPLANE. *Studies on cadmium oxide sprayed thin films deposited through non-aqueous medium Materials Chemistry and Physics*, vol. 84, 238 (2004).
- [39] VARKEY, A. J. *Transparent conducting cadmium oxide thin films prepared by a solution growth technique. Thin Solid Films*. 239 (2): 211, 1994.
- [40] **Defeitos cristalinos**. UNIOESTE. Consultado em 23 de setembro de 2018. Disponível em; < <http://www.foz.unioeste.br/~lamat/downmateriais/materiaiscap7.pdf> >.
- [41] Tese de Doutorado - "**Estudo da Difusão do Oxigênio em Cerâmicas à Base de ZnO–Bi₂O₃ por Espectrometria de massa de Íons Secundários**" - ANTÔNIO MÁRCIO J. MUCCI DANIEL – REDEMAT (UFOP, UEMF, CETEC - 2009).
- [42] FAN, Z. *Electrical and photoconductive properties of vertical ZnO nanowires in high density arrays*. APPLIED PHYSICS LETTERS 89, 213110 2006
- [43] *Glossary of Wildland Fire Terminology, NATIONAL WILDFIRE COORDINATING GROUP*. (2006)
- [44] **Poder calorífico**. WIKIPEDIA. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/Poder_calor%C3%ADfico >. Acessado dia 03 de dezembro de 2018.
- [45] **Cor**. WIKIPEDIA. Disponível em: < <https://pt.wikipedia.org/wiki/Cor> >. Acessado dia 02 de dezembro de 2018.
- [46] EISBERG, R.; RESNICK, R. **Física quântica**. 20ª tiragem.
- [47] RIBEIRO, H., ASSUNÇÃO, J.V. DE. **Efeitos das queimadas na saúde humana**. Estudos. avançados. São Paulo, v. 16, n. 44, p. 125-148, Apr. 2002.
- [48] RADOJEVIC, M. & HASSAN, H. *Air quality in Brunei Darussalam during the 1998 haze episode. Atmospheric Environment*, v. 33, n. 22, p. 3651-3658, 1999.

- [49] KUNST, C. *Ecología y uso del fuego en la región chaqueña Argentina: una revisión*. Instituto Nacional de Tecnología Agropecuária. Boletim da CIDEU 10: 81-105 January 2011
- [50] Smith, Jane Kapler, ed. 2000. *Wildland fire in ecosystems: effects of fire on fauna*. Gen. Tech. Rep. RMRS-GTR-42-vol. 1. Ogden, UT: U.S. Department of Agriculture, Forest Service, Rocky Mountain Research Station. 83 p.
- [51] KOPROSKI, L. P., A. C. BATISTA; R. V. SOARES. **Ocorrências de incêndios florestais no Parque Nacional de Ilha Grande – Brasil**. Floresta v. 34, n. 2, p. 193-197. 2004.
- [52] **Princípios de funcionamento de um detector de gás**. PERCON. Disponível em: < <http://acessopercon.com.br/percon/sensores-de-gas-principios-e-tecnologias/> >. Acesso em 17 de abril de 2018.
- [53] Z LIN, N. LI, Z. CHEN, P. FU, *The effect of Ni doping concentration on the gas sensing properties of Ni doped SnO₂*, *Sens. Actuators B* 239 (2017) 501–510.
- [54] S. VENKATAPRASAD BHAT *et. al.*, *Photoluminescence and photoconducting properties of ZnO nanoparticles*. *Solid State Communications* 149 (2009) 510_514
- [55] M. MADEL *et. al.*, *Persistent photoconductivity in ZnO nanowires: Influence of oxygen and argon ambient* *Journal of Applied Physics* 121, 124301 (2017); doi: 10.1063/1.4978911
- [56] FERREIRA, E. B. **Estrutura de vidros**. PPG-CEM. USP – São Carlos.
- [57] **Vidro**. WIKIPEDIA. Disponível em: < <https://pt.wikipedia.org/wiki/Vidro> >. Acessado dia 12 de março de 2018.
- [58] **Acetona**. WIKIPEDIA. Disponível em: < <https://pt.wikipedia.org/wiki/Acetona> >. Acessado dia 12 de março de 2018.

- [59] **Isopropanol**. WIKIPEDIA. Disponível em: < <https://pt.wikipedia.org/wiki/Isopropanol> >. Acessado dia 12 de março de 2018.
- [60] **Ácido sulfúrico**. WIKIPEDIA. Disponível em: < https://pt.wikipedia.org/wiki/Ácido_sulfúrico > Acessado dia 12 de março de 2018.
- [61] J.S. CRUZ, G.T. DELGADO, *et. al.* **Optical and electrical characterization of fluorine doped cadmium oxide thin films prepared by the sol–gel method**. *Thin Solid Films*. 515:5381–5385 (2007).
- [62] O. VIGIL, *et.al.* **Structural and optical properties of annealed CdO thin films prepared by spray pyrolysis** *Chem. Phys.* 68:249–252 (2001).
- [63] D.C. LOOK, G.M. RENLUND, R.H. BURGNER, J.R. SIZELOVE, **As-doped p-type ZnO produced by an evaporation/sputtering process**. *Appl. Phys. Lett.* 85:5269–5271 (2004).
- [64] Z. ZHAO, D.L. MOREL, C.S. FERKIDES. **Electrical and optical properties of tin-doped CdO films deposited by atmospheric metalorganic chemical vapor deposition**. *Thin Solid Films*. 413:203–211 (2002).
- [65] ASHOUR, A.; KAID, M. A.; EL-SAYED, N. Z.; IBRAHIM, A. A. **Physical properties of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis technique**. *Applied Surface Science, Elsevier*, v. 252, n. 22, p. 7844–7848, 2006.
- [66] Tese de Doutorado – “**Medidas De Transporte Elétrico Em Semicondutores De gap Estreito**” – SUELEN DE CASTRO (UNIFEI – 2015).
- [67] **Morphological, optical and electrical properties of CdZnO films prepared by Sol-Gel Method**. CAGLAR Y, CAGLAR M, ILICAN S AND ATES A. 2009. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 42 065421
- [68] Dissertação de Mestrado – “**Preparação e caracterização de filmes finos sol-gel de Nb₂O₅ dopados com Li⁺ visando possível aplicação em arquitetura**” LUCIANA DE OLIVEIRA MELO (USP - 2001)

- [69] HIRATSUKA, R. S.; SANTILLI, C.V.; PULCINELLI, S. C. **O processo sol-gel: uma visão físico-química**. Química Nova, v.18, n.2, p.171-80, 1995.
- [70] *Effect of roughness as determined by atomic force microscopy on the wetting properties of PTFE thin films*. J.D. MILLER, S. VEERAMASUNENI, J. DRELICH, M.R. YALAMANCHILI, G. YAMAUCHI. *Polym. Eng. Sci.*, 36 (14) (1996), pp. 1849-1855, 10.1002/pen.10580.
- [71] R.R.L. DE OLIVEIRA, D.A.C. ALBUQUERQUE, T.G.S. CRUZ, F.M. YAMAJI AND F.L. LEITE (2012). *Measurement of the Nanoscale Roughness by Atomic Force Microscopy: Basic Principles and Applications*, *Atomic Force Microscopy - Imaging, Measuring and Manipulating Surfaces at the Atomic Scale*, Dr. Victor Bellitto (Ed.), ISBN: 978-953-51-0414-8, InTech, Available from: <http://www.intechopen.com/books/atomic-force-microscopyimaging-measuring-and-manipulating-surfaces-at-the-atomic-scale/measurement-of-the-nanoscaleroughness-by-atomic-force-microscopy-basic-principles-and-applications>
- [72] **Caracterização Elétrica de uma mistura à Base de Polianilina e Pó de Borracha de Pneu**. MACHADO, W. S. Tese de dissertação de mestrado. UNIFEI, Maio de 2008
- [73] **Principais gases do ar seco**. Alice Marlene Grimm. UFPR, acessado em: < <http://fisica.ufpr.br/grimm/aposmeteo/> >
- [74] VARGAS, L. M. B; CASTRO, S. de; PERES, M. L.; GODOY, M. P. F. de; SOARES, D, A. W, *Tuning positive and negative photoconductivity in Zn_{1-x}Cd_xO films*. *Journal of Alloys and Compounds, Elsevier*, v. 749, p.734–740, 2018.
- [75] L. GUO, X. WANG, L. FENG, X. ZHENG, G. CHEN, X. YANG, F. XU, N. TANG, L. LU, W. GE, B. SHEN, *Temperature sensitive photoconductivity observed in InN layers*, *Appl. Phys. Lett.* 102 (2013), 072103.
- [76] Tese de Doutorado – “**Produção e caracterização de filmes de CDG depositados por spray pirólise sobre quartzo e NiO-CDG**” – JOSEMAR DE SOUZA (UENF – 2012).