

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

**EFEITO DA PRESSÃO NA OBTENÇÃO E NAS PROPRIEDADES ÓTICAS E
SENSORAS DE FILMES FINOS À BASE DE SnO₂ COM A ADIÇÃO DE ZnO**

Doutoranda: Danielle Berger

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela

**ARARAQUARA
2013**

DANIELLE BERGER

**EFEITO DA PRESSÃO NA OBTENÇÃO E NAS PROPRIEDADES ÓTICAS E
SENSORAS DE FILMES FINOS À BASE DE SnO₂ COM A ADIÇÃO DE ZnO**

Tese apresentada ao Instituto de Química de Araraquara, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Orientador: Prof. Dr. José Arana Varela
Co-orientador: Prof. Dr. Sérgio Mazurek Tebcherani

**ARARAQUARA
2013**

FICHA CATALOGRÁFICA

B496e Berger, Danielle
Efeito da pressão na obtenção e nas propriedades óticas e sensoras de filmes finos à base de SnO₂ com a adição de ZnO / Danielle Berger. – Araraquara : [s.n], 2013
104 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química
Orientador: José Arana Varela
Coorientador: Sérgio Mazurek Tebcherani

1. Físico-química. 2. Filme fino. 3. Fotoluminescência. 4. Sensor de gás. I. Título.

DADOS CURRICULARES

1. Dados pessoais:

Nome: Danielle Berger

Nome como citado: **BERGER, D.**

Endereço: Rua prof Francisco Degni, 55. Bairro Quitandinha. Araraquara – SP.
LIEC – Instituto de Química de Araraquara

2. Formação Acadêmica

2000 – 2004 – Graduação em Licenciatura em Química.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, PR. Brasil.

2007 – 2009 – Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais.

Universidade Estadual de Ponta Grossa, UEPG, PR. Brasil.

2009 – 2013 – Doutoranda em Química.

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”. UNESP, Instituto de Química de Araraquara. SP. Brasil.

2.1 Formação complementar

2004 – 2006 – Curso superior em Tecnologia de Alimentos.

Carga horária 2000h. Universidade Tecnológica Federal do Paraná. UTFPR.
Campus de Ponta Grossa, PR. Brasil.

3. Produções

3.1 Artigos completos publicados em periódicos

SEQUINEL, T.; CAVA, S.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S.M.; PIANARO, S.A.; SCHMIDT, S. **Synthesis and characterization of microspheres composed of SnO₂ nanoparticles processed via a chemical route.** Powder Technology. v. 196, p. 180-183, 2009.

3.2 Artigos completos aceitos para publicação em periódicos

BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SILVA, R. M. da; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. **Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films.** Luminescence (Chichester, England Print), 2012.

LAZARO, S.; PENTEADO, R. F.; TEBCHERANI, S. M.; BERGER, D.; VARELA, J. A.; KUBASKI, E. T. **Energia de superfície para nano superfícies de TiO₂ na direção (001).** Química Nova. v. 35, p. 920-923, 2012.

3.4 Trabalhos completos publicados em anais de congressos

BERGER, D.; SEQUINEL, T.; ROSA, A. L. V.; SILVA, G. A. S.; AMARAL, P. R. P.; BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. **Optical properties of ZnO thin films: effect of the pressure treatment.** In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. XI Encontro da SBPMat 2012.

BERGER, D.; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S.; BENTO, A. C. **Nanoindentation studies on glass-ceramic films surfaces obtained by pressure impregnation.** *In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. IX Encontro da SBPMat 2010.*

BERGER, D.; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S.; SCHMIDT, S. **Effect of temperature on SnO₂ glass-ceramics thin films prepared by high pressure.** *In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. IX Encontro da SBPMat 2010.*

3.5 Resumos publicados em anais de congressos

BERGER, D.; SEQUINEL, T.; ROSA, A. L. V.; SILVA, G. A. S.; AMARAL, P. R. P.; BENTO, A. C.; KUBASKI, E. T.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. **Optical properties of ZnO thin films: effect of the pressure treatment.** *In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. XI Encontro da SBPMat 2012.*

KAPLUN, S. M.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; SILVA, S. C. da; BERGER, D.; SEQUINEL, T.; SCHMIDT, S.; VARELA, J. A. **Development and characterization of the Nb₂O₅-MnO₂ system as a ceramic pigment.** *In: XI Brazilian MRS Meeting, 2012, Florianópolis. XI Encontro da SBPMat 2012.*

BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M. **“Effect of ZnO in SnO₂-based oxides obtained using hydrothermal microwave synthesis”.** *In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado. X Encontro da SBPMat 2011.*

BERGER, D.; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; BENTO, A. C. **Nanoindentation studies on glass-ceramic films surfaces obtained by pressure impregnation.** *In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. IX Encontro da SBPMat 2010.*

BERGER, D.; SEQUINEL, T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; SCHMIDT, S. **Effect of temperature on SnO₂ glass-ceramic thin films prepared by high gas pressure.** *In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. IX Encontro da SBPMat 2010.*

MENDONÇA, V. R.; BERGER, D.; GIRALDI, T. R.; LAZARO, S.; TEBCHERANI, S. M.; OLIVEIRA, C. R. **Degradation of Rhodamine B dye by semiconductor oxides: a kinetic study.** *In: IX Brazilian MRS Meeting, 2010, Ouro Preto. IX Encontro da SBPMat 2010.*

BERGER, D.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S.; OLIVEIRA, C. R.; GIRALDI, T. R. **Influence of the temperature on Sn_{0.75}Ti_{0.25}O₂ samples used in dye photodegradation.** *In: International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, 2010, São Pedro. NanoAgri2010.*

BERGER, D.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S.; OLIVEIRA, C. R.; GIRALDI, T. R. **Photocatalytic activity of Sn_xTi_{1-x}O₂ in degradation of the Rhodamine B dye.** *In: International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, 2010, São Pedro. NanoAgri2010.*

LAZARO, S.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; CURY, L. A. M.; OLIVEIRA, C. R.; Klider, K. C. C. W. S.; LONGO, E. **Influence of the interface STO in the Rhodamine B photodegradation process.** *In:* 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM) - VIII Encontro SBPMat, 2009, Rio de Janeiro.

LAZARO, S.; GREIN, A.; PENTEADO, R. F.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; OLIVEIRA, C. R. ; GIRALDI, T. R.; FREGONESI, R.; SEQUINEL, T.; CURY, L. A. M. **A influência do sistema SnO₂TiO₂ na fotodegradação do corante rodamina.** *In:* I Simpósio de Graduação e Pós-Graduação em Química da UEPG "Geração, Aplicação e Divulgação do Conhecimento Científico", 2009, Ponta Grossa.

PIMENTA, J. O.; SILVESTRI, S.; SCHMIDT, S.; SEQUINEL, T.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; LAZARO, S. **Estudo da Infiltração de partículas cerâmicas em vidro por alta pressão.** *In:* I Simpósio de Graduação e Pós-Graduação em Química da UEPG "Geração, Aplicação e Divulgação do Conhecimento Científico", 2009, Ponta Grossa.

SCHMIDT, S.; SILVESTRI, S.; PIMENTA, J. O.; SEQUINEL, T.; LAZARO, S.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S. M.; BERGER, D. **Investigação da nanoindentação e indentação de filmes finos em substratos vítreos.** *In:* I Simpósio de Graduação e Pós-Graduação em Química da UEPG "Geração, Aplicação e Divulgação do Conhecimento Científico", 2009, Ponta Grossa.

SILVESTRI, S.; PIMENTA, J. O.; SCHMIDT, S.; SEQUINEL, T.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; LAZARO, S. **Impregnação forçada de pós para formação de filmes finos sob a influência da temperatura.** *In:* I Simpósio de Graduação e Pós-Graduação em Química da UEPG "Geração, Aplicação e Divulgação do Conhecimento Científico", 2009, Ponta Grossa.

GUIMARÃES, J. M. Jr.; TEBCHERANI, S. M.; BERGER, D.; SCHMIDT, S.; LAZARO, S.; CAVA, S.; SILVESTRI, S. **Síntese do sistema SnO₂-TiO₂ em presença de carvão ativado.** *In:* XVIII Encontro Anual de Iniciação Científica, 2009, Londrina.

CURY, L. A. M.; LAZARO, S.; TEBCHERANI, S. M.; CAVA, S.; LONGO, E.; BERGER, D. **Simulação da Substituição do Alumínio por Manganês e Cobalto na estrutura alfa-alumina.** *In:* XVIII Encontro Anual de Iniciação Científica, 2009, Londrina.

DANIELLE BERGER

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutora em Química.

Araraquara, 16 de setembro de 2013.

BANCA EXAMINADORA



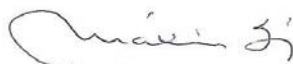
Prof. Dr. JOSÉ ARANA VARELA
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof^a. Dr^a. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MARIO CILENSE
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI
Instituto de Física / USP / São Carlos



Prof. Dr. PAULO SÉRGIO PIZANI
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia / UFSCar / São Carlos

Aos meus pais
Eloir José e Rita

AGRADECIMENTOS

Primeiramente a Deus.

Meu agradecimento segue a todos que contribuíram com a realização e conclusão deste trabalho.

Ao prof. Dr. José Arana Varela pela orientação, dedicação, amizade e todas as discussões para o andamento deste trabalho.

Ao prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani pela co-orientação, amizade e suporte para a conclusão deste trabalho.

A profa. Dra. Maria Aparecida Zaghete Bertochi pelas discussões, amizade e apoio desde o início.

Ao prof. Dr. Mario Cilense por todo auxílio, suporte e colaboração durante o desenvolvimento dos trabalhos que realizamos.

A profa. Dra. Sonia Maria Zanetti pelas orientações nas análises, discussões, amizade e principalmente todo o apoio na finalização do trabalho.

Ao prof. Dr. Máximo Siu Li do IFSC- USP pela colaboração nas análises de fotoluminescência.

Ao prof. Dr. Paulo Sergio Pizani pelas contribuições nas correções.

A todos os professores do programa de pós-graduação.

Ao programa de pós-graduação em Química do Instituto de Química da UNESP de Araraquara.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

A todos os colegas de laboratório do LIEC de Araraquara e São Carlos pelo companheirismo e amizade.

A todos os colegas da UNESP.

A Rose, secretária do LIEC, que sempre esteve presente.

A Neide, pelos ensaios de difração de raios X.

A Larissa e Ana Paula pela disposição nas análises realizadas em São Carlos e pela amizade.

Ao pessoal da secretaria da Pós-Graduação, em especial a Adélia, Célia, Sandra e Wenia pelo profissionalismo e prontidão.

E para finalizar estes agradecimentos, gostaria de agradecer em especial a minha família pela contribuição em todas minhas conquistas, pelos momentos de alegria e suporte nas dificuldades. E também ao Fernando que sempre esteve ao meu lado em todas as decisões me apoiando incondicionalmente.

RESUMO

Neste trabalho foram obtidos filmes finos de SnO₂ com adição de ZnO (1% mol; 1,5% mol; 2% mol) depositados por *spin coating*. Foi realizado estudo pela diferença do tratamento térmico a 330°C por 32h após obtenção de fase cristalina a 550°C por 2h. O tratamento térmico dos filmes finos a 330°C por 32h em forno convencional e em forno sob pressão de 2MPa em ar foi comparado quanto a suas propriedades óticas e sensoras. Para filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h observou-se que a adição de ZnO tem influência no tamanho de grão de 8nm (± 3 nm) para 6nm (± 3 nm). Entretanto para os filmes finos sob pressão de 2 MPa em ar há um aumento do tamanho de grão. Nos filmes finos de SnO₂ e ZnO o tratamento térmico a 330°C por 32hsob pressão de 2 MPa em ar tem grande influência no tamanho de grão e na espessura. Obteve-se fase cristalina tetragonal cassiterita para SnO₂ e fase cristalina hexagonal wurtzita zincita para ZnO. Nos filmes finos de SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO e SnO₂ + 2% em mol de ZnO o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa em ar aparece uma fase secundária de Zn₂SnO₄ como consequência de menor solubilidade de ZnO em SnO₂. As propriedades óticas de fotoluminescência indicaram que o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa em ar leva a um deslocamento para a região em menores comprimento de onda (violeta) onde predominam defeitos rasos como vacâncias de oxigênio. Para os filmes finos com adição de ZnO há uma tendência ao aumento do E_{gap} e maior ordenamento da estrutura. Nas propriedades sensoras obteve-se melhor resposta do gás hidrogênio (H₂) para o filme fino de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa em ar onde há aumento de área superficial específica para reações de adsorção e dessorção do gás H₂.

Palavras-chave: Filme fino. Deposição química. Fotoluminescência. Sensor de gás.

ABSTRACT

In this work thin films of SnO₂ with addition of ZnO using 1% mol, 1,5% mol and 2% mol deposited in Si substrate by spin coating were obtained. A study by different thermal treatment at 330°C for 32h was realized after obtaining crystalline phase at 550°C for 2h. The thermal treatment in thin films at 330°C for 32h in a furnace conventional and in a furnace under pressure of 2MPa was compared to the optical and sensor properties. For the thin films thermically treated at 330°C for 32h in normal conditions of the atmospheric pressure it was observed that when we add ZnO in SnO₂ the grain size decrease from 8nm (± 3 nm) para 6nm (± 3 nm). However for the thin films thermically treated under pressure of 2MPa in air there was an increase in the grain size. In the thin films of SnO₂ and ZnO the thermal treatment at 330°C for 32h under pressure of 2 MPa in air has a great influence in the thickness and the grain size. The thin films crystallize in tetragonal phase cassiterite to SnO₂ and crystallize in hexagonal wurtzite phase zincite to ZnO. In the thin films SnO₂ + 1% mol ZnO, SnO₂ + 1,5% mol ZnO and SnO₂ + 2% mol ZnO the thermal treatment at 330°C for 32h under pressure of 2MPa in air the second phase of the Zn₂SnO₄ appears as a consequence of a minor solubility of ZnO in the SnO₂. The optical properties of photoluminescence show the thermal treatment at 330°C for 32h under pressure of 2MPa in air leads to a violet shift where shallow defects are predominantly in this region like oxygen vacancies. For the thin films with ZnO addicted there is a tendency to increase the E_{gap} and major structure ordering. In the sensor properties was obtained a better response to hydrogen gas (H₂) for the ZnO thin films thermically treated at 330°C for 32h under pressure of 2 MPa in air there is an increase the specific surface area to adsorption and desorption reaction with H₂ gas.

Keywords: Thin film. Chemical deposition. Photoluminescence. Gas sensor.

LISTA DE ABREVIações

BV - banda de valência

BC - banda de condução

cm³/min. - centímetros cúbicos por minuto

DRX – Difração de raios X

EDS – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*

E_g ou E_{gap} - energia de *gap*

FL - fotoluminescência

FTO – *fluorine-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com flúor)

JCPDS – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*

MEV-FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo

O_i – oxigênio intersticial

Sn_i – estanho intersticial

SnO₂ - dióxido de estanho

UV – radiação ultravioleta

V_o – vacância de oxigênio

V_{Zn} - vacância de zinco

V_{Sn} - vacância de estanho

ZnO - óxido de zinco

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1- Valores do tamanho de cristalito para os filmes finos de SnO₂, ZnO e SnO₂ com adição de ZnO tratados termicamente a 330°C por 32 h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa. 56
- Tabela 2- Valores de número de onda e modos de vibração dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2 MPa obtidos pela espectroscopia no infravermelho enumerados na figura 5.4.1 (A) e (B). 59
- Tabela 3 - Resumo dos valores de tamanho de cristalito e tamanho de grãos dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa. 71
- Tabela 4- Resumo dos valores estimados da espessura dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa. 71
- Tabela 5- Valores de *band gap* dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa. 76
- Tabela 6- Valores de porcentagem de cada banda de emissão de fotoluminescência dos filmes finos. 81

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1- Ilustração das bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0^{\circ}\text{K}$. 21
- Figura 2- Representação da estrutura rutilo, esferas maiores (O^{2-}), esferas menores (Sn^{4+}). 23
- Figura 3- Representação da estrutura hexagonal da wurtzita. 25
- Figura 4- Ilustração genérica das reações básicas que ocorrem no método dos precursores poliméricos ou método Pechini. 30
- Figura 5- Fluxograma da obtenção da resina de estanho. 40
- Figura 6- Fluxograma da obtenção da resina de zinco. 41
- Figura 7- Fluxograma da obtenção da resina de estanho - zinco. 42
- Figura 8- Ilustração da técnica de deposição em filmes por *spin coating*. 43
- Figura 9- Ilustração da amostra de filme fino depositado em substrato de silício com eletrodo de ouro na superfície. 44
- Figura 10- Análise térmica diferencial para as resinas de estanho, estanho com adição de ZnO, e ZnO. (a) SnO_2 , (b) $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO, (c) $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ em mol de ZnO, (d) $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO, (e) ZnO. 52
- Figura 11- Difrátogramas das amostras de filmes finos de (a) SnO_2 , (b) $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO, (c) $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ em mol de ZnO, (d) $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO, (e) ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e indicação dos planos de difração de SnO_2 (em roxo) e ZnO (em preto). 53
- Figura 12- Difrátogramas das amostras de filmes finos de (a) SnO_2 , (b) $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO, (c) $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ em mol de ZnO, (d) $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO, (e) ZnO tratados termicamente a 330°C por 32 h sob pressão de 2MPa e indicação dos planos de difração de SnO_2 (em roxo), Zn_2SnO_4 (em rosa) e ZnO (em preto). 54
- Figura 13- Espectroscopia no infravermelho dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em (A) condições normais de pressão atmosférica e (B) sob pressão de 2 MPa. 58

- Figura 15- Micrografia do filme fino de SnO₂ tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 61
- Figura 16- Micrografia do filme fino de SnO₂ + 1% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 62
- Figura 17- Micrografia do filme fino de SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 63
- Figura 18- Micrografia do filme fino de SnO₂ + 2% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 64
- Figura 19- Micrografia do filme fino de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 65
- Figura 20- Micrografia do filme fino de SnO₂ tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 66
- Figura 21- Micrografia do filme fino de SnO₂ + 1% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 67
- Figura 22- Micrografia do filme fino de SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 68
- Figura 23- Micrografia do filme fino de SnO₂ + 2% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 69
- Figura 24- Micrografia do filme fino de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm). 70
- Figura 25- Representação dos defeitos em níveis profundos (a) e em níveis rasos (b) no *band gap*. 72

- Figura 26- Espectroscopia no ultravioleta dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e representação da extrapolação da curva fit linear. 73
- Figura 27- Espectroscopia no ultravioleta dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa e representação da extrapolação da curva fit linear. 74
- Figura 28- Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Filmes finos de SnO₂; SnO₂ + 1% em mol de ZnO; SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO; SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO. Observado (experimental), Calculado (função Gaussiana), cores (comprimento de onda onde ocorre o máximo de emissão em nm). 78
- Figura 29- Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Filmes finos de SnO₂; SnO₂ + 1% em mol de ZnO; SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO; SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO. Observado (experimental), Calculado (função Gaussiana), cores (comprimento de onda onde ocorre o máximo de emissão em nm). 79
- Figura 30- Representação do filme fino como sensor interagindo com um gás qualquer. 86
- Figura 31- Sinal do sensor dos filmes finos de SnO₂, SnO₂ + 1% em mol de ZnO, SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO, SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2 MPa (B). 88
- Figura 32- Tempo de resposta dos filmes finos de SnO₂, SnO₂ + 1% em mol de ZnO, SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO, SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2MPa (B). 89
- Figura 33- Tempo de recuperação dos filmes finos de SnO₂, SnO₂ + 1% em mol de ZnO, SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO, SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2MPa (B). 90
- Figura 34- Medida da resistência elétrica em função do tempo de exposição do gás hidrogênio e tempo de exposição do gás de referência (ar sintético) dos filmes finos de SnO₂, SnO₂ + 1% em mol de ZnO, SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO, SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2MPa (B). 92

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	18
2 SEMICONDUTORES	19
2.1 Semicondutor extrínseco do tipo-n	19
2.2 Semicondutor extrínseco do tipo-p	19
2.3 Teoria de bandas de energia	20
2.4 Dióxido de Estanho (SnO ₂)	22
2.5 Óxido de zinco (ZnO)	24
2.6 Sistema SnO ₂ -ZnO	26
2.7 Métodos de síntese	28
2.7.1 Método dos precursores poliméricos	29
2.8 Filmes finos	31
2.8.1 Deposição de filmes	32
2.9 Sensor de gás	34
2.9.1 Sinal do sensor (S)	34
2.9.2 Sensibilidade (<i>m</i>)	35
2.9.3 Tempo de resposta (<i>t</i> _{resposta}) e Tempo de recuperação (<i>t</i> _{recuperação})	35
2.9.4 Seletividade (<i>m</i> _{ij})	36
2.10 Luminescência	37
3.1 Objetivo geral	38
3.2 Objetivos específicos	38
4 MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1 Resina de citrato de estanho pelo método dos precursores poliméricos	39
4.2 Resina de citrato de zinco pelo método dos precursores poliméricos	40
4.3 Resina de estanho e zinco	41
4.4 Limpeza dos substratos	42
4.5 Deposição dos filmes e tratamento térmico	43
4.6 Análise térmica (TG/DTA)	44
4.7 Difração de raios X (DRX)	44

4.8 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)	46
4.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)	47
4.10 Espectroscopia no ultravioleta (UV)	48
4.11 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)	49
4.12 Propriedades sensoras	50
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	51
5.1 Análise térmica diferencial	51
5.2 Análise estrutural dos filmes finos	53
5.3 Análise morfológica dos filmes finos	60
5.4 Análise das propriedades óticas dos filmes finos	72
5.5 Análise das propriedades sensoras dos filmes finos	84
6 CONCLUSÕES	94
7 TRABALHOS FUTUROS	95
REFERÊNCIAS	96

1 INTRODUÇÃO

O progresso que tem sido feito no entendimento e desenvolvimento de materiais nos últimos anos é de larga escala, porém remanescem desafios tecnológicos onde se requer materiais mais sofisticados e especializados.

Quando nos referimos ao estudo das propriedades dos materiais, é de se supor que adições de outro material acarretem em modificações nas propriedades de origem. Estas alterações nas propriedades, sejam elas físicas ou químicas, muitas vezes são fundamentais para a melhoria na aplicabilidade do material em tecnologias.

Alguns óxidos recebem atenção especial na formação de filmes finos devido as suas propriedades físico-químicas e utilização tecnológica. O uso de sensores em refinarias já está bem estabelecido, entretanto, recentemente tem-se percebido o uso de sensores nos mais diversos estabelecimentos como no comércio e em modernas residências. Esta demanda por sensores de gás tem incentivado a pesquisa nesta área para um maior desenvolvimento de novos tipos de sensores, visando melhorias na qualidade e baixo custo.

Existem diferentes tipos de sensores, os mais comuns são sensores eletroquímicos, sensores catalíticos, de infravermelho, de fotoionização e sensores de estado sólido. Dentre eles, podemos destacar os sensores de estado sólido, os quais são fabricados a partir de materiais nano estruturados a base de metais-óxidos obtidos por diferentes técnicas.

O estudo de variáveis no sistema de obtenção de sensores nos revelam novos parâmetros de qualidade e um amplo setor a ser explorado. Neste trabalho, o tratamento em pressão para deposição foi utilizada na obtenção de filmes finos para serem avaliadas as propriedades óticas e de sensor.

Esta metodologia baseia-se na aplicação de pressão na etapa de deposição, permitindo que filmes finos com um alto grau de cristalinidade sejam obtidos a uma temperatura de cristalização mais baixa quando comparadas com outras técnicas de deposição.¹⁻³

2 Semicondutores

A ligação em semicondutores é covalente (ou predominantemente covalente) e relativamente fraca o que significa que os elétrons de valência não estão tão fortemente ligados aos átomos. Consequentemente, estes elétrons são mais facilmente removidos por excitação térmica do que são os elétrons dos isolantes.⁴

Os semicondutores podem ser divididos em semicondutores puros que apresentam exclusivamente propriedades intrínsecas e semicondutores dopados que apresentam propriedades intrínsecas e extrínsecas. Semicondutores intrínsecos são aqueles que nos quais o comportamento elétrico baseia-se na estrutura eletrônica inerente ao material puro. Quando as características elétricas são ditadas por átomos de impurezas, diz-se que o semicondutor é extrínseco. Os semicondutores extrínsecos podem ainda serem classificados em semicondutores extrínsecos do tipo-n e semicondutores extrínsecos do tipo-p.

2.1 Semicondutor extrínseco do tipo-n

Ocorre quando o número de elétrons na banda de condução excede o número de buracos na banda de valência ($n \gg p$). Os elétrons são os principais portadores de carga. Para semicondutores do tipo-n, o nível de Fermi é deslocado para cima da banda vazia, para dentro da vizinhança do estado doador; sua posição exata é uma função tanto da temperatura quanto da concentração de doador.

Semicondutores do tipo-n como o dióxido de estanho (SnO_2) e o óxido de zinco (ZnO) possuem o “*band gap*” entre 3,4 eV e 3,6 eV⁵ para o SnO_2 e 3,2 eV para ZnO .⁶ Impurezas como adição de óxidos de manganês, titânio e cobalto causam defeitos na rede estrutural de SnO_2 e ZnO aumentando a formação de vacâncias de oxigênio tornando-os semicondutores do tipo-n.

2.2 Semicondutor extrínseco do tipo-p

Ocorre quando buracos estão presentes numa concentração muito maior do que os elétrons ($p \gg n$). Os buracos (partículas positivamente carregadas) são os principais responsáveis pela condução elétrica. Para semicondutores do tipo-p, o nível de Fermi está posicionado dentro da banda vazia e perto do nível do aceitador.

Semicondutores extrínsecos (tanto do tipo-n quando do tipo-p) são produzidos a partir de materiais que tem inicialmente uma pureza extremamente alta tendo teores totais de impureza da ordem de 10^{-7} at%. São intencionalmente adicionadas controladas concentrações de doadores específicos ou aceitadores específicos usando-se várias técnicas.^{4;7}

2.3 Teoria de bandas de energia

Em um átomo isolado, um elétron tem estados quânticos estacionários caracterizados por níveis de energia discretos e quantizados, correspondendo aos orbitais atômicos designados por 1s, 2s, 2p, 3s, 3p, 3d, etc. Em um átomo com muitos elétrons, o estado fundamental é obtido distribuindo os vários elétrons nos níveis de menor energia possível, obedecendo aos Princípios da Construção e de Exclusão de Pauli. Como o elétron é dotado de spin, cada estado orbital comporta dois elétrons com spins opostos.⁷

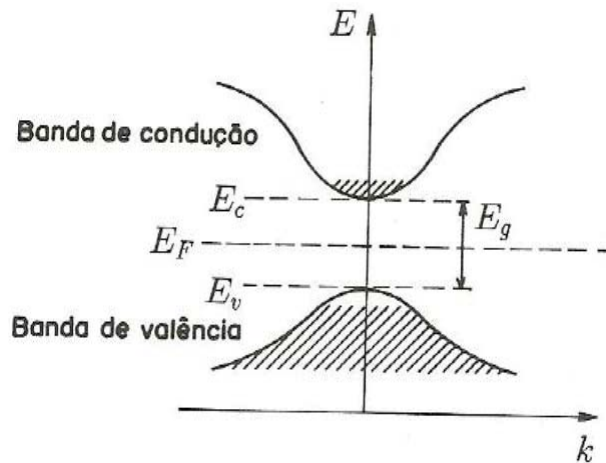
O efeito do potencial periódico sobre a distribuição energética dos elétrons livres é a separação dos estados energéticos em bandas permitidas e proibidas. A banda ocupada por elétrons de valência é denominada de banda de valência (BV) e a banda ocupada por elétrons de condução é denominada de banda de condução (BC).

O nível de energia acima do qual não há estados ocupados à temperatura zero Kelvin ($T = 0^\circ \text{K}$) é chamado nível de Fermi, então este é o orbital mais alto ocupado a $T = 0^\circ \text{K}$. O modelo conhecido como teoria de bandas, nos permite prever que sólidos com bandas semipreenchidas apresentarão a energia de Fermi no interior de uma banda permitida e, portanto, sob aplicação de um campo elétrico responderão com a condução de corrente.⁷

Em um cristal a temperatura zero Kelvin (no estado fundamental), há várias bandas cheias com elétrons. As propriedades de condução do cristal dependem do fato da última banda estar cheia ou não de elétrons. Na realidade é a natureza ondulatória dos elétrons nos cristais que dá origem as bandas de energia.⁷ Quando a banda não está completamente preenchida, os elétrons próximos ao nível de Fermi podem ser facilmente promovidos para os níveis vazios mais próximos. Como resultado, eles são móveis, e podem mover-se com uma relativa liberdade através do sólido.⁷ Na figura 1 a diferença de energia entre a BV e a BC é denominada

energia de “*gap*” (E_g), a energia de condução (E_c) e energia de valência (E_v). Na metade da banda vazia está representada a energia de Fermi (E_F).

Figura 1- Ilustração das bandas de valência e de condução em semicondutores. As regiões hachuradas representam a ocupação dos elétrons em $T > 0^\circ\text{K}$.



Fonte: Rezende, (1996).⁴

A distinção entre semicondutores e isolantes reside na largura das bandas, para materiais semicondutores ela é estreita ($< 4 \text{ eV}$), enquanto que para materiais isolantes ela é relativamente larga ($> 4 \text{ eV}$).⁸

Os semicondutores são caracterizados por uma BV cheia e uma BC vazia a $T = 0^\circ\text{K}$. A concentração de elétrons na BC de um semicondutor puro varia exponencialmente com a temperatura, o que faz sua condutividade depender fortemente da temperatura.⁷

A passagem de elétrons da BV para a BC deixa na BV, estados que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados de buracos. Os elétrons na BC e os buracos na BV produzem corrente elétrica quando submetidos à ação de um campo externo. Então a condutividade do material dependerá do número de elétrons que passam da BV para a BC, quanto menor for a energia que separa as duas bandas e maior for a temperatura, maior será a condutividade do material.⁷ A condutividade dos semicondutores também pode ser drasticamente alterada pela presença de impurezas, ou seja, de átomos diferentes do que compõem o cristal puro.

2.4 Dióxido de Estanho (SnO₂)

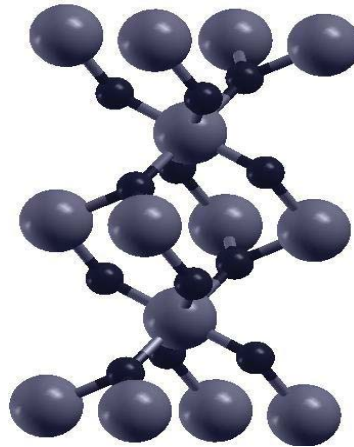
Acredita-se que a mineração do estanho tenha se iniciado na Cornualha e Devon (Indústria de mineração de estanho de Dartmoor), Inglaterra, desde o tempo dos romanos até o século XX, desenvolvendo um próspero comércio de estanho com as civilizações do mediterrâneo. Atualmente tais minas são economicamente inviáveis. O minério mais importante de estanho é a cassiterita encontrado em depósitos aluviais ou do tipo *placer* e ocorrem na Malásia, Tailândia, Indonésia e Rússia. Na América do Sul ocorre na Bolívia como em veios hidrotermais e no Brasil, no estado de Rondônia e vale do rio Pitinga no estado do Amazonas.⁹ O estanho é um elemento relativamente escasso, com uma abundância na crosta terrestre de aproximadamente 2 ppm.

O estanho apresenta-se em compostos estáveis de valência +2 e +4. Os cátions Sn⁺² existem na forma de íon simples, que é fortemente redutor, mas o Sn⁺⁴ é covalente e estável.⁹ O SnO₂ possui estrutura cristalina tetragonal, grupo espacial D_{4h} ($P4_2/mnm$) e duas unidades moleculares para a célula primitiva ($Z=2$).¹⁰ Assim como os dióxidos de GeO₂, SnO₂ e PbO₂, o SnO₂ possui uma similaridade a estrutura do rutilo (TiO₂)¹¹, com coordenação 6:3.⁹ A estrutura do rutilo é encontrada em muitos cristais, onde a relação de raios (razão entre raio do cátion pelo raio do ânion) se situa entre 0,41 e 0,73. Esta relação de raios sugere um número de coordenação 6 para um dos íons. Na maioria das vezes o íon maior (geralmente o ânion) forma a estrutura da cela unitária enquanto que o outro íon menor (geralmente o cátion) preenche os interstícios da cela.

Nesta estrutura cristalina (Figura 2), cada íon Sn⁴⁺ está coordenado a seis ânions de Oxigênio (O²⁻), em um arranjo octaédrico. Por sua vez, cada íon O²⁻ está coordenado a três íons Sn⁴⁺. A cela unitária, isto é, a unidade estrutural que se repete, não é um cubo, uma vez que um dos eixos é 30% mais curto que os outros dois. Os parâmetros de rede para a estrutura da célula do rutilo tetragonal são $a=b \neq c$.^{8;9}

Quando puro, o SnO₂ densifica muito pouco em condições normais de pressão durante o processo de sinterização. Esta dificuldade em obter este óxido denso é justificada pela alta difusão na superfície em baixas temperaturas e também, devido a alta pressão parcial do SnO₂ a altas temperaturas.¹²

Figura 2- Representação da estrutura rutilo, esferas maiores (O^{2-}), esferas menores (Sn^{4+}).



Fonte: próprio autor.

Supõe-se geralmente que a baixa densificação do SnO_2 puro é causada pela predominância de mecanismos não densificantes, tais como evaporação-condensação.¹¹ Estes mecanismos, que são responsáveis apenas pelo crescimento de grãos e formação de pescoços entre as partículas durante a sinterização, não promovem a densificação.¹³ Para minimizar este efeito, a adição de dopantes permite aumentar o transporte de massa e obter cerâmicas densas de SnO_2 .^{14;15}

Diversos estudos em sinterização e densificação do SnO_2 tem utilizado como dopantes CoO ¹³, MnO_2 ^{13;16}, TiO_2 ¹⁷ e ZnO ^{15;18}, enquanto outros estudos tem em foco as propriedades elétricas deste sistema policristalino^{19;20}, particularmente aqueles relacionados às suas características não-ôhmicas. As cerâmicas de SnO_2 podem ser processadas para se obter cerâmicas densas^{10;13} ou cerâmicas porosas.^{21;22} Pesquisas tem sido realizadas para o uso de SnO_2 em aplicações tecnológicas como pigmento cerâmico²³, sensores²¹, catalisadores²² e dispositivos optoeletrônicos.²⁴

As propriedades sensoras de SnO_2 dependem não só de fatores na superfície, mas também da estequiometria do óxido, metodologia empregada, temperatura e atmosfera de calcinação, e principalmente, na alta área específica decorrente da baixa densificação desta cerâmica.^{11;21;25;26} Recentes pesquisas mostram que as propriedades de SnO_2 dependem muito do tamanho do cristalito e área de superfície específica.²⁵ Além disso, a temperatura de funcionamento e a sensibilidade são parâmetros que podem ser melhorados quando o SnO_2 apresenta-se em escala nanométrica.²⁶ Um semiconductor usado como dopante em cerâmicas

de SnO_2 muito estudado devido as suas propriedades de fotoluminescência e como sensor de gás é o ZnO .²⁷

2.5 Óxido de zinco (ZnO)

O zinco é um elemento químico essencial para a vida o qual intervém no metabolismo de proteínas e ácidos nucleicos, estimulando a atividade de mais de 100 enzimas, colabora no bom funcionamento do sistema imunológico sendo necessário para cicatrização dos ferimentos, intervém nas percepções do sabor e olfato e na síntese do DNA.⁹

As ligas metálicas de zinco (Zn) têm sido utilizadas durante séculos - peças de latão datadas de 1000-1400 a.C. foram encontrados na Palestina, e outros objetos com até 87% de zinco foram achados na antiga região da Transilvânia. A principal aplicação do zinco (cerca de 50% do consumo anual) está na galvanização do aço ou ferro para protegê-los da corrosão. Ele também pode ser usado em protetores solares, em forma de óxido, pois tem a capacidade de barrar a radiação solar.⁹

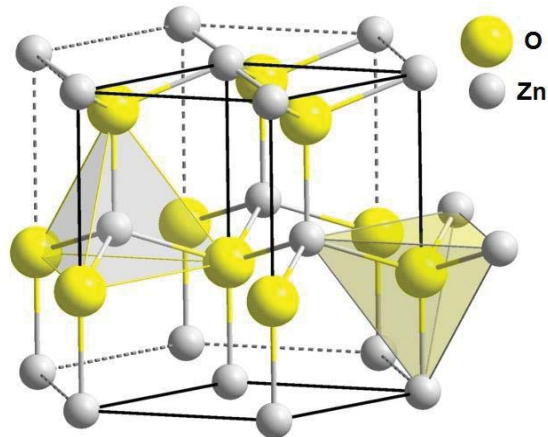
O zinco é o 23º elemento mais abundante na crosta terrestre. As jazidas mais ricas contêm cerca de 10% de ferro e entre 40% e 50% de zinco. Os minerais dos quais se extrai o zinco são a esfalerita (sulfetos como $(\text{ZnFe})\text{S}$), smithsonita (carbonatos como ZnCO_3) e hemimorfita (silicatos como $\text{Zn}_4(\text{OH})_2(\text{Si}_2\text{O}_7)\cdot\text{H}_2\text{O}$). Os minérios de zinco são concentrados por flotação e aquecidos ao ar, para formarem ZnO e SO_2 (usado na fabricação de H_2SO_4). As reservas mundiais cuja exploração é economicamente viável ultrapassa a casa dos 220 milhões de toneladas, a maior parte nos Estados Unidos, Austrália, China e Cazaquistão.⁹

O ZnO existe em três formas distintas: wurtzita (hexagonal), blenda de zinco (cúbico) e *rocksalt* (sal de cozinha, estrutura do cloreto de sódio) (cúbico). A estrutura wurtzita é mais estável em condições ambiente e possui simetria do cristal hexagonal com o grupo espacial $P6_3mc$.⁹

O ZnO é um semicondutor não estequiométrico caracterizado por exibir metal em excesso (Zn_{1+x}O) ou deficiência em oxigênio (ZnO_{1-x}). Este metal em excesso incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais (Zn_i), ocorrendo a formação de vacâncias de oxigênio (V_O). Estes defeitos ionizam-se e doam elétrons para a banda de condução, tornando o material um semicondutor

intrínseco do tipo-*n*.²⁸ Nesta estrutura, o ZnO consiste em uma estrutura hexagonal na qual, cada átomo de zinco está localizado no centro de um tetraedro e coordenado a quatro outros átomos de oxigênio (Figura 3).

Figura 3- Representação da estrutura hexagonal da wurtzita.



Fonte: Pianaro,(1990).²⁹

O oxigênio é um átomo altamente eletronegativo e atrai os elétrons da camada 4s dos íons de Zinco, que fica mais estável com os orbitais 3d preenchidos. A transferência dos elétrons 4s do Zinco para o Oxigênio não é completa e a ligação resultante no óxido de zinco situa na fronteira entre a ligação covalente e a iônica. Os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40% do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions deixando espaços livres. Assim a estrutura do ZnO é relativamente aberta, pouco compacta com todas as posições octaédricas e metade das posições tetraédricas vazias. Desse modo é relativamente fácil incorporar impurezas ou dopantes na célula do ZnO.⁹

O uso de ZnO possui vantagens como, baixo custo, capacidade de processamento a baixas temperaturas, tem alta mobilidade elétrica ($200\text{cm}^2/\text{Vs}$, na forma cristalina), apresenta forte resistência a energia de radiação para aplicações de uso espacial³⁰, é um material promissor para aplicações óptico-eletrônicas³¹ devido a sua estabilidade química e térmica. O ZnO tem grande potencial em dispositivos fotônicos nanoestruturados para sensores químicos e biológicos³², filmes finos³³, diodos emissores de luz³⁴, diodos laser³⁵, catálise³⁶ e sensores de gases.²⁷

Pós de ZnO com dimensões nanométricas tem suas propriedades de sensor de gás relacionadas ao método de síntese e às condições empregadas na sua preparação. A otimização de parâmetros na obtenção de óxidos podem ser comprovadas pela caracterização do material como sensor de gás através da resposta e limite de detecção do gás em estudo.²⁷

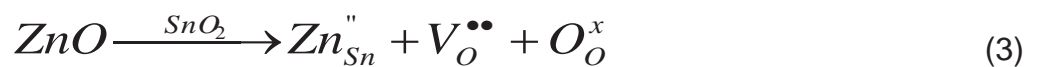
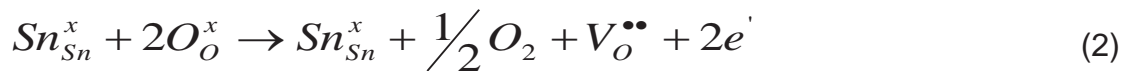
Esta resposta de sensor de ZnO é atribuída à quimissorção de oxigênio na superfície do filme pelos sítios ativos e à capacidade de reação de oxidação-redução na superfície do óxido do gás detectado no teste de sensor.²⁷ Relacionando as propriedades do SnO₂ dopado com ZnO temos a seguir estudos que propõem os mecanismos de interação entre estes óxidos.

2.6 Sistema SnO₂-ZnO

Os cátions de zinco (Zn²⁺) e estanho (Sn⁴⁺) não são isovalentes quando substituídos um pelo outro em uma solução sólida. O raio iônico do Sn⁴⁺ é 0,069 nm e o raio iônico do Zn²⁺ é 0,074 nm. Os números de coordenação (NC) do estanho é NC = 6 e do zinco é NC = 4.³⁷ Os dopantes com valência 2+ podem promover a densificação de cerâmicas de SnO₂ onde estes cátions substituem os íons de estanho e criam defeitos na rede cristalina. A formação de vacâncias de oxigênio aumenta o processo de difusão na rede do SnO₂, favorecendo a densificação do óxido.^{10;13} Desta forma, podemos dizer que o Zn²⁺ pode ser adicionado na rede cristalina do SnO₂, ocupando uma posição substitucional e criando grande número de vacâncias de oxigênio, aumentando conseqüentemente a condutividade elétrica do SnO₂.³⁷

Semicondutores transparentes do tipo n como o SnO₂ e ZnO são materiais muito utilizados devido as suas propriedades como boa condutividade e transparência no espectro visível. É proposto³⁸ que na sinterização de SnO₂ existe um mecanismo de transporte de massa baseada no fluxo viscoso para explicação da densificação promovida pelo dopante. O efeito de dopante na rede cristalina de SnO₂ leva a uma formação de mais vacâncias de oxigênio e promovem o transporte de massa na rede cristalina de SnO₂. A transição dos mecanismos de densificação para não densificação é mais crítica quando SnO₂ é dopado com pouca concentração de dopantes.

A densificação do SnO₂ é obtida pela adição de dopantes como o ZnO de acordo com o processo de difusão do material pela geração de vacâncias de oxigênio quando em solução sólida (reações (1), (2) e (3) notações de Kröger-Vink).³⁹ Nas reações está representada a carga negativa por (') e a carga positiva por (•), defeito intersticial (i) e defeito neutro (x).



Ultimamente encontram-se muitos trabalhos na literatura onde é utilizado o estanho na dopagem de ZnO tanto para pós cerâmicos como para filmes. Geralmente nessas sínteses parte-se de precursores como o acetato de zinco (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O) e cloreto de estanho (II) (SnCl₂·2H₂O).⁴⁰⁻⁴² Alguns trabalhos ainda utilizam outros precursores como nitratos de zinco⁴³ ou sulfatos de zinco^{44;45} dopados com o cloreto de estanho (IV) (SnCl₄·5H₂O).⁴⁶

A aplicação desse sistema de SnO₂-ZnO é muito utilizado para o estudo de propriedades elétricas^{41;46;47}, ópticas^{40;46;47}, fotocatalíticas⁴⁸ e de sensores de gases como vapor de etanol, formaldeído, hidrogênio, óxido nitroso, etc.^{45;48;49}

Em muitos trabalhos onde o ZnO é dopado com estanho em diversas concentrações, encontra-se segundo caracterização de DRX a presença de uma única fase de ZnO com estrutura hexagonal wurtzita⁴⁵ sem presença de Zn₂SnO₄ talvez pela dopagem ser de baixa concentração⁴⁹, além disso propriedades ópticas revelam que conforme adiciona-se estanho em ZnO o valor do *band gap* tende a aumentar.⁴⁰⁻⁴⁶ Porém em alguns trabalhos uma dopagem do ZnO com estanho leva a formação de única fase de estanato de zinco, geralmente métodos de síntese física.⁵⁰ Os métodos de síntese são variados dentre métodos químicos (sol-gel)⁴⁶ e físicos (deposição a vácuo).^{50;51}

Na deposição de filmes utilizando esse sistema ZnO dopado com estanho o substrato mais utilizado é o de vidro^{41;43;46;49;52}, mas também são encontrados trabalhos onde utilizam-se substratos de FTO⁴⁷, alumina⁵³ e de silício (100).^{42;52;54}

Recentemente Vasanthi *et. al*⁶⁵, utilizando a técnica spray pirólise para deposição de filme de ZnO dopado com estanho variando a dopagem de 0 at% a 10

at% partindo-se dos precursores de acetato de zinco e cloreto de estanho (II) estudou as propriedades elétricas, ópticas e de atividade antibactericida do filme obtendo resultados coerentes a estudos anteriores e observando que a adição de estanho provoca melhorias nas propriedades estudadas.

Encontram-se poucos trabalhos onde o SnO_2 é dopado com zinco.⁴⁵ Já para nanoestruturas combinadas mais complexas utilizando-se SnO_2 e ZnO em filmes encontram-se alguns trabalhos utilizando mais de um tipo de síntese ou método de obtenção destes óxidos.⁵⁶⁻⁵⁹

2.7 Métodos de síntese

Diversas técnicas tem sido empregadas para obtenção de partículas nanométricas de pós cerâmicos. São vários os métodos de preparação de pós, que, por sua vez, influenciam nas propriedades finais dos novos materiais produzidos.

Podemos citar para o sistema SnO_2 - ZnO dentre os variados métodos: métodos teóricos^{60;61}, métodos físicos como mistura de óxidos utilizando temperaturas elevadas (acima de 1000°C)^{62;63}, deposição a laser⁶⁴ e métodos químicos que nos permitem a manipulação de matéria ao nível molecular possibilitando uma boa homogeneidade química do sistema, permitindo um controle maior das propriedades desejadas. Dentre os métodos químicos temos a redução carbotérmica⁶⁵, hidrólise⁶⁶, precipitação de óxidos⁶⁷, síntese hidrotérmica⁶⁸, micro-ondas⁶⁹, co-precipitação⁷⁰, sol-gel⁷¹ e método dos precursores poliméricos.¹⁸

O método sol-gel é conhecido pelos químicos a mais de um século e tem sido muito utilizada na preparação de pós cerâmicos. A síntese sol-gel possui etapas envolvendo a conversão de uma solução precursora dentro de uma solução ou gel e a subsequente transição do gel para um sólido. Portanto, é basicamente uma síntese de uma rede inorgânica via solução química a uma baixa temperatura que proporciona a obtenção de misturas homogêneas de cátions em escala atômica de pós cerâmicos com elevada área superficial.

Existem três tipos básicos de soluções precursoras que são utilizadas para formar óxido por intermédio de gelificação: sóis coloidais, soluções de sais metálicos e soluções de classe polimerizante. O método sol-gel envolvendo a formação de polímeros orgânicos se baseia no estabelecimento de um retículo sob a forma de um gel através da polimerização de monômeros orgânicos na presença de íons

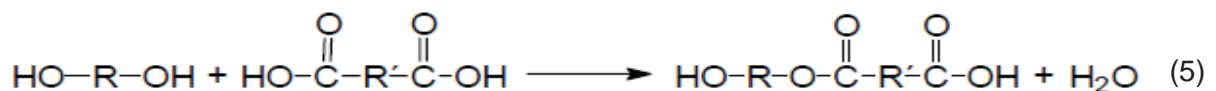
metálicos. Esse processo é baseado na preparação de uma solução viscosa que é convertida em um gel termoplástico com a concentração da própria solução pela perda de água no aquecimento.

A ideia básica do método é diminuir a individualidade dos diferentes íons metálicos, a qual pode ser obtida envolvendo o complexo de metais quelados durante o crescimento da rede polimérica. A imobilização dos complexos na matriz orgânica rígida reduz consideravelmente o grau de segregação dos metais durante o processo de decomposição do polímero a altas temperaturas, assegurando desta forma a homogeneidade composicional. Um exemplo representativo desse processo é o método Pechini ou método dos precursores poliméricos, que é intensamente utilizado na síntese de diferentes óxidos simples e mistos.

2.7.1 Método dos precursores poliméricos

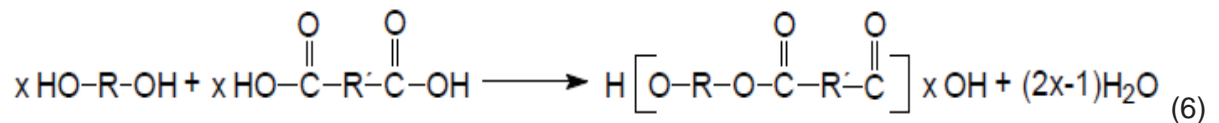
No que diz respeito ao mecanismo químico básico envolvido no método dos precursores poliméricos, pouco se sabe do exposto em sua patente originada na década de 60, que menciona o método de preparação de titanatos e niobatos de chumbo e alcalinos terrosos para a obtenção de óxidos capacitores, e da própria literatura existente.

Entretanto, de forma elementar, esse método é baseado na formação de uma resina polimérica obtida através do processo de quelação ou complexação dos cátions metálicos envolvidos por um ácido orgânico (ácido α -hidrocarboxílico) como o ácido cítrico, málico, láctico, glicólico e tartárico. Posteriormente é adicionado ao sistema um agente polimerizante que irá promover as reações de esterificação e é um polihidroxiálcool, geralmente usa-se o etilenoglicol.⁷² Um exemplo da reação de esterificação entre um ácido dicarboxílico e um diálcool é mostrado abaixo (reação 5):



Como resultado dessa reação obtem-se um produto dímero do éster apresentando um grupo hidroxila alcoólico (-OH) em uma extremidade e um grupo carboxila (-COOH) na outra extremidade da molécula. Posteriormente essa reação

continuará para promover a formação do tetrâmero, conduzindo à formação da molécula polimérica como representado abaixo (reação 6).

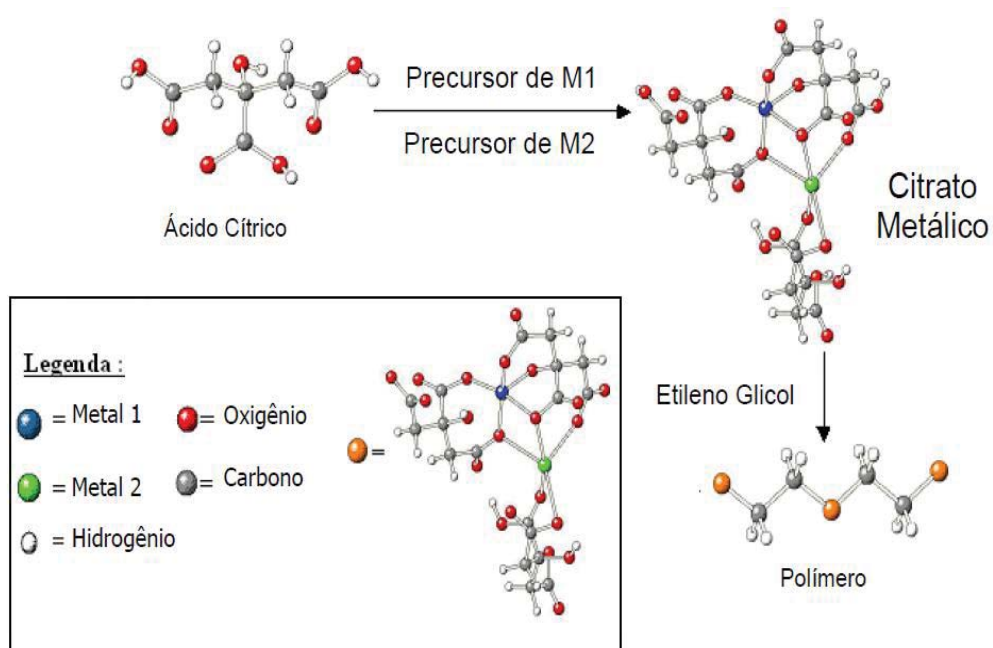


É importante ressaltar que todos os processos do método Pechini ocorrem em meio aquoso e não necessitam de atmosfera especial ou vácuo para que ocorra. Após preparada, a solução Pechini apresenta grande estabilidade, que permite a durabilidade na estocagem, visto que, o processo de polimerização depende primariamente da temperatura de tratamento.⁷³

O uso do método do precursor polimérico nas sínteses de materiais cerâmicos tem grandes vantagens. A rota da síntese consiste numa distribuição homogênea de cátions e alta pureza; ao final do processo obtém-se um poliéster com os íons metálicos fixos e homoganeamente distribuídos por toda a estrutura de modo a evitar a segregação destes íons metálicos durante as etapas de decomposição térmica e calcinação.⁷³

Na figura 4 estão ilustradas as reações básicas que ocorrem no método dos precursores poliméricos ou método Pechini.

Figura 4- Ilustração genérica das reações básicas que ocorrem no método dos precursores poliméricos ou método Pechini.



Fonte: Parra, (2008).⁷⁴

A morfologia estrutural também está relacionada com este método de preparação, onde, normalmente usam-se temperaturas relativamente baixas durante o processo de síntese dos óxidos. Isto facilita a substituição de Sn^{4+} na reação por espécies dopantes.⁷⁴

A homogeneidade pode ser garantida a partir de alguns cuidados: a razão molar entre ácido cítrico e os metais; a escolha das fontes de cátions (carbonatos, nitratos, etc.) e o pH da solução, são os fatores de maior importância.⁷³ Quando o pH da solução não é controlado, a adição de excesso de ácido cítrico em relação aos cátions metálicos é indispensável para evitar a precipitação.⁷⁵

Mesmo que o método Pechini garanta a homogeneidade na distribuição dos aditivos, não apresenta vantagens quanto a formação de fases secundárias; alguns fatores diminuem o rendimento do material final obtido, como as impurezas ou a aglomeração das partículas que podem afetar as propriedades finais desejadas⁷⁶; perda de material, ou seja, partindo-se de grande quantidade de massa inicial obtêm-se pouca quantidade de amostra resultante. A redução da massa entre 300°C e 600°C é devido à degradação da matéria orgânica.⁷⁷

2.8 Filmes finos

Tecnologia de filmes finos é, simultaneamente, uma das artes mais antigas e uma das mais novas ciências. Seu uso data da era dos metais na antiguidade onde o recobrimento com ouro e prata eram muito utilizados para ornamentação durável e para fins de proteção de objetos. Amostras de folhas de Luxor que datam da dinastia XVIII (1567-1320 AC) mediam 0,3 microns de espessura. Como um dado de referência, o cabelo humano é de cerca de 75 microns de diâmetro. Do Egito, a arte de se fazer filmes se espalhou em diversas partes do mundo antigo.⁷⁸

A tecnologia de obtenção de óxidos na forma de filmes teve grande expansão nos últimos anos sendo associada a pesquisas em diversas áreas como medicina, eletrônica, computação, química e em diversas engenharias.

Define-se como filme fino o arranjo de um material com espessura de até 1 μm suportadas em um substrato, ou seja, uma das dimensões com magnitude muito inferior às demais, sendo esta uma característica de extrema importância para as propriedades observadas.⁷⁹

O diferencial da estrutura em forma de filme apresenta-se basicamente na relação entre a área superficial e o volume total. Com a diminuição da espessura, obtém-se um maior índice de moléculas na superfície da estrutura em comparação com o total de moléculas integrantes do sistema, assim influenciando em todas as características dependentes da interface filme/substrato, como propriedades elétricas, ópticas, mecânicas e catalíticas.^{1-3;80}

Este tipo de dispositivo apresenta vantagem como tamanho e peso menores, fácil integração à tecnologia do circuito integrado e possibilidade de fabricação de estruturas em nível microscópico; além de apresentar características elétricas favoráveis como, baixa voltagem de operação e alta velocidade. Em especial, filmes finos podem ser aplicados como óxidos condutores transparentes (TCOs).⁸¹ Estes dispositivos apresentam como propriedades alta transparência na região do visível, sempre com alta reflectividade na região do infravermelho, além de serem condutores elétricos.

2.8.1 Deposição de filmes

Muitas técnicas são utilizadas para preparar os filmes finos e estas podem ser classificadas em deposições físicas ou químicas. Dentre os métodos de deposição físicos temos: a pulverização catódica (*sputtering*) por *magnetron*, a epitaxia por feixe molecular (EFM), *spray* pirólise, vapor-condensação, “*freeze-drying*” e métodos ultrassônicos.⁷⁸ Dentre os métodos de deposição químicos temos o método sol-gel, método dos precursores poliméricos, microemulsão e síntese hidrotermal.⁸⁰

Para a preparação e obtenção de filmes finos os seguintes parâmetros devem ser levados em consideração:

- controle da estequiometria na síntese,
- tipo de dopantes,
- pureza do material a ser utilizado,
- nucleação do filme a ser formado,
- controle do crescimento do filme,
- limpeza do substrato,
- viscosidade da resina,
- taxa de deposição do filme no substrato,
- limites impostos pelo substrato (temperatura máxima de deposição),

- adesão do filme durante a deposição no substrato,
- espessura do filme formado,
- disponibilidade de tempo e custo.⁷⁸

Os substratos podem ser monocristalinos para formação de filmes orientados e epitaxiais ou policristalinos para formação de filmes policristalinos. Os filmes devem apresentar espessura entre 0,1 μm e 300 μm , boa estabilidade química, boa adesão a superfície, uniformidade, estarem livres de fases indesejáveis e imperfeições.⁷⁹

A deposição de um material sobre o outro depende de fatores envolvidos com a energia livre das superfícies dos dois materiais, assim como da energia da interface, portanto, quanto maior a energia envolvida entre os dois materiais maior a tendência de o elemento depositado espalhar-se sobre o material base, formando uma película homogênea. À medida que a camada depositada cresce, ocorre um desajuste de parâmetro de rede de 1 a 2%, e isso leva ao fim do crescimento de camada a camada a partir de umas dez camadas atômicas.⁷⁹ O tamanho e a forma da nucleação inicial são dependentes da mudança da energia livre de Gibbs, para a saturação, e o efeito combinado da superfície e a energia de interface governada pela equação de Young (equação 1).⁷⁹

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (1)$$

Onde: γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, γ_{SV} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor, γ_{SL} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o líquido e $\cos \theta$ é o ângulo de contato da gota da solução em um substrato.

Uma das técnicas de deposição, “*spin-coating*”, consiste em gotejar a solução sobre o substrato e submeter a uma rotação controlada de forma a espalhar homogeneamente a solução sobre o substrato. São controladas a velocidade e o tempo de deposição da resina. Esta técnica de deposição de filmes nos permite controlar a espessura deste filme a fim de se obter um filme mais homogêneo.

A impregnação forçada para produzir filmes a partir de óxidos já constituídos (preferencialmente nanoparticulados) por uma elevada pressão foi desenvolvida recentemente, e tem grande potencial tecnológico. Devido à influência da pressão,

os filmes são gerados em temperaturas relativamente baixas pelo processo de transporte de massa.^{1;3}

2.9 Sensor de gás

Um canário dentro de uma mina de carvão caindo do seu poleiro historicamente indicava aos mineiros que suas vidas estavam ameaçadas por metano, monóxido de carbono e outros gases tóxicos, mas sem cheiro.⁸²

Um sensor de gás é um dispositivo que detecta moléculas de gases e produz um sinal elétrico com magnitude proporcional à concentração do gás. Essa leitura de concentração de um ou mais gases será feita de acordo com a necessidade do local, ou seja, o equipamento pode medir quantitativamente ou qualitativamente a concentração de um único gás ou de diversos gases ao mesmo tempo.⁸²

Sensores de óxidos metálicos têm sido amplamente investigados devidos as suas dimensões, a baixo custo e a alta eficiência de processamento. Uma maneira de descrever o princípio de operação de sensor de gás é que a resistência (ou condutividade) de óxidos metálicos semicondutores muda de acordo com a alteração do gás em contato com a superfície do material. Isso é causado por reações de adsorção/dessorção na superfície do filme. Essas reações alteram o potencial elétrico resultando na alteração da resistência do sensor.

Para sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores tipo-n, são considerado dois casos: (1) gases redutores, que diminuem a resistência; (2) gases oxidantes, que levam a um aumento da resistência. Algumas das medidas que podem avaliar a qualidade de um sensor estão descritas a seguir.

2.9.1 Sinal do sensor (S)

O sinal do sensor S (equações 2 e 3) é usado para criar uma relação entre a resposta do sensor R (ou G) e a resposta zero R_0 (ou G_0). R é a resistência elétrica na presença de um gás analito e R_0 é a resistência elétrica na ausência do gás analito (atmosfera com o gás de referência) e G é a condutância elétrica na presença de um gás analito e G_0 é a condutância elétrica na ausência do gás analito (atmosfera com o gás de referência).⁸³

A resposta do sensor R , por outro lado, geralmente está relacionada à resistência em uma atmosfera composta por um gás de transporte e de uma

concentração definida de gás de teste (ou analito). Nas equações S_{oxi} é o sinal do sensor quando o elemento sensor é exposto a um gás oxidante, S_{red} é o sinal do sensor quando o elemento sensor é exposto a um gás redutor.⁸³

$$S_{red} = \frac{R_0}{R} = \frac{G}{G_0} \geq 1 \quad (2)$$

$$S_{oxi} = \frac{R}{R_0} = \frac{G_0}{G} \geq 1$$

(3)

2.9.2 Sensibilidade (m)

A sensibilidade (equações 4 m_{red} para gás redutor e 5 m_{ox} para gás oxidante) descreve a mudança na resposta do sensor (R ou G) devido a uma mudança específica no estímulo c (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade do sensor, mais significativo é a mudança na resposta do sensor (R ou G), iniciado por uma pequena mudança na concentração de gases.

Os sensores de óxidos metálicos são sensores não-lineares. Conseqüentemente, a mudança na resposta do sensor devido a uma mudança definida na concentração do gás depende fortemente da concentração do gás em si. Sabe-se que a sensibilidade de um sensor pode ser afetada por fatores como a estrutura cristalina do óxido e sua morfologia, adição de dopantes, temperatura ou modo de operação, ruídos da medição, reprodutibilidade limitada de medição devido a insuficiente estabilidade dos sensores.⁸³

$$m_{red}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c} \quad \text{ou} \quad m_{red}(c) = -\frac{\partial G}{\partial c} \quad (4)$$

$$m_{ox}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c} \quad \text{ou} \quad m_{ox}(c) = -\frac{\partial G}{\partial c} \quad (5)$$

2.9.3 Tempo de resposta ($t_{resposta}$) e Tempo de recuperação ($t_{recuperação}$)

Em sensores de gás semicondutores de óxido metálico, a resistência do sensor (R) ou da condutância (G) é tipicamente escolhida como a resposta do sensor. A concentração do gás (c) é geralmente especificada como sendo o estímulo do sensor.

Duas medidas são normalmente utilizadas para medir a velocidade de resposta do sensor. O primeiro é chamado tempo de resposta ($t_{resposta}$ equação 6.1 para gás oxidante e $t_{resposta}$ 6.2 para gás redutor), que se refere ao tempo necessário para chegar a 90% de uma resposta estável do sensor (patamar), após um aumento gradual do estímulo (gás). Portanto, ele mede o tempo mínimo necessário para uma medida de estímulo.⁸³

$$t_{resposta} = t_{90\%}(R_{gás}-R_0) - t_{R_0} \quad (6.1)$$

$$t_{resposta} = t_{90\%}(R_0-R_{gás}) - t_{R_0} \quad (6.2)$$

A segunda medida é o tempo de recuperação ($t_{recuperação}$ equação 7.1 para gás oxidante e $t_{recuperação}$ 7.2 para gás redutor) ou tempo de decaimento, refere-se ao tempo que o sensor necessita para a resposta do sensor retomar a zero (R_0) após a remoção do estímulo, ou seja, o tempo que o sensor precisa para recuperar o efeito do estímulo precedente.

$$t_{recuperação} = t_{10\%}(R_{gás}-R_0) - t_{R_{gás}} \quad (7.1)$$

$$t_{recuperação} = t_{10\%}(R_0-R_{gás}) - t_{R_{gás}} \quad (7.2)$$

No caso de um sensor semicondutor óxido metálico, a velocidade da resposta do sensor de gás será determinada pela progressão da interação do gás, que ocorre na superfície do óxido. Assim, quando um estado de equilíbrio na superfície do semicondutor for alcançado, a resposta do sensor atinge seu valor de equilíbrio. Com isso, a velocidade da resposta do sensor depende das reais condições, tais como a temperatura de operação (T), a umidade relativa do ambiente (UR), as concentrações do gás (c) e da mistura dos gases.⁸³

2.9.4 Seletividade (mij)

Os sensores de gás são normalmente sensíveis a mais de um estímulo e geralmente apresentam sensibilidades cruzadas. A seletividade (m_{ij} equações 8) é uma medida para avaliar a especificidade de um sensor, comparando os efeitos de diferentes gases em um sensor.⁸³

$$m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{S_i}{S_j} \quad \text{ou} \quad m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{m_i}{m_j} \quad (8)$$

2.10 Luminescência

Dentre os diversos tipos de luminescência, a fotoluminescência (FL) vem se destacando desde os primeiros estudos realizados por Caham⁸⁴, que observou uma emissão fotoluminescente na região do visível em uma amostra de silício poroso. Houve um aumento nas pesquisas de materiais com esta propriedade, devido a diversas aplicações tecnológicas a eles associadas, principalmente em lasers, componentes de sistemas ópticos-eletrônicos, sensores de radiação UV, LEDs, materiais cintilantes e em lasers na região do azul para a concepção de uma nova geração de DVDs.^{85;86}

Em metais semicondutores, a presença de defeitos estruturais como vacâncias de oxigênio (V_o), pode atuar como centros ativos, influenciando as propriedades fotoluminescentes. Além disso, a emissão FL pode ser potencializada pelo efeito de dopantes.⁸⁷ Estudos anteriores demonstram que a origem de emissão UV em nanopartículas e filmes dopados são os defeitos gerados e o estado da superfície do material.⁸⁸

3.1 Objetivo geral

O objetivo geral deste trabalho é verificar o efeito da adição de pequenas quantidades de ZnO (1 a 2%) em filmes finos de SnO₂, bem como o efeito do tratamento térmico em condições ambientais de pressão e de aplicação de pressão de 2MPa acima da atmosférica nas propriedades óticas (fotoluminescência) e elétricas (resistividade) visando a sua aplicação como sensores de gases.

3.2 Objetivos específicos

Obter filmes finos de SnO₂ com adição de ZnO nas proporções de 1%; 1,5% e 2% em mol depositados por técnica de *spin coating* e calcinados a 550°C por 2h.

Tratar termicamente os filmes finos utilizando dois métodos diferentes e estudar o efeito destes tratamentos térmicos nos filmes finos:

- o primeiro método em forno tubular convencional e tratamento térmico a 330°C por 32h;
- o segundo método em forno sob pressão de 2MPa e tratamento térmico a 330°C por 32h.

Verificar o efeito da adição de ZnO em SnO₂ quanto a sua estrutura, morfologia, defeitos, densificação e a aderência do filme na interface óxido-substrato.

Verificar a propriedade de sensor dos filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa utilizando o gás hidrogênio (H₂) e mantendo fixos os parâmetros de temperatura, tempo e fluxo de gás injetado numa câmara hermeticamente fechada com controle na entrada e saída de gases.

Avaliar as propriedades óticas desses filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa, quanto à sua fotoluminescência.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A seguir temos descrito as preparações das resinas utilizadas para deposição de filmes finos, os parâmetros utilizados no estudo das propriedades óticas e sensoras e as técnicas utilizadas para caracterização dos filmes finos.

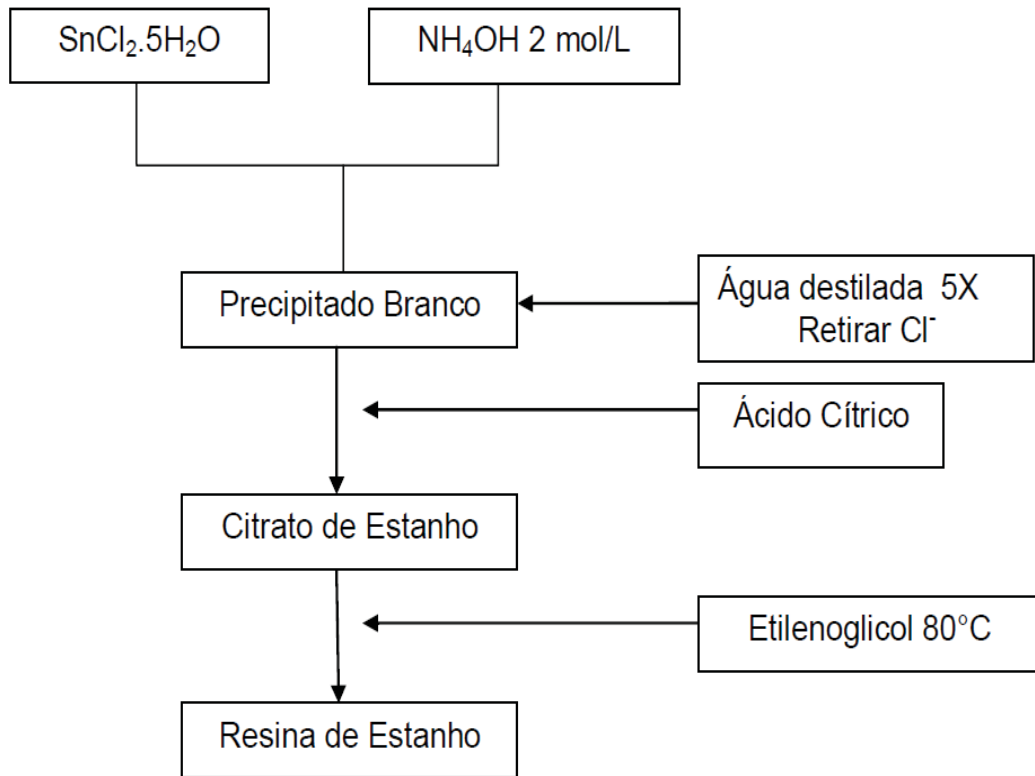
4.1 Resina de citrato de estanho pelo método dos precursores poliméricos

Partindo-se de um sal de estanho IV ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) adicionou-se hidróxido de amônio (NH_4OH 2 mol/L) formando um precipitado branco. Adicionou-se água destilada gelada (para diminuir a solubilidade do precipitado) para lavagem do cloreto. Realizou-se 5 lavagens com água destilada gelada do precipitado branco de estanho. Os íons cloreto (Cl^-) foram então eliminados por sucessivas lavagens com água destilada por meio de decantação. Para comprovar a eliminação de íons cloretos, foram feitos testes analíticos na solução filtrada utilizando-se de solução aquosa de nitrato de prata (AgNO_3).

Após remoção total de cloreto, adicionou-se ácido cítrico dissolvido em água destilada e deixou-se em agitação para homogeneizar a mistura. O ácido cítrico foi adicionado à solução porque possibilita uma maior ramificação da cadeia do éster, originando um polímero de cadeia longa, sem qualquer ponto de cristalização, onde os cátions constituintes da matriz e os dopantes são homogeneamente distribuídos. Adicionou-se etilenoglicol sob agitação e aquecimento a 80°C até que uma solução clara (amarelada e transparente) fosse obtida. A proporção de íon metálico : ácido cítrico : etilenoglicol utilizada para obtenção da resina foi de 1 : 3 : 9. Aumentou-se a temperatura para 120°C para reação de condensação formando um poliéster.

Como o íon amônio (NH_4^+) é facilmente eliminado na forma de amônia (NH_3) durante o aquecimento, corrigiu-se o pH da solução para em torno de 4 com solução de NH_4OH . Com uma parte desta resina de citrato de estanho fez-se a calcinação a 550°C por 2h para gravimetria e posterior realização de cálculos de dopagem. O óxido formado foi caracterizado por DRX para confirmar a fase obtida. Na figura 5 temos um fluxograma apresentando a obtenção da resina de estanho.

Figura 5- Fluxograma da obtenção da resina de estanho.



Fonte: próprio autor.

4.2 Resina de citrato de zinco pelo método dos precursores poliméricos

Partindo-se de 0,5 mol/L acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ – Synth, 99,0%) adicionou-se ácido cítrico (Synth, 99,5%) dissolvido em água destilada e deixou-se em agitação para homogeneizar a mistura.

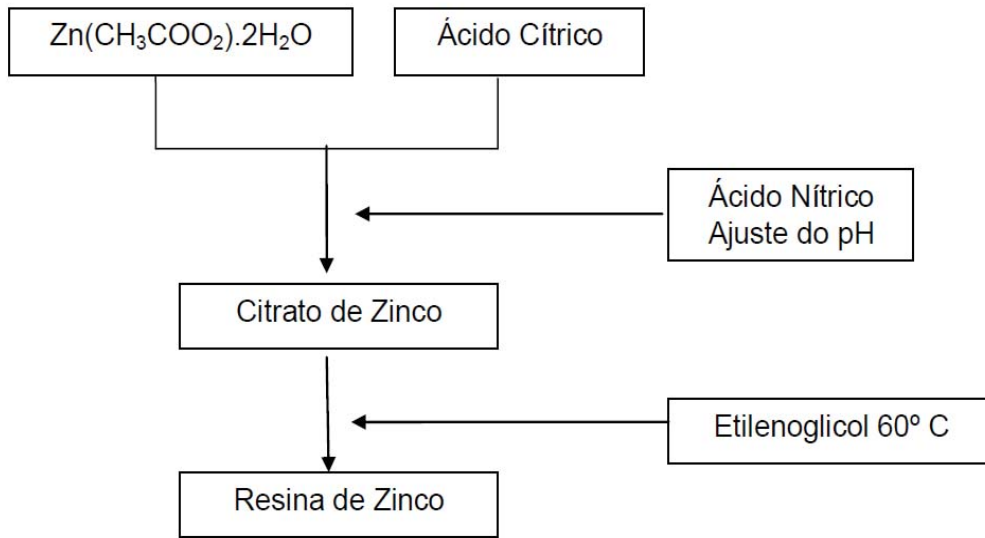
O ácido cítrico foi adicionado à solução porque possibilita uma maior ramificação da cadeia do éster, originando um polímero de cadeia longa, sem qualquer ponto de cristalização, onde os cátions constituintes da matriz e os dopantes são homogeneamente distribuídos.

Adicionou-se etilenoglicol (Synth, 99,7%) sob agitação e para solubilização completa do precipitado de citrato de zinco utilizou-se ácido nítrico 0,1mol/L (Merck, 65%). Esta solução foi aquecida a 60°C até que uma solução clara (incolor e transparente) fosse obtida.

A proporção de íon metálico : ácido cítrico : etilenoglicol utilizada para obtenção da resina foi de 1 : 5 : 20. Com uma parte desta resina de citrato de zinco

fez-se a calcinação a 550°C por 2h para gravimetria e posterior realização de cálculos de dopagem. O óxido formado foi caracterizado por DRX para confirmar a fase obtida. Na figura 6 temos um fluxograma apresentando a obtenção da resina de estanho.

Figura 6- Fluxograma da obtenção da resina de zinco.



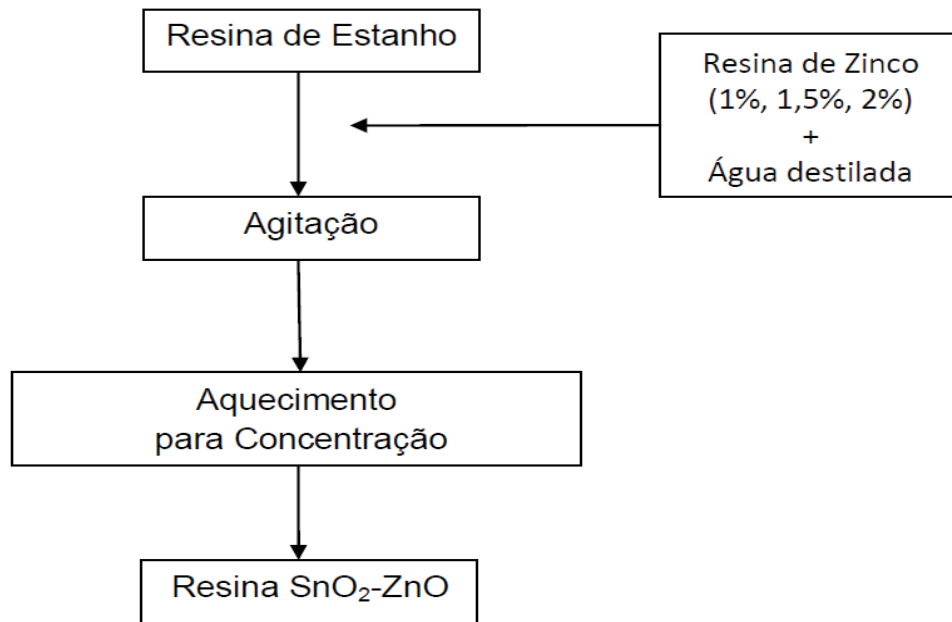
Fonte: próprio autor.

4.3 Resina de estanho e zinco

Nas resinas de estanho adicionou-se as resinas de zinco nas proporções de 1%, 1,5% e 2% em mol acrescentando de água destilada e deixou-se homogeneizar sob agitação. Após homogeneização da solução, colocou-se esta em aquecimento para concentração da solução por meio de eliminação de água.

Esta solução concentrada foi analisada quanto a sua viscosidade, obtendo-se como melhor viscosidade 20 cP para deposição na forma de filmes finos em substrato de silício. Na figura 7 temos um fluxograma apresentando a obtenção da resina de citrato de estanho.

Figura 7- Fluxograma da obtenção da resina de estanho - zinco.



Fonte: próprio autor.

4.4 Limpeza dos substratos

Os substratos de silício (100) tipo-n foram lavados primeiramente em solução tensoativa contendo 4% de Extran® seguidos de banhos ultrassônicos em álcool isopropílico e água destilada por 15 minutos cada etapa.

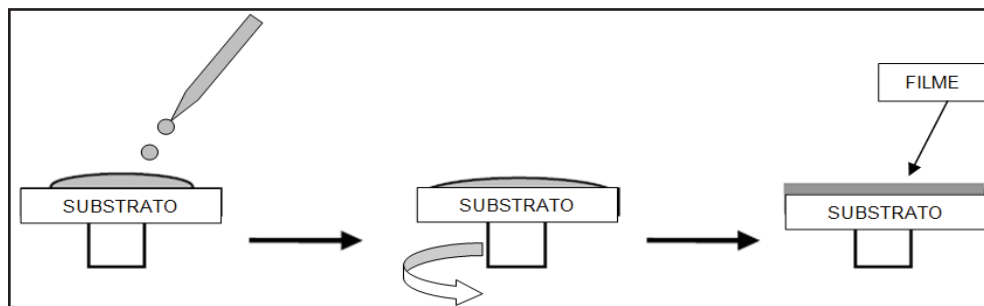
A segunda limpeza foi realizada em solução previamente aquecida a 70°C contendo 15mL de água destilada, 3mL de hidróxido de amônio e 3mL de peróxido de hidrogênio. Os substratos foram deixados imersos nesta solução durante 20 minutos.⁸⁹ Passado este tempo os substratos foram lavados com água destilada e secos diretamente em *spin coating*.

Este segundo processo de limpeza tem como finalidade remover possíveis óxidos e outras partículas indesejadas da superfície, bem como ativar os princípios ativos do substrato para melhor aderência ao filme. Assim os substratos de silício ficaram limpos e preparados para receber os filmes finos segundo a técnica descrita a seguir.

4.5 Deposição dos filmes e tratamento térmico

A partir da resina de estanho e zinco com a viscosidade controlada em 20 cP os filmes foram depositados nos substratos limpos pela técnica de *spin coating*, que consiste em gotejar a resina sobre o substrato e, em seguida, o espalhamento desta gota através de uma rotação contínua com o tempo e velocidade controlados (ilustração da técnica na figura 8). Para isto utilizou-se o equipamento spin coater da Laurell Technology modelo WS-400B-6NPP, utilizando o primeiro tempo $t_1 \sim 5s$ com velocidade $v_1 \sim 1000rpm$; segundo tempo $t_2 \sim 5s$ com velocidade $v_2 \sim 2000rpm$ e terceiro tempo $t_3 \sim 15s$ com velocidade $v_3 \sim 4000rpm$. Foram depositadas 1, 5 e 10 camadas em temperatura ambiente.

Figura 8- Ilustração da técnica de deposição em filmes por *spin coating*.



Fonte: próprio autor.

A temperatura de tratamento térmico de cada camada foi de 350°C por 4h para eliminação de matéria orgânica e 550°C por 2h para formação de fase cristalina. Para evitar a formação de trincas durante a eliminação de matéria orgânica foi utilizada uma taxa de aquecimento de 2°C por minuto. Depois de calcinados a 550°C por 2h os filmes foram depositados pelo método de *spin coating* foram expostos ao tratamento térmico por duas técnicas diferentes.

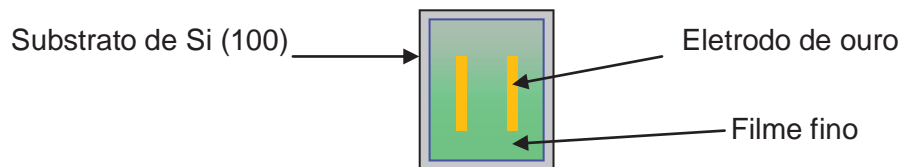
Na primeira técnica tratou-se os filmes termicamente em forno tubular a 330°C por 32 h.

Na segunda técnica tratou-se os filmes termicamente em forno especial com sob pressão.^{1,3} Neste processo, os filmes de estanho e zinco foram submetidos a uma pressão em ar de 2 MPa a 330°C por 32 horas. Este com a finalidade de avaliar o tratamento térmico sob efeito da pressão em filmes já cristalinos. Estes parâmetros

de temperatura, tempo e pressão utilizados aqui foram determinados em trabalhos anteriores.¹⁻³

As trilhas de ouro (eletrodo) foram depositadas na superfície do filme por *sputtering* (*Sputter Coater SCD 050- Baltec*) em atmosfera de argônio com um tempo de 200 segundos a 40 mA. Estas trilhas de ouro (figura 9) foram utilizadas para realização das medidas de propriedade de sensor nos filmes finos.

Figura 9- Ilustração da amostra de filme fino depositado em substrato de silício com eletrodo de ouro na superfície.



Fonte: próprio autor.

4.6 Análise térmica (TG/DTA)

Com a finalidade investigar as possíveis perdas de massa, as transições de fases ocorridas, além de determinar a temperatura e a atmosfera ideal para a formação de estanho com adição de zinco realizou-se a análise térmica simultânea TG/DTA (*NETZSCH – Thermische Analyse*).

A análise de TG/DTA foi realizado desde a temperatura ambiente até 1000°C, com taxa constante de aquecimento de 5 °C/min em atmosfera oxidante de O₂.

4.7 Difração de raios X (DRX)

Na caracterização estrutural de materiais cerâmicos a técnica mais usual é a difração de raios X. Isto pode ser relacionado à quantidade de informações obtidas por esta técnica. Informação da fase cristalográfica presente na amostra permitindo avaliar se o material possui a estrutura desejada ou fases deletérias.

No difratômetro de raios X um feixe de radiação incide sobre a amostra provocando raios de difração quando o ângulo de incidência do feixe (θ) e a

distância interplanar de uma determinada série de planos cristalográficos (d_{hkl}) têm valores que satisfazem a lei de Bragg (equação 9).⁹⁰

$$n\lambda = 2 d_{hkl} \cdot \text{sen}\theta \quad (9)$$

Para determinação da pureza e a cristalinidade das amostras por difração de raios X utilizou-se o equipamento (DRX - marca Rigaku modelo RINT2000) com ângulo 2θ na faixa de 20° a 60° com varredura de $2^\circ/\text{min}$ e radiação $\text{CuK}\alpha$. Os difratogramas de raios X foram comparados para identificação das fases presentes com base nas fichas JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*).

Para o cálculo do tamanho de cristalito⁹¹ a partir do alargamento dos picos dos espectros de difração de raios X optou-se pela utilização da equação de Scherrer, que é dada por:

$$t = \frac{k\lambda}{B \cdot \cos \theta_B}$$

Onde:

- t = Tamanho de cristal
- k = Constante
- λ = Comprimento de onda
- B = Alargamento do pico medido a uma intensidade igual à metade da máxima intensidade
- θ_B = Ângulo de Bragg

A constante k pode variar de 0,5 a 2,0, dependendo do ajuste da largura integral utilizada e do tamanho do cristal, que depende da distribuição, forma e simetria do cristal. Scherrer considera k como sendo igual a 0,9.⁹¹

Um dos erros associados à medida do tamanho de cristal é o efeito do alargamento do pico devido às aberrações do equipamento utilizado para a realização da difração de raios X. O alargamento dos picos devido ao instrumento se deve a vários fatores tais como: penetração na amostra, foco imperfeito, sobreposição de picos de radiação α_1 e α_2 , etc. Para corrigir essas aberrações, utiliza-se um padrão com rede cristalina livre de tensões e de tamanho de grão bem superior ao da amostra observada. O pico de difração padrão deve ser obtido sob as

mesmas condições instrumentais em que foi realizado o ensaio da amostra. Dessa forma, o valor de B é calculado utilizando a equação (11). Para a análise do tamanho de cristalito foram utilizados os picos mais intensos referentes aos planos característicos de cada amostra.

$$B = \sqrt{(FWHM)_a^2 - (FWHM)_p^2}$$

Onde:

$(FWHM)_a$ = Largura a meia altura do pico de difração da amostra

$(FWHM)_p$ = Largura a meia altura do pico de difração da amostra padrão

4.8 Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obterem-se informações acerca da forma e tamanho das partículas nas amostras analisadas. Esta é uma técnica que fornece informações de textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes. É baseada na interação de um feixe de elétrons de alta energia com a superfície a amostra, gerando novos elétrons de maneira semelhante a tubo de raios catódicos, resultando em uma imagem que pode ser tratada de maneiras diferentes. A resolução do equipamento depende, entre outros fatores, do número de elétrons que se consegue tirar do filamento, mantendo a área de emissão a menor possível. Neste sentido a fonte de emissão dos elétrons é uma variável de grande importância para este tipo de microscopia.

No FEG, o cátodo é uma ponta extremamente fina (~100nm) obtida pelo polimento eletrolítico de filamentos de tungstênio. Mantida a uma polarização de alguns KV em relação ao ânodo de extração, esta ponta fica submetida a um campo elétrico da ordem de $5,0 \cdot 10^{-7}$ volts/cm, sendo muito mais brilhante (maior densidade de corrente e melhor resolução) que o MEV tradicional.⁹²

As amostras de filmes foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com canhão de emissão por campo (MEV-FEG; JEOL, 7500F, *Field Emission Gun Scanning Electron Microscope*).

4.9 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

A técnica de espectroscopia de absorção óptica na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é utilizada na identificação de frequências vibracionais na superfície do filme. Esta técnica é sensível à presença de grupos funcionais químicos na amostra. No caso dos sólidos há um grande número de bandas, sendo que cada uma corresponde a um tipo de vibração específica, esta informação pode ser usada para identificar grupos funcionais químicos nas amostras. Quando uma radiação infravermelha interage com a matéria pode ser absorvida, causando vibração nas ligações químicas do material. O espectro de infravermelho pode ser plotado pela absorbância ou transmitância versus número de onda (cm^{-1}) (equações 12 e 13).

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad (12)$$

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (13)$$

Onde: A = absorbância; I_0 = intensidade da luz incidente; I = intensidade da luz transmitida e T = transmitância.

Para uma análise quantitativa, a absorbância é mais indicada. Segundo a Lei de Beer, estados de absorbância e concentração são linearmente proporcionais. A faixa do espectro de infravermelho onde se encontra a maioria das bandas dos materiais está entre 4000 e 400 cm^{-1} , também chamado de infravermelho médio. Bandas de infravermelho para átomos de metal, como metal-oxigênio com vibrações de alongamento ou flexão aparecem próximo e abaixo de 400 cm^{-1} por causa da grande massa dos átomos de metal.⁹³

Uma característica de um espectro de material inorgânico é a presença de bandas de água, muitas moléculas orgânicas são hidrofóbicas por isso água não é encontrada em espectro de moléculas orgânicas. Em resumo, os espectros de materiais inorgânicos consistem em alta intensidade, vibrações com menor número de onda, caracterizadas pela falta de alongamentos C-H e da presença eventual de bandas de água.⁹³

Para caracterização dos filmes por infravermelho foi utilizado um equipamento *BRUKER*, modelo *EQUINOX/55* operando na faixa de 400 a 4000 cm^{-1} com 120 varreduras (*scans*) e resolução espectral de 4cm^{-1} , usando o acessório para reflectância especular em modo *drift*.

4.10 Espectroscopia no ultravioleta (UV)

As espectroscopias Raman e UV-visível estão dentre as mais avançadas técnicas não destrutivas aplicadas a estimar o grau de ordenamento estrutural a curto e médio alcance.

As medidas de refletância difusa no ultravioleta foram realizadas no espectrofotômetro Cary 5G Varian, com o auxílio de uma esfera integradora com intensidade calibrada pelos padrões Labsphere de 0,2% e 99% de refletância. Na região de medida (200-800 nm) ocorre uma troca de lâmpada (Visível – UV) em 350 nm. A intensidade do feixe foi escolhido devido à geometria ótica do equipamento, sendo a coleta de dados realizada com passo de 600 nm/min. A Refletância, $\rho(x)$, é a relação entre o fluxo de radiação eletromagnética refletida por uma superfície e o fluxo incidente sobre a mesma. Formalmente é definida como (equação 14):

$$\rho(x) = \frac{d\phi_r}{d\phi_i} \quad (14)$$

onde: $\rho(x)$ é a fração de energia incidente que é refletida.

Em outras palavras, a refletância indica a capacidade de uma superfície refletir luz. A refletância especular é a predominante nas superfícies espelhadas. Em todas as outras superfícies opacas, é a refletância difusa que predomina. Uma superfície com reflexão difusa tem como característica refletir a luz em todas as direções. Este tipo de reflexão ocorre geralmente em superfícies rugosas. Para aquelas superfícies rugosas que possuem mesma intensidade de reflexão em todas as direções a reflexão difusa e então chamada de ideal.

O *gap* óptico (E_{gap}) da amostra foi calculado pelo método de Wood e Tauc.⁹⁴ Este método de cálculo do valor de E_{gap} está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e pode ser empregado no estudo de materiais cristalinos Por

meio da equação (15) calcula-se a energia dos fótons em eV, em que E é a energia dos fótons (eV), λ é o comprimento de onda (nm).

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (15)$$

O coeficiente de absorção (α) foi calculado a partir da Equação de Munk-Kubelka⁹⁵ (equação 16):

$$\alpha = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (16)$$

onde R_∞ é a reflectância intrínseca ou reflectância de uma camada semi-infinita. Para a determinação do valor do *gap* ótico aplicou-se a equação (17), em que α é multiplicado pela energia $h\nu$ tornando a absorbância um elemento quantizado.

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^\eta \quad (17)$$

sendo ν a freqüência, A uma constante, E_g o valor do “*gap*” ótico e η pode assumir os seguintes valores dependendo do tipo de transição entre as bandas podendo ser direta (1/2) ou indireta (2), direta proibida (2/3) ou indireta proibida (3).

4.11 Espectroscopia de fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência (FL), de modo geral, é um fenômeno óptico produzido quando os elétrons de um material são excitados por fótons. Estes elétrons são ativados para um nível de energia mais alto e exibem uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons ao retornar ao estado fundamental.

Para descrever as propriedades de FL de estruturas cristalinas deve-se considerar estruturalmente três graus de ordem-desordem: curta, média e de longo alcance. A emissão fotoluminescente é uma consequência da razão entre o grau de ordem-desordem. O tempo de calcinação, temperatura e o tipo de forno usado devem ser considerados no estudo deste comportamento.

O espectro amplo observado nas amostras são originados a partir de um processo multifotônico, em que vários estados são formados no interior do band gap, permitindo diferentes transições energéticas entre eles. A emissão fotoluminescente

pode ser atribuída à presença de médio alcance na ordem-desordem de estruturas cristalinas, e a uma formação de estados entre as bandas de condução e valência.⁹³

As propriedades ópticas de fotoluminescência dos filmes do sistema SnO₂-ZnO foram determinadas por meio de um monocromador da marca *Thermal Jarrel-Ash Monospec 27* com o fotomultiplicador *Hamamatsu R446* acoplado, utilizando-se laser de criptônio (*Coherent Innova*) com um comprimento de onda de excitação do laser em 350 nm.

4.12 Propriedades sensoras

As medidas de sinal do sensor, tempo de resposta e tempo de recuperação foram realizadas conforme descrito acima em materiais e métodos.

Utilizou-se o gás hidrogênio (H₂) como analito e ar sintético como gás de referência. As medidas de resistência elétrica do tempo do gás H₂ ligado e desligado foram com intervalo de 10 minutos.

A temperatura de trabalho fixada em 300°C e fluxo de gás (ar sintético e H₂) em 100cm³/min, sendo realizados vários ciclos (entre 8 a 10 ciclos) a fim de verificar estabilidade e reprodutibilidade da resposta do filme fino como sensor de gás hidrogênio.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões estão divididos em tópicos conforme as análises foram realizadas nos filmes finos.

5.1 Análise térmica diferencial

Após preparo da solução de estanho com adição de diferentes concentrações de zinco foi realizada uma análise térmica simultânea TG/DTA em atmosfera de oxigênio para determinar a temperatura ideal para calcinação dos filmes. A figura 10 ilustra as perdas de massa e transições de fase para o sistema SnO₂-ZnO obtidos na TG/DTA.

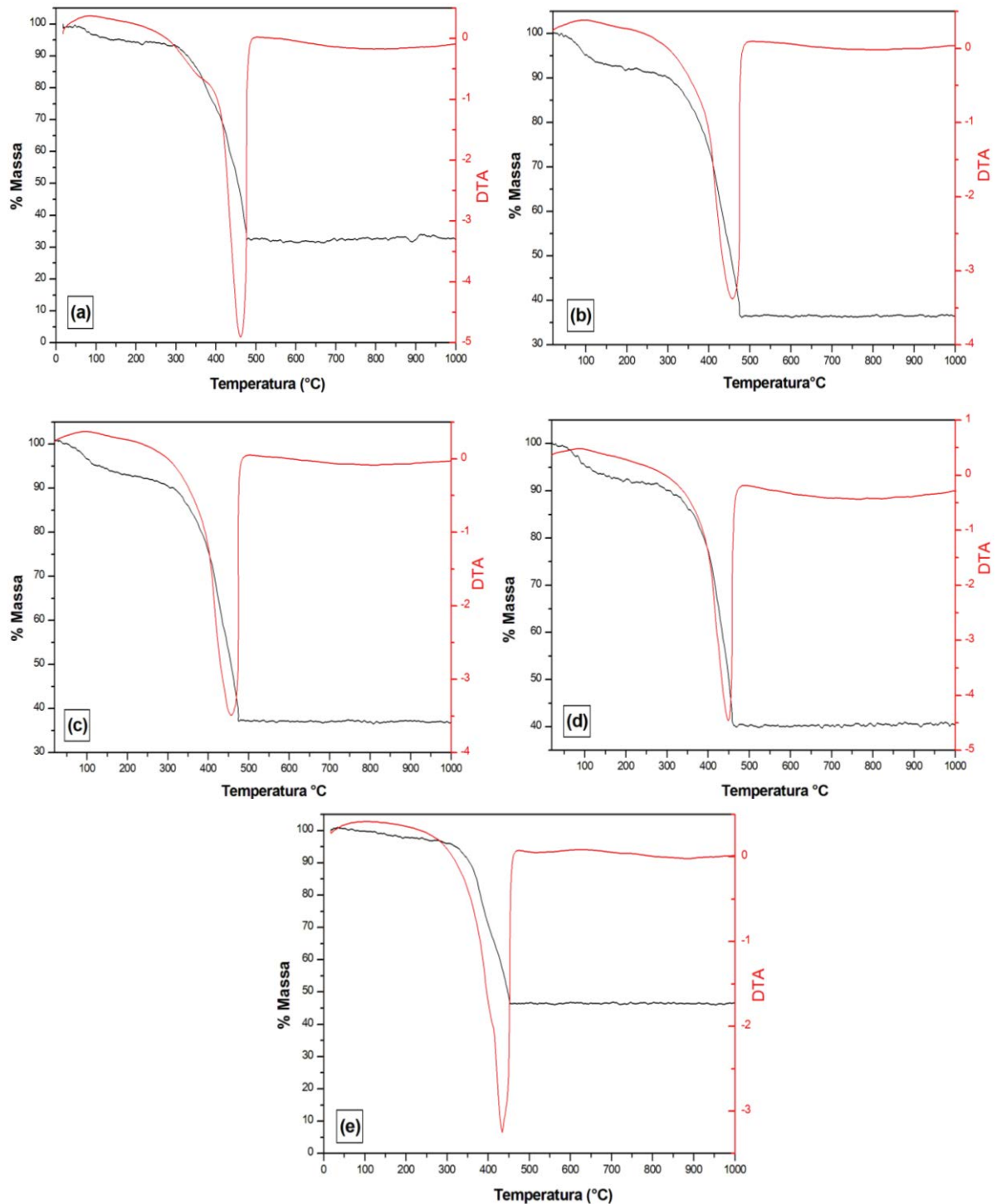
Observa-se na figura 5.1 que há uma pequena perda de massa para todas as amostras entre 100°C e 200°C, possivelmente da perda de água presente na resina. Para SnO₂, 1% em mol de ZnO e 1,5% em mol de ZnO há perda de massa de aproximadamente 64% até 475°C relacionada à queima de material orgânico presente na resina. Para 2% em mol de ZnO temos perda de massa de aproximadamente 54% até 467°C e para ZnO esta perda de massa é de 53% até 453°C referente a presença de material orgânico. Estes resultados de TG/DTA corroboram com o resultado encontrado no trabalho de Cun *et al.*⁷⁰

Chongsri *et al.*⁴⁶ utilizou síntese sol-gel para obtenção de filmes em substrato de vidro a 550°C por 4h. A TG apresentou valores na mesma região para perda de água e decomposição de resíduo orgânico descrito acima. Seus resultados demonstraram que o aumento da concentração de estanho nos filmes leva a um aumento na transparência, grãos com tamanhos uniformes, porém o tamanho do grão e cristalinidade decresce comparado ao puro, além de um deslocamento para o vermelho e baixo deslocamento no *band gap*.

Para a calcinação dos filmes finos baseando-se pelos resultados obtidos na TG/DTA escolheu-se a temperatura de 550°C por ser a uma região inicial onde há formação de fase cristalina e onde não há mais decomposição significativa de resíduo orgânico. Este é um dos parâmetros que nos garante que durante a calcinação dos filmes finos não haja formação de trincas pela decomposição de material orgânico residual.

Para a comparação com o método de tratamento térmico sob pressão de 2 MPa em ar, os filmes finos foram calcinados a uma temperatura inferior a 550°C conforme descrito anteriormente.

Figura 10- Análise térmica diferencial para as resinas de estanho, estanho com adição de ZnO, e ZnO. (a) SnO₂, (b) SnO₂ + 1% em mol de ZnO, (c) SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO, (d) SnO₂ + 2% em mol de ZnO, (e) ZnO.

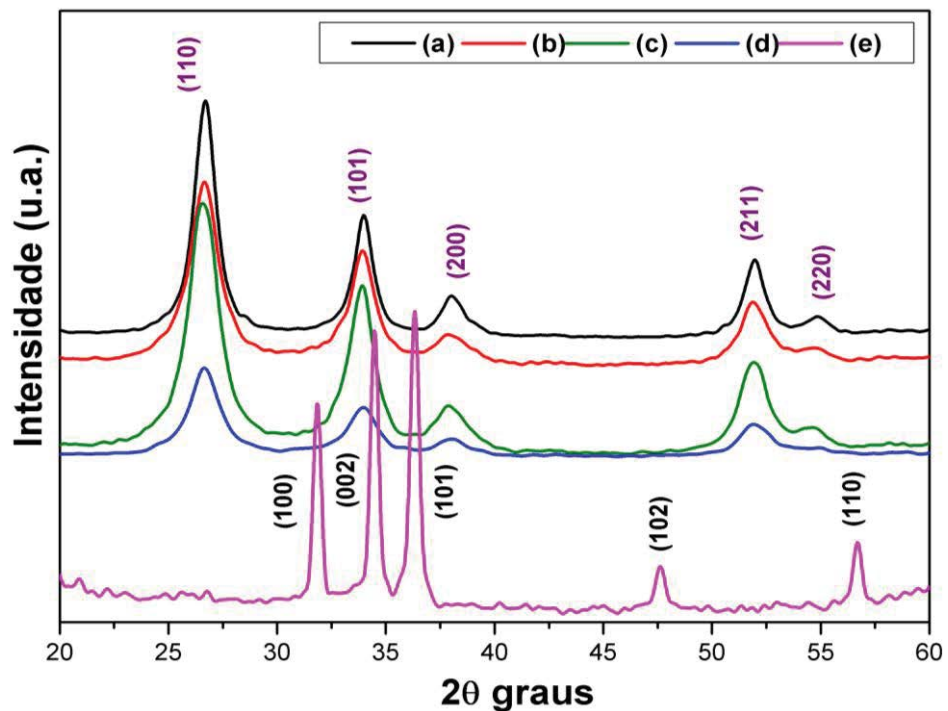


Fonte: próprio autor.

5.2 Análise estrutural dos filmes finos

Após tratamento térmico a 330° por 32h os filmes finos mantiveram as mesmas fases cristalinas que os filmes calcinados em 550°C por 2h. O SnO₂ e SnO₂ com adição de ZnO (1%, 1,5% e 2% em mol) cristaliza-se na fase cassiterita com estrutura tetragonal e o ZnO cristaliza na fase zincita com estrutura hexagonal wurtzita. Na figura 11 estão representados os difratogramas de raios X das amostras de filmes finos contendo 10 camadas calcinados a 330° por 32h em forno convencional em condições normais de pressão atmosférica.

Figura 11- Difratogramas das amostras de filmes finos de (a) SnO₂, (b) SnO₂ + 1% em mol de ZnO, (c) SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO, (d) SnO₂ + 2% em mol de ZnO, (e) ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e indicação dos planos de difração de SnO₂ (em roxo) e ZnO (em preto).



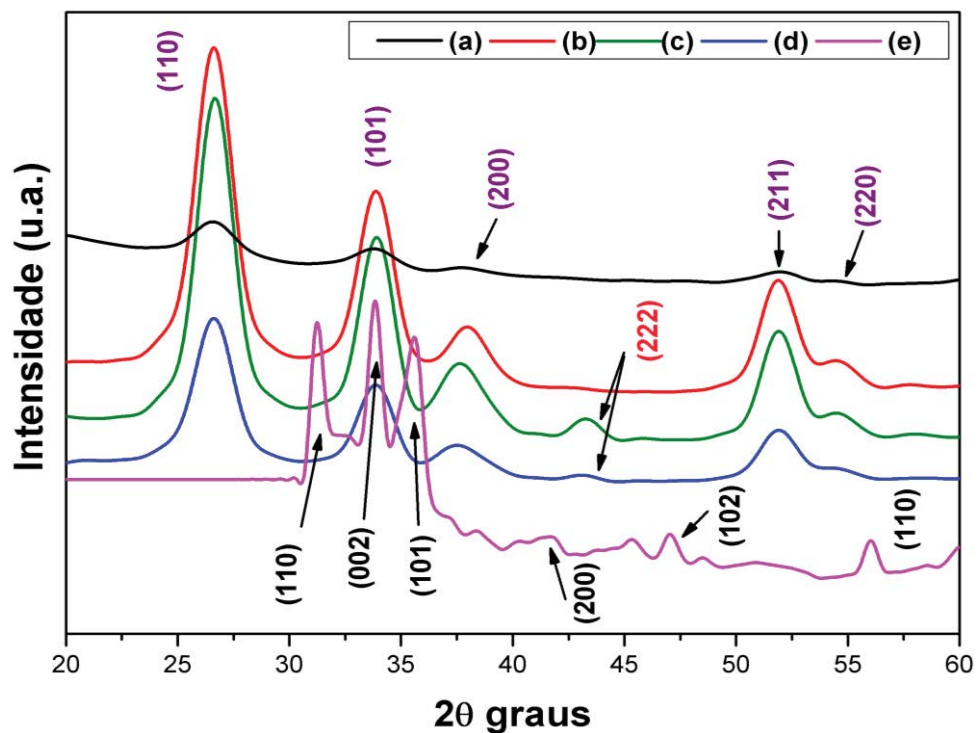
Fonte: próprio autor.

A referência padrão das amostras para o SnO₂ foi a carta *JCPDS* 72-1147 com estrutura tetragonal rutilo, fase cassiterita, com geometria do grupo espacial $P4_2/mnm$ e parâmetros de rede $a = 4.737$ e $c = 3.185$. A referência padrão da amostra de ZnO foi a carta *JCPDS* 36-1451 com estrutura hexagonal wurtzita, fase zincita, com geometria do grupo espacial $P6_3mc$ e parâmetros de rede $a = 3.24982$

e $c = 5.20661$. Utilizando adição de estanho em diferentes concentrações, Ameen *et al.*⁴⁷ e Ates *et al.*⁴⁰ obtiveram a presença da fase zincita com o mesmo padrão (JCPDS 36-1451) encontrado neste trabalho para o ZnO. A presença de uma fase apenas deve-se a concentração utilizada como dopante ser muito pequena. Estes resultados de DRX mostram que a temperatura de calcinação (550°C) foi eficiente para obtenção de uma única fase para SnO_2 , SnO_2 com adição de ZnO e ZnO.

Na figura 12 estão representados os difratogramas de raios X das amostras de filmes finos contendo 10 camadas calcinados a 330° por 32h em forno sob pressão de 2MPa.

Figura 12- Difratogramas das amostras de filmes finos de (a) SnO_2 , (b) $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO, (c) $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ em mol de ZnO, (d) $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO, (e) ZnO tratados termicamente a 330°C por 32 h sob pressão de 2MPa e indicação dos planos de difração de SnO_2 (em roxo), Zn_2SnO_4 (em rosa) e ZnO (em preto).



Fonte: próprio autor.

Observa-se que o SnO_2 e SnO_2 com adição de 1%, 1,5% e 2% em mol de ZnO cristaliza-se na fase cassiterita com estrutura tetragonal. O ZnO cristaliza-se na fase zincita com estrutura hexagonal wurtzita. Nos filmes finos de $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ e $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO há o aparecimento do plano (222) relacionado a geração de segunda fase (Zn_2SnO_4). O efeito do tratamento térmico em forno sob pressão de

2MPa indica uma diminuição da solubilidade de zinco em SnO₂ e rearranjo dos átomos na rede cristalina do SnO₂ com formação de segunda fase.⁹⁶

A referência padrão da amostra de filme fino de SnO₂ e SnO₂ + 1% em mol de ZnO foi a carta *JCPDS* 72-1147 com estrutura tetragonal rutilo, fase cassiterita, geometria do grupo espacial P4₂/mnm e parâmetros de rede a = 4.737 e c = 3.185. A referência padrão da amostra de ZnO foi a carta *JCPDS* 36-1451 com estrutura hexagonal wurtzita, fase zincita, geometria do grupo espacial P6₃mc e parâmetros de rede a = 3.24982 e c = 5.20661.

Para as amostras dos filmes finos de SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO e SnO₂ + 2% em mol de ZnO é a carta *JCPDS* 71-652 para SnO₂ com estrutura tetragonal, fase cassiterita, geometria do grupo espacial P4₂/mnm e parâmetros de rede a = 4.73800 e c = 3.18650 e *JCPDS* 24-1470 para Zn₂SnO₄ com estrutura cúbica, geometria do grupo espacial Fd-3m e parâmetro de rede a = 8.6574.

A adição de SnO₂ em ZnO até 5 at% para Sin *et al.*⁴⁹ levou a formação de fase cúbica de ZnSnO₃. Cun *et al.*⁷⁰ utilizando variação da temperatura de calcinação entre 500°C e 900°C obtiveram a fase cúbica de Zn₂SnO₄ com propriedades fotocatalíticas.

Navale *et al.*⁹⁷ obtiveram fases de SnO₂ (*JCPDS* 72-1147) e ZnO (*JCPDS* 36-1451) com tamanho de cristalito de 31nm e 38nm, respectivamente. A presença de segunda fase de Zn₂SnO₄ nos filmes finos de SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO e SnO₂ + 2% em mol de ZnO se deve à influência do tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa. O mesmo comportamento não foi observado para os demais filmes finos. Este efeito de tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa deve influenciar o comportamento desses filmes finos nas propriedades físicas apresentadas mais adiante.

Na tabela 1 temos os valores calculados do tamanho de cristalito pela equação de Sherrer (equação 10). Observa-se que à medida que aumentamos a adição de ZnO em SnO₂ ocorre um pequeno alargamento do pico de difração para os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Com o aumento da adição de ZnO o tamanho de cristalito diminui de 8nm (para SnO₂) chegando a 6nm para a amostra de SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO. Essas diferenças de valores estão ainda dentro do erro experimental.

Tabela 1- Valores do tamanho de cristalito para os filmes finos de SnO₂, ZnO e SnO₂ com adição de ZnO tratados termicamente a 330°C por 32 h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa.

Filmes finos	Em pressão atmosférica	Sob pressão de 2MPa
SnO ₂	8 nm	3 nm
SnO ₂ + 1% em mol de ZnO	7 nm	6 nm
SnO ₂ + 1,5% em mol de ZnO	6 nm	6 nm
SnO ₂ + 2% em mol de ZnO	8 nm	5 nm
ZnO	31 nm	3 nm

Fonte: próprio autor.

Segundo Cullity⁹¹, o tamanho do cristalito influencia no alargamento dos picos, de forma que, quando é da ordem de 0,1µm os planos existentes no cristal não conseguem anular todos os raios X que não satisfazem a condição de Bragg, assim, os ângulos próximos aos ângulos que satisfazem esta condição também serão difratados, provocando com isto um alargamento dos picos.

Para o filme de ZnO o tamanho de cristalito chega a 31 nm devido ao tempo de calcinação influenciar no crescimento dos grãos. Uma temperatura baixa como 330°C por 32h facilita a difusão por caminhos, ou seja, por contornos de grãos promovendo o crescimento de grãos.

Para os filmes finos tratados termicamente sob pressão de 2MPa à medida que aumentamos a adição de ZnO em SnO₂ ocorre uma pequena diminuição da largura do pico de difração. Um aumento da adição de ZnO leva a um tamanho de cristalito de 3 nm para 6 nm nos filmes finos de SnO₂ adicionados de ZnO. Comportamento inverso ao apresentado anteriormente para os filmes finos com tratamento térmico em condições normais de pressão atmosférica onde a adição de ZnO leva a uma diminuição do tamanho de cristalito.

Comparando os filmes finos de ZnO tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa, observamos que o tamanho de cristalito sofre grande influencia pois de 31 nm o tamanho de cristalito diminui para 3 nm. O efeito do tratamento térmico sob pressão de 2MPa tem grande influência inibindo o crescimento dos grãos de ZnO.

Outra caracterização que fornece informações sobre a estrutura dos materiais é a espectroscopia no infravermelho. A faixa do espectro de infravermelho onde encontra-se a maioria das bandas dos materiais está entre 4000 e 400 cm⁻¹, também chamado de infravermelho médio. As bandas de vibração no infravermelho com a

presença de átomos de metal, como metal-oxigênio com vibrações de estiramento ou flexão aparecem próximas e abaixo de 400 cm^{-1} por causa da grande massa dos átomos de metal.⁹³

A caracterização por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier teve como objetivo avaliar as características da superfície e *bulk* do material devido sua porosidade. Esse é um parâmetro importante para aferir a capacidade fotocatalítica ou de sensor de gás do material visto que, a presença de ligantes na superfície pode interferir de forma negativa no processo de três maneiras:

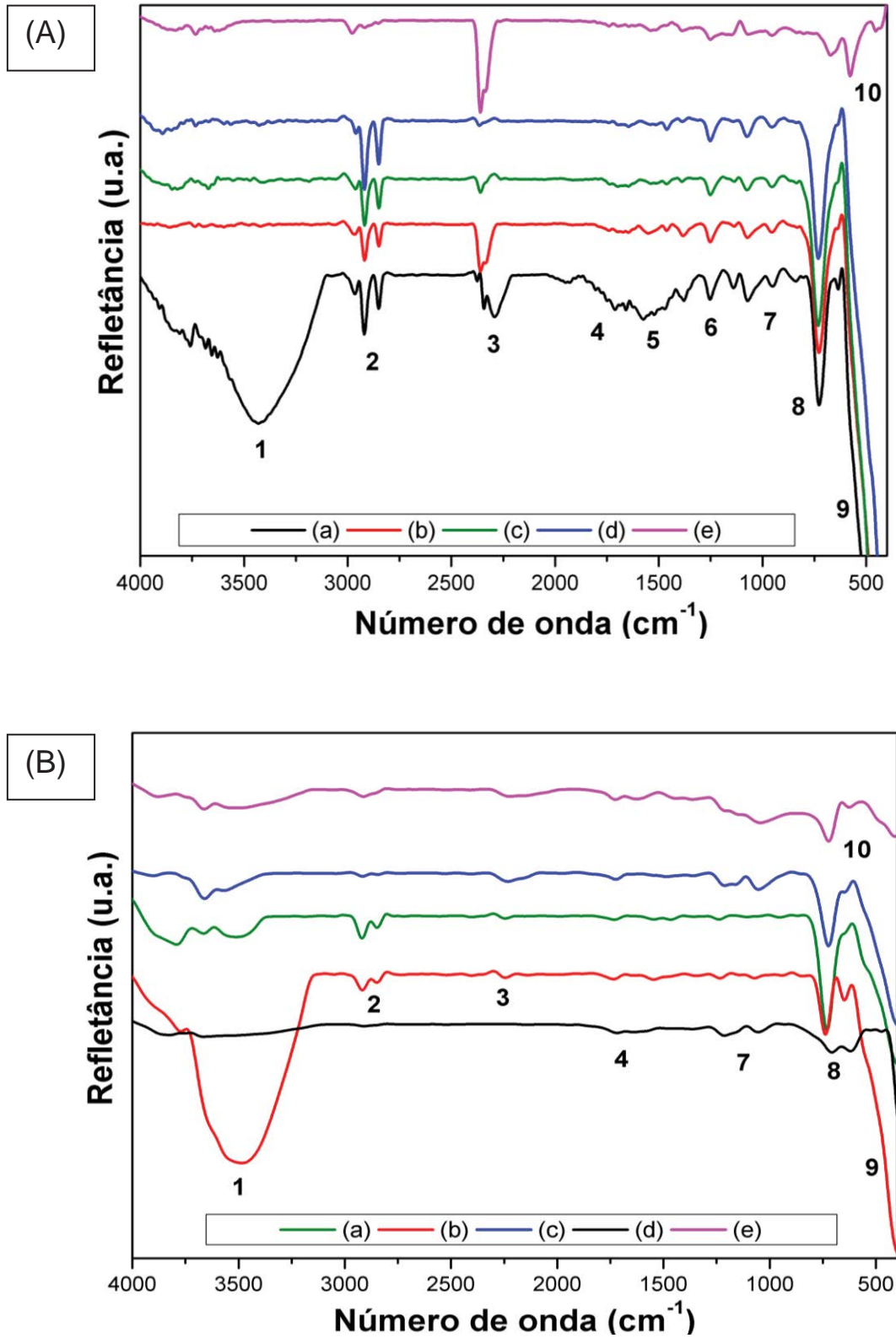
- ✓ Por impedimento estérico, onde os grupos químicos, principalmente os mais volumosos, ligados a superfície do material, impedem a aproximação e a adsorção na superfície do filme não sendo possível assim a transferência de elétrons;
- ✓ Por repulsão eletrostática, se os grupos ligados a superfície possuírem cargas semelhantes, ocorre a repulsão impedindo dessa forma, que a reação oxi-redução ocorra;
- ✓ A presença de grupos ligados a superfície também pode inibir a fotoexcitação do filme fino.

Os filmes finos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier tendo como resultados os dados da superfície do filme representados na figura 13. Para uma melhor visualização dos resultados, na tabela 2 temos a descrição dos modos de vibração das ligações das bandas destacadas pelos números 1 a 10 na figura 13.

Os modos de vibração que ocorrem na superfície do filme estão em maior parte relacionadas com o silício, sendo o modo de vibração de estiramento das ligações mais comum. Entretanto, também são observadas vibrações de deformação e flexão das ligações.

A superfície do silício reage com o ar atmosférico formando facilmente ligações Si-OH. Se ligações Si-OH surgem muito próximas, elas poderão se ligar com o hidrogênio umas das outras resultando em uma grande rede de Si-OH na superfície. No entanto, se a densidade de ligações Si-OH na superfície do silício for pequena, resultará em um grupo isolado.

Figura 13- Espectroscopia no infravermelho dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em (A) condições normais de pressão atmosférica e (B) sob pressão de 2 MPa.



Fonte: próprio autor.

Tabela 2- Valores de número de onda e modos de vibração dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2 MPa obtidos pela espectroscopia no infravermelho enumerados na figura 5.4.1 (A) e (B).

Bandas	Número de onda	Modos de vibração
1	3788 - 3430cm ⁻¹	Estiramento das ligações Si-OH e O-H
2	2922 - 2851cm ⁻¹	Estiramento da ligação C-H
3	2345 - 2250cm ⁻¹	Estiramento da ligação Si-H
4	1800 - 1600cm ⁻¹	Estiramento da ligação C=O
5	1600 - 1400cm ⁻¹	Flexão da ligação O-H
6	1485 - 1300cm ⁻¹	Deformação assimétrica da ligação O-CH ₃
7	1252 - 841cm ⁻¹	Estiramento simétrico e assimétrico da ligação Si-O-Si
8	727cm ⁻¹ e 710 cm ⁻¹	Estiramento da ligação Sn-O
9	< 500cm ⁻¹	Estiramento da ligação Sn-O
10	728 - 454cm ⁻¹	Estiramento da ligação Zn-O

Fonte: próprio autor.

Não são observadas vibrações de deformação e flexão das ligações para os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa. Segundo a tabela 2 e figura 13 observamos que o modo de vibração enumerado como 1 está relacionado as ligações Si-OH e O-H onde, aparece para o filme fino de SnO₂ tratado termicamente em condições normais de pressão atmosférica e posteriormente aparece para o filme de SnO₂ + 1% em mol de ZnO tratado termicamente sob pressão de 2MPa.

Os modos de vibração enumerados como 5 e 6 das ligações O-H e O-CH₃ dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica não aparece para os filmes finos tratados termicamente sob pressão de 2MPa. O modo de vibração enumerado como 8 da ligação Sn-O está deslocada para a direita com número de onda em 710cm⁻¹ referente aos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa.

5.3 Análise morfológica dos filmes finos

Nas amostras de filme fino de SnO_2 , $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO , $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ em mol de ZnO , $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO e ZnO tratadas termicamente a 330°C por 32h foram realizadas as caracterizações por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Podemos observar nas figuras a seguir, que a morfologia da superfície dos filmes finos (letra (a) nas imagens) apresenta-se bem homogênea com partículas bem distribuídas e sem formação de trincas.

Observa-se pelas imagens dos filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica que, uma adição de ZnO diminui o tamanho das partículas dos filmes finos em relação ao filme fino de SnO_2 . A densificação dos filmes finos também aumenta com o aumento da adição de ZnO .

Segundo Gouvea⁹⁸ a diminuição do tamanho das partículas nos filmes dopados se deve a redução da pressão de vapor de SnO_2 que leva à redução da taxa de crescimento de grãos ao mesmo tempo que a densificação aumenta. O crescimento de poros se deve a ação simultânea de mecanismos densificantes e não densificantes. Para cada íon Zn^{2+} em solução sólida ocorre a formação de uma vacância de oxigênio possibilitando a difusão, pelo contorno de grão do SnO_2 em estado sólido e assim promovendo a densificação.⁹⁸

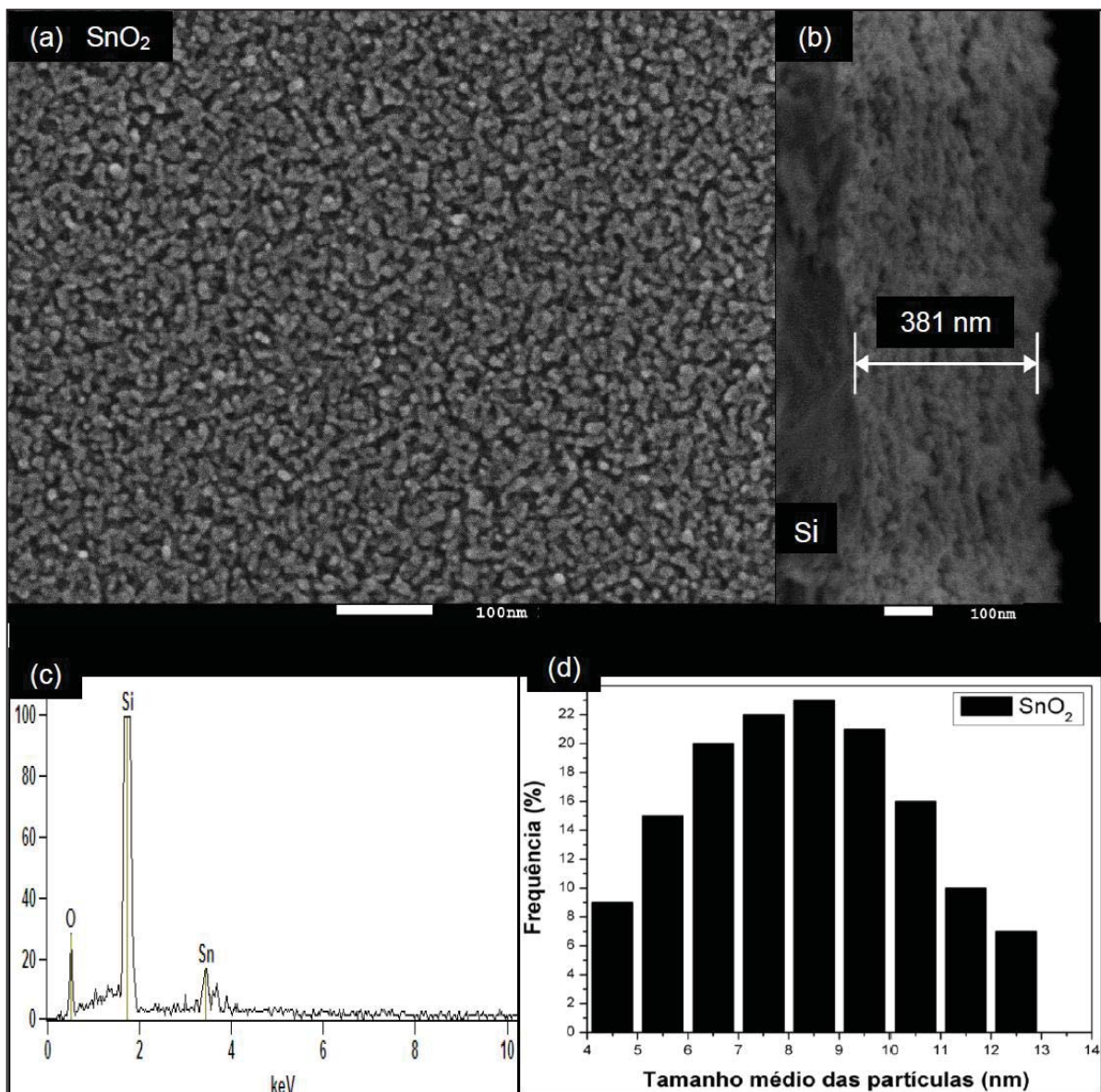
Devido à relação de carga e raio, o estanho é coordenado octaetricamente pelos oxigênios e estes octaedros ligam-se pelos vértices devido a elevada carga do Sn^{4+} durante seu empacotamento originando longos canais na direção do eixo c. O tipo de estrutura do SnO_2 apresenta sítios intersticiais vazios que possibilitam o alojamento de íons e pode facilitar a difusão ao longo do eixo c. Este comportamento pode ser observado nas micrografias dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h onde a morfologia das partículas aparece mais alongada em uma das direções.

Nas secções transversais (letra (b) nas imagens) por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução com emissão de campo representadas nas figuras a seguir pode-se observar nitidamente a interface do filme/substrato com boa aderência da camada do filme fino de $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ no substrato de silício, bem como estimar sua espessura.

Pelo EDS (letra (c) nas imagens) podemos observar também uma alta intensidade para o elemento Si do substrato, uma variação da intensidade do estanho (Sn) conforme adição de ZnO e leve indicação de zinco (Zn) presente nos filmes finos. E no filme de ZnO presença de Si do substrato e Zn do filme fino.

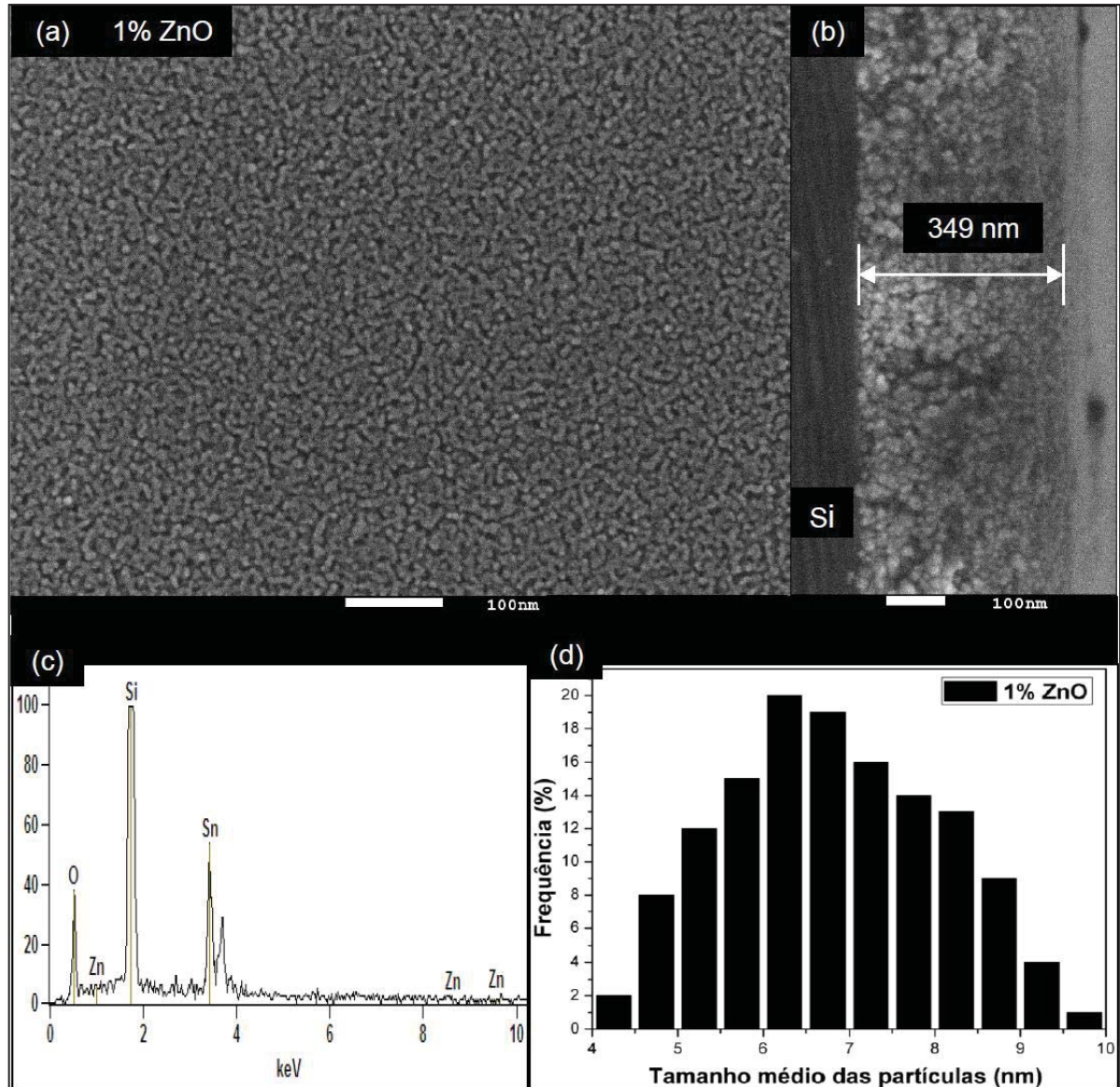
Nas figuras a seguir temos em (d) a distribuição do tamanho médio de partículas para todos os filmes finos obtidos por tratamento térmico em 330°C por 32h.

Figura 14- Micrografia do filme fino de SnO₂ tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



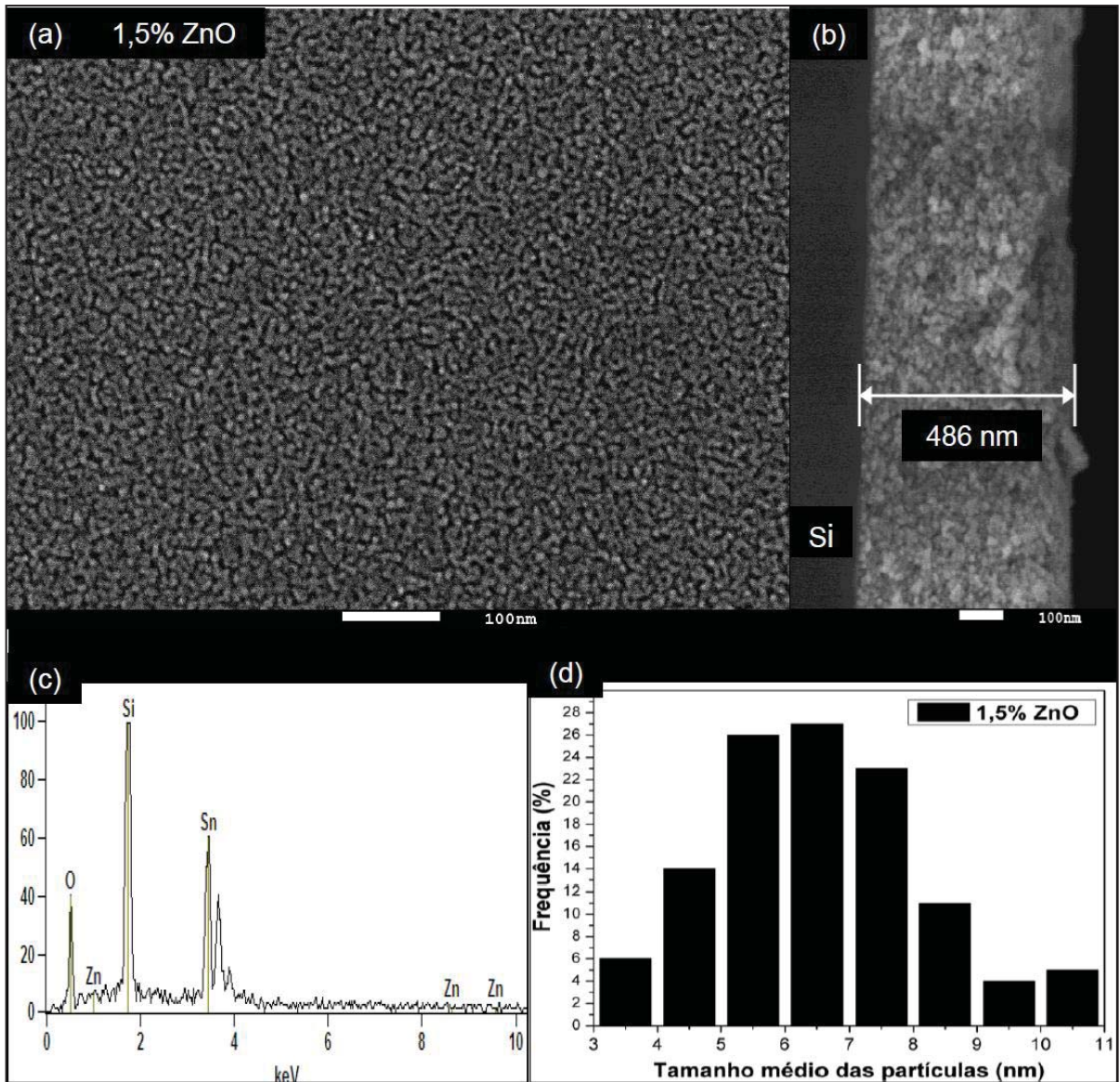
Fonte: próprio autor.

Figura 15- Micrografia do filme fino de SnO_2 + 1% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



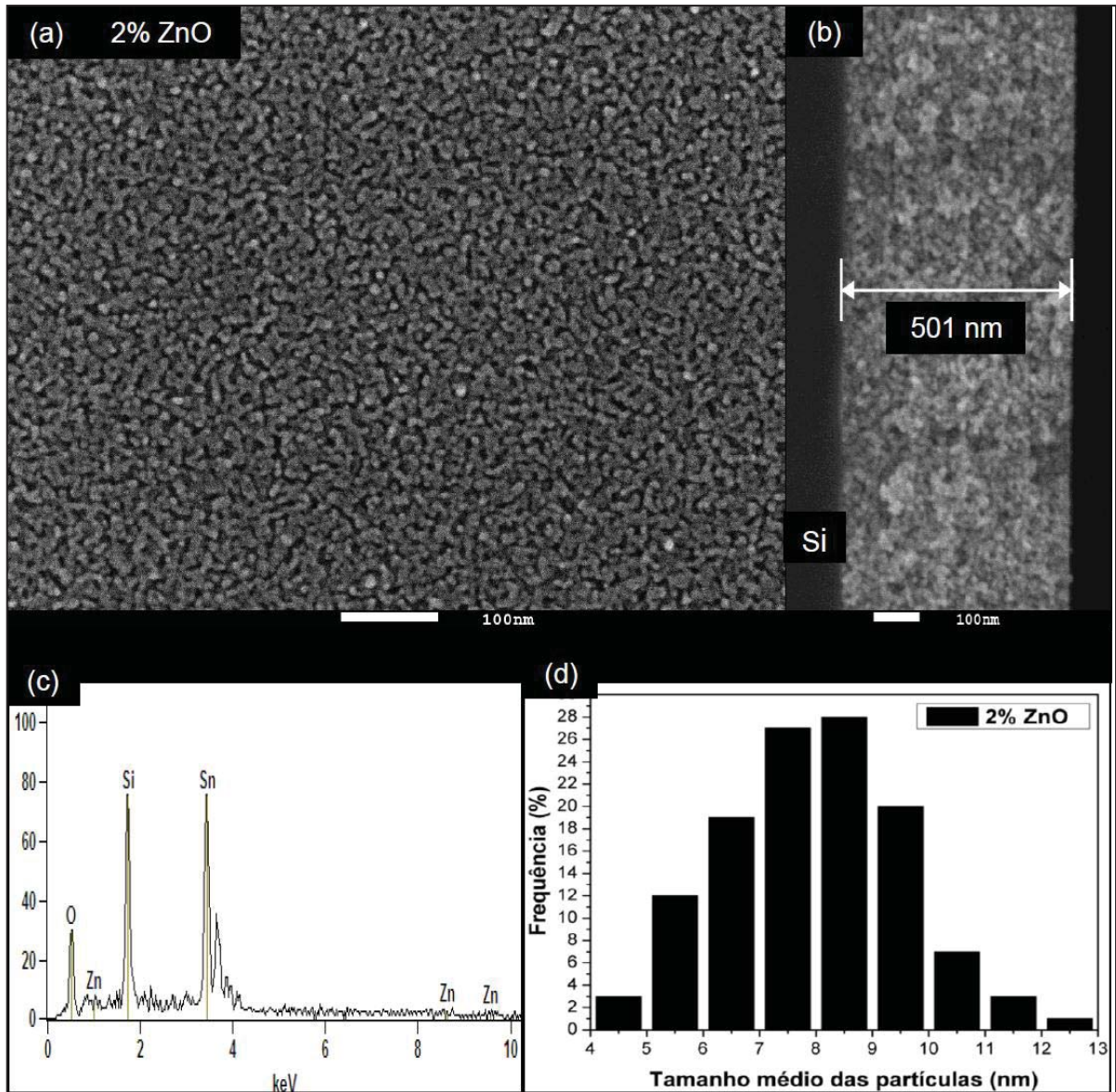
Fonte: próprio autor.

Figura 16- Micrografia do filme fino de SnO_2 + 1,5% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



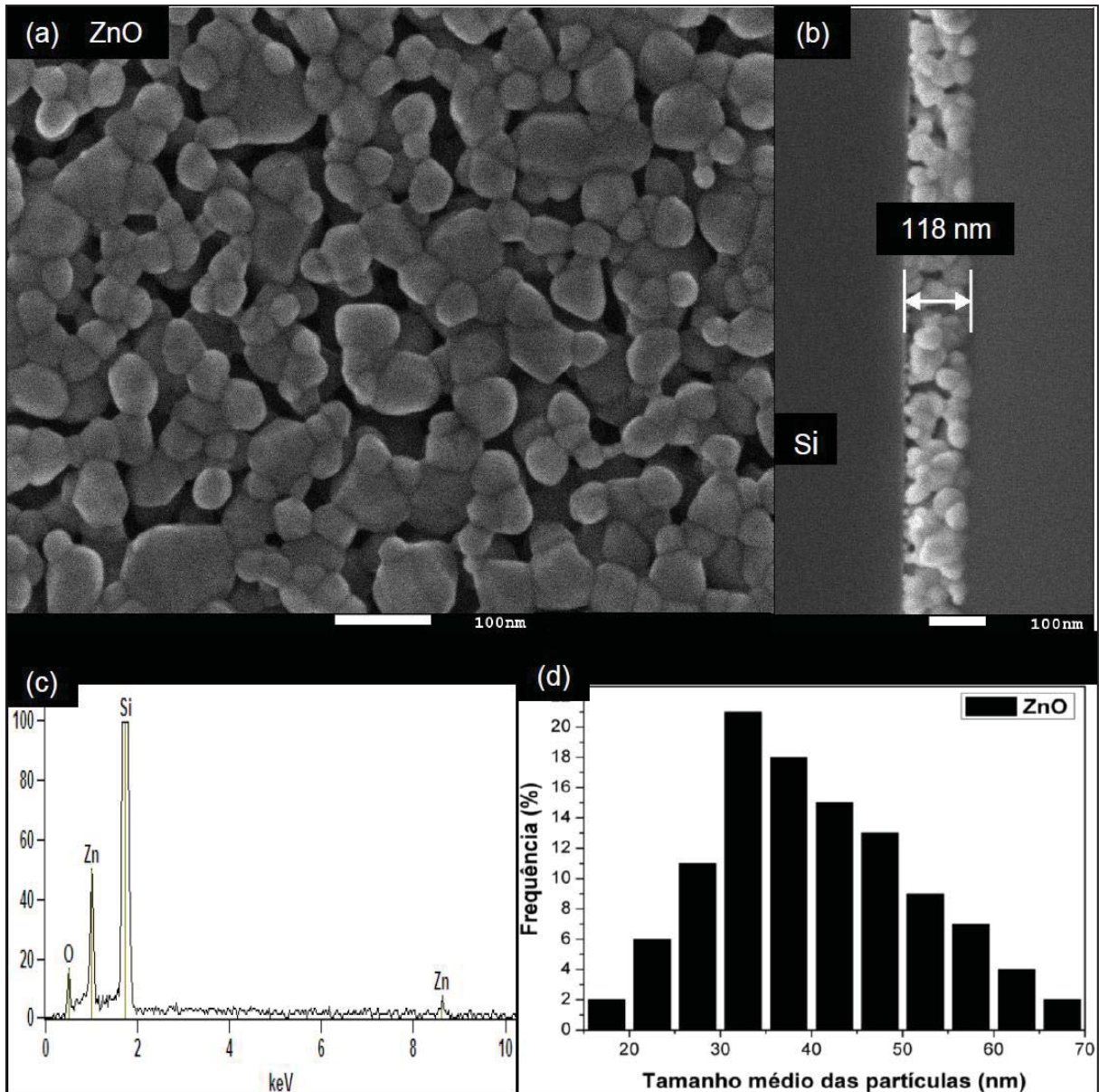
Fonte: próprio autor.

Figura 17- Micrografia do filme fino de SnO_2 + 2% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



Fonte: próprio autor.

Figura 18- Micrografia do filme fino de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



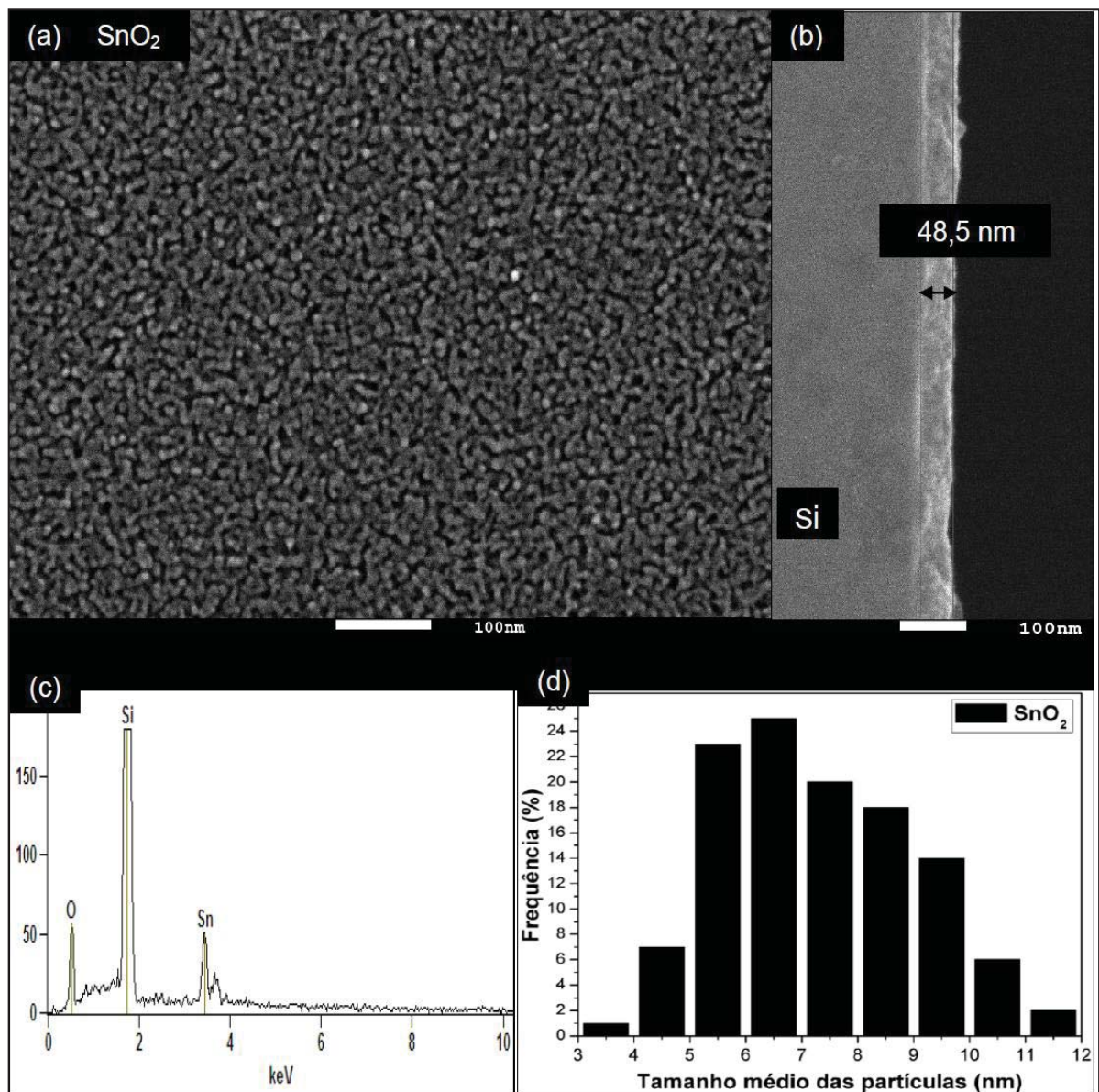
Fonte: próprio autor.

A espessura dos filmes finos de SnO₂ com adição de ZnO está entre 349 nm e 501nm enquanto que o filme de ZnO apresenta espessura de 118nm. O tempo de 32h em que o filme fino é calcinado a 330°C exerce grande influência no crescimento dos grãos do filme fino de ZnO. O mesmo comportamento não se observa para os filmes de SnO₂ com adição de ZnO. Os filmes finos são porosos,

este parâmetro é importante para que os filmes finos sejam testados como sensor de gás.

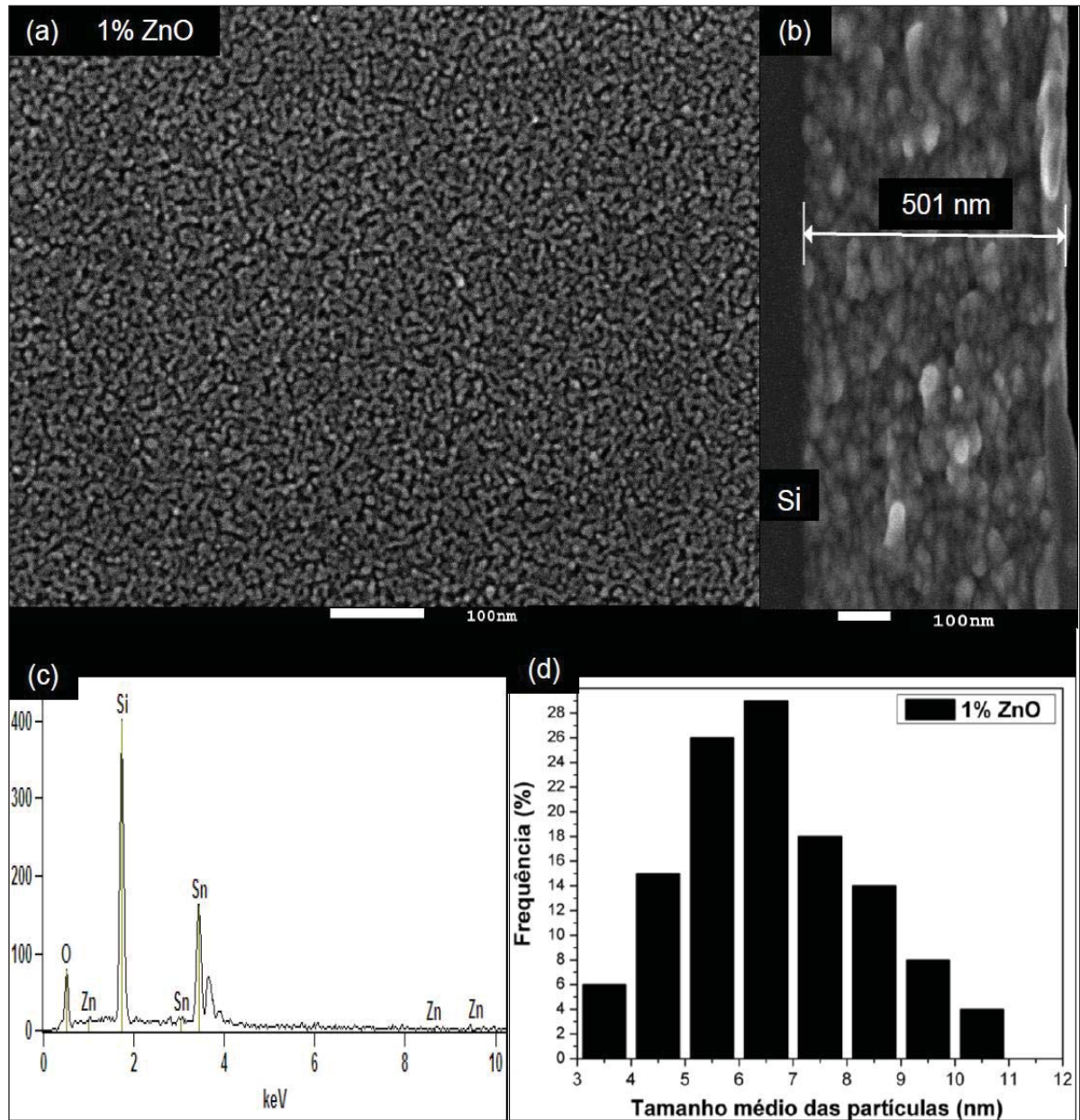
As micrografias a seguir pertencem aos filmes finos de $\text{SnO}_2\text{-ZnO}$ tratados termicamente sob pressão de 2MPa, as quais foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). Podemos observar que a morfologia da superfície dos filmes finos (letra (a) nas imagens) apresenta-se bem homogênea com partículas bem distribuídas e sem formação de trincas.

Figura 19- Micrografia do filme fino de SnO_2 tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



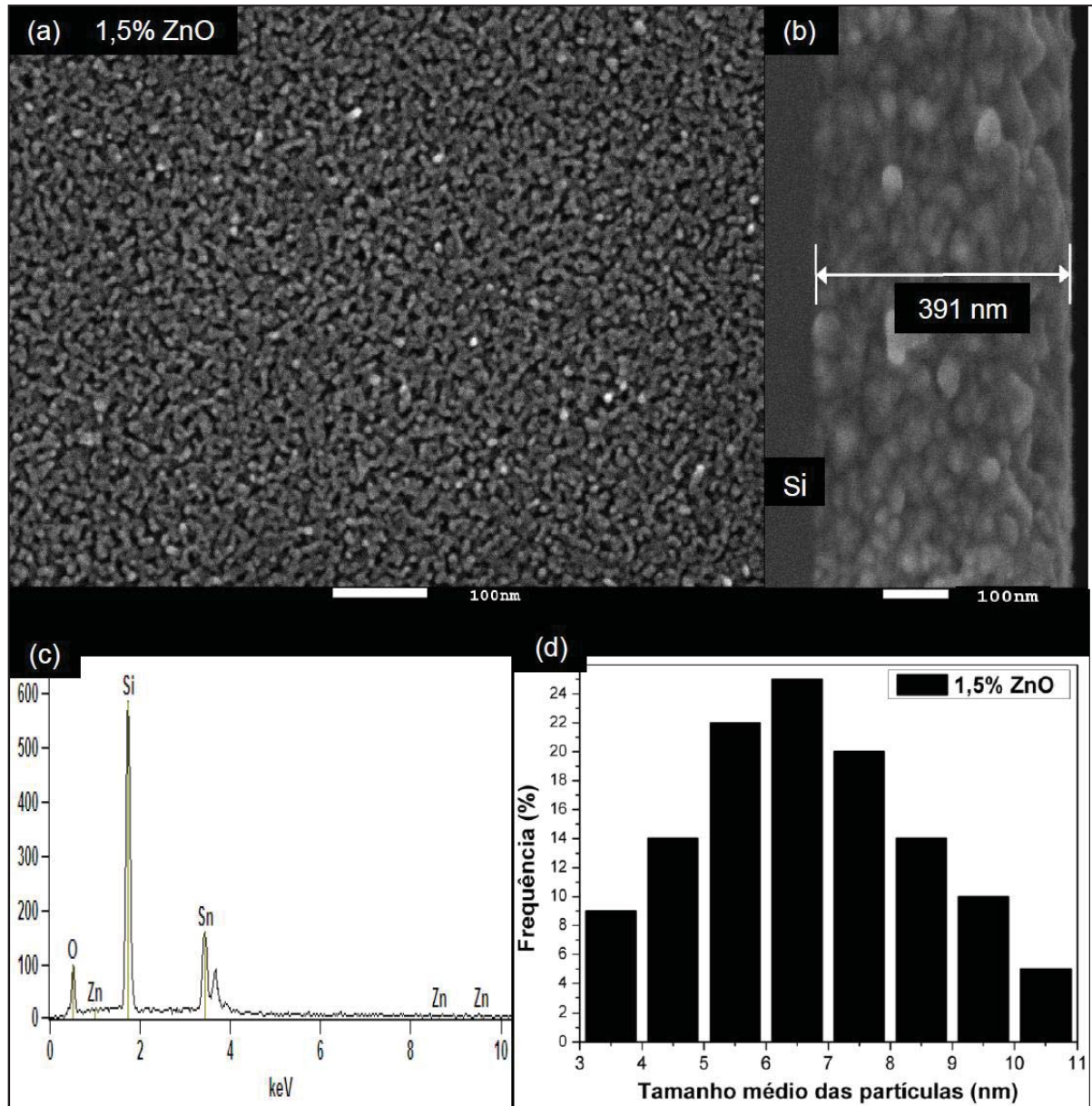
Fonte: próprio autor.

Figura 20- Micrografia do filme fino de SnO_2 + 1% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



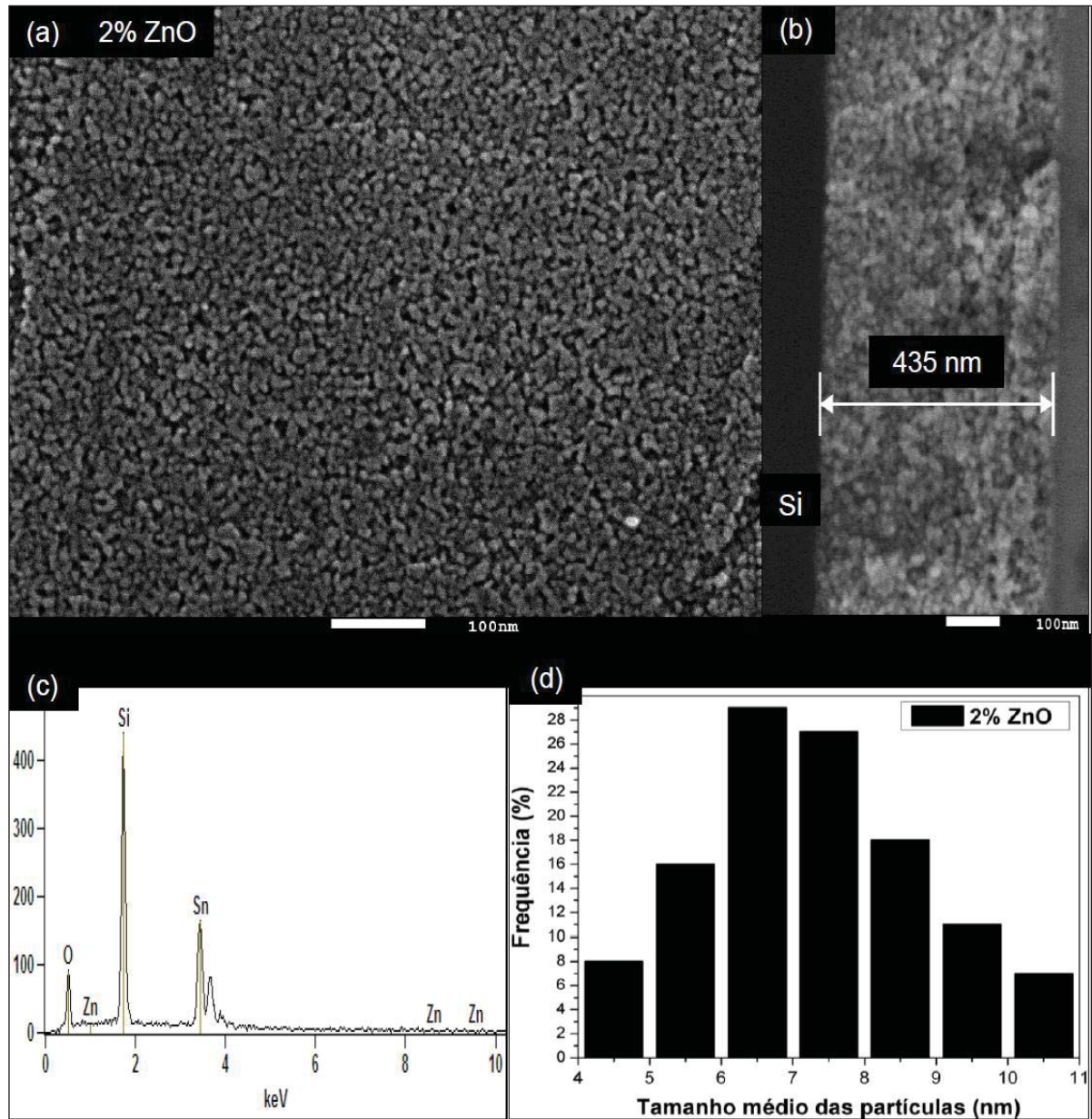
Fonte: próprio autor.

Figura 21- Micrografia do filme fino de SnO_2 + 1,5% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



Fonte: próprio autor.

Figura 22- Micrografia do filme fino de SnO_2 + 2% em mol de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).

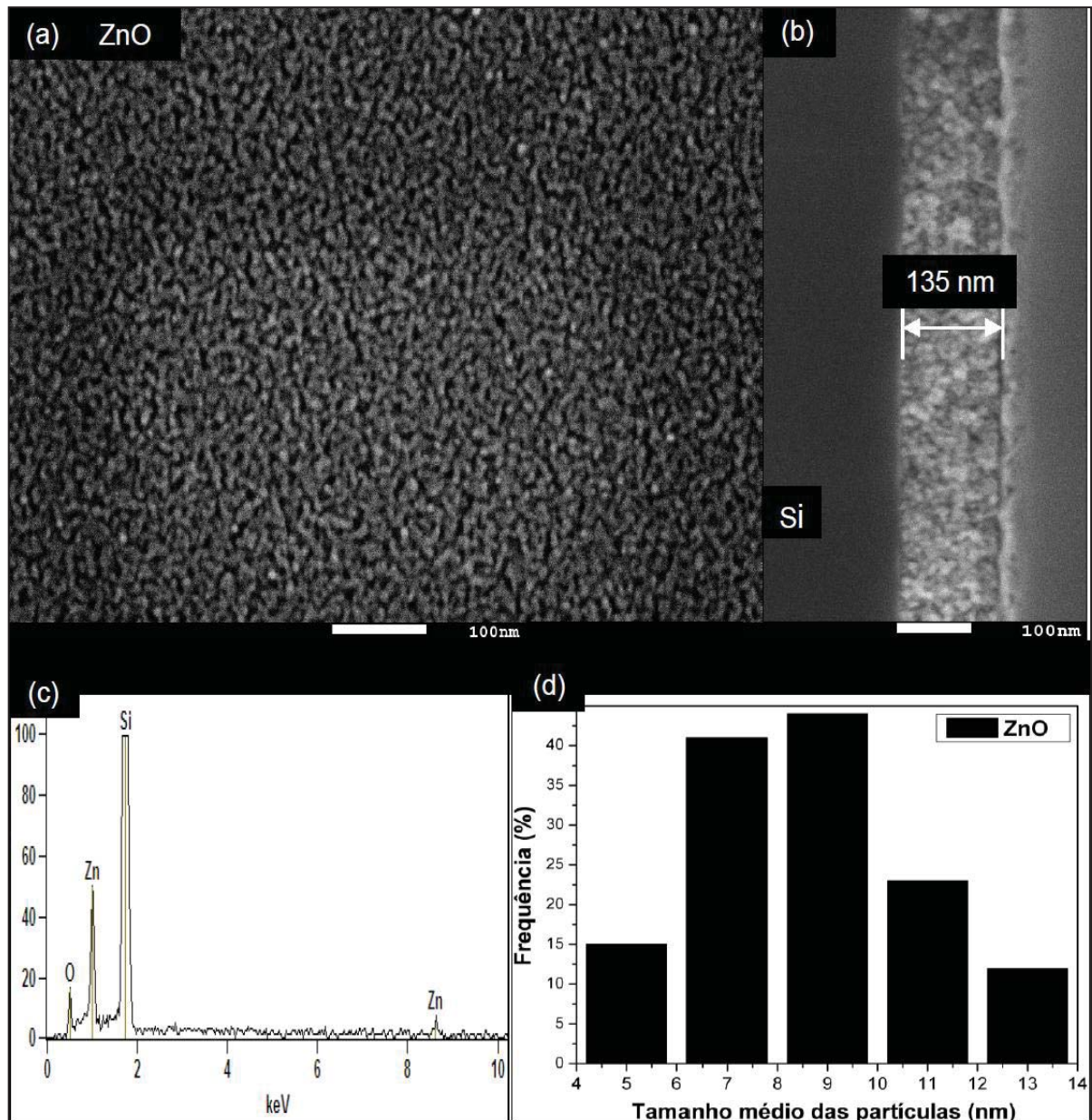


Fonte: próprio autor.

Observa-se nas imagens que entre os filmes finos tratados termicamente sob pressão de 2MPa ocorre uma densificação conforme aumento da adição de ZnO em relação aos filmes finos de SnO_2 . O efeito da pressão observado nestes filmes é a de maior porosidade comparando-se com os filmes finos tratados termicamente em

condições normais de pressão atmosférica e um leve “achatamento” fazendo com que as partículas fiquem mais alongadas.

Figura 23- Micrografia do filme fino de ZnO tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Imagens: (a) superfície, (b) secção transversal, (c) espectro de EDS, (d) distribuição do tamanho médio de partículas (nm).



Fonte: próprio autor.

A espessura dos filmes finos com adição de ZnO está entre 391 nm e 501 nm enquanto que o filme fino de SnO₂ e o filme fino de ZnO apresentam espessura de

48,5 nm e 135 nm respectivamente. O efeito da pressão na espessura dos filmes finos é mais evidente para os filmes finos de SnO₂ e ZnO.

Na tabela 3 temos um resumo dos valores de tamanho de cristalito e tamanho de grãos dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h e na tabela 4 temos os valores estimados da espessura destes filmes finos.

Tabela 3 - Resumo dos valores de tamanho de cristalito e tamanho de grãos dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa.

Filmes finos	Pressão atmosférica		Pressão de 2 MPa	
	Tamanho de cristalito	Tamanho de grãos	Tamanho de cristalito	Tamanho de grãos
SnO ₂	8 nm	8 nm (±3 nm)	3 nm	7 nm (±3 nm)
SnO ₂ + 1% em mol de ZnO	7 nm	6 nm (±3 nm)	6 nm	6 nm (±3 nm)
SnO ₂ + 1,5% em mol de ZnO	6 nm	6 nm (±3 nm)	6 nm	6 nm (±3 nm)
SnO ₂ + 2% em mol de ZnO	8 nm	8 nm (±3 nm)	5 nm	7 nm (±3 nm)
ZnO	31 nm	35 nm (±20 nm)	3 nm	9 nm (±3 nm)

Fonte: próprio autor.

Tabela 4- Resumo dos valores estimados da espessura dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa.

Filmes finos	Pressão atmosférica	Pressão de 2 MPa
SnO ₂	381 nm	48,5 nm
SnO ₂ + 1% em mol de ZnO	349 nm	501 nm
SnO ₂ + 1,5% em mol de ZnO	486 nm	391 nm
SnO ₂ + 2% em mol de ZnO	501 nm	435 nm
ZnO	118 nm	135 nm

Fonte: próprio autor.

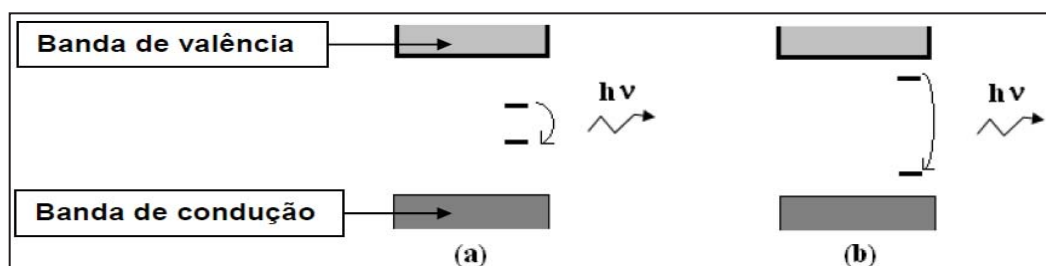
5.4 Análise das propriedades óticas dos filmes finos

Os filmes finos foram caracterizados pela técnica de espectroscopia no ultravioleta, o valor de *band gap* das amostras de filmes finos possuem E_{gap} dos filmes finos com adição de ZnO dentro da região de *band gap* dos filmes finos de SnO₂ e ZnO. Os níveis intermediários de energia são contribuições de orbitais 2p do oxigênio, 3d do zinco e 4d do estanho, o zinco dopando o estanho aumenta o número destes níveis de energia intermediários.

Durante o processo de excitação a temperatura ambiente, os elétrons que se encontram nos orbitais 2p do oxigênio são promovidos para os orbitais 3d do zinco ou para os orbitais 4d do estanho como consequência da absorção de fótons induzindo a formação de éxcitons auto aprisionados, elétrons capturados por buracos. Quando os elétrons retornam dos níveis mais energéticos (3d ou 4d), para o nível de menor energia (2p), ocorre o processo de luminescência, a distribuição e contribuição desses níveis de energia influenciam no valor de E_{gap} , e consequentemente no comportamento fotoluminescente do material.

Com base nesses conceitos, pode-se dizer que o perfil do espectro fotoluminescente pode ser influenciado pelo comprimento de onda que é utilizado para a excitação. Na figura 24 temos a representação do esquema de defeitos em níveis profundos e rasos no *band gap*. Dentro do *band gap* os defeitos em níveis profundos localizam-se no centro do *band gap* e necessitam de menor energia para a emissão do fóton, enquanto que os defeitos rasos por estarem mais próximos da BV e da BC necessitam que uma energia maior para a emissão do fóton.

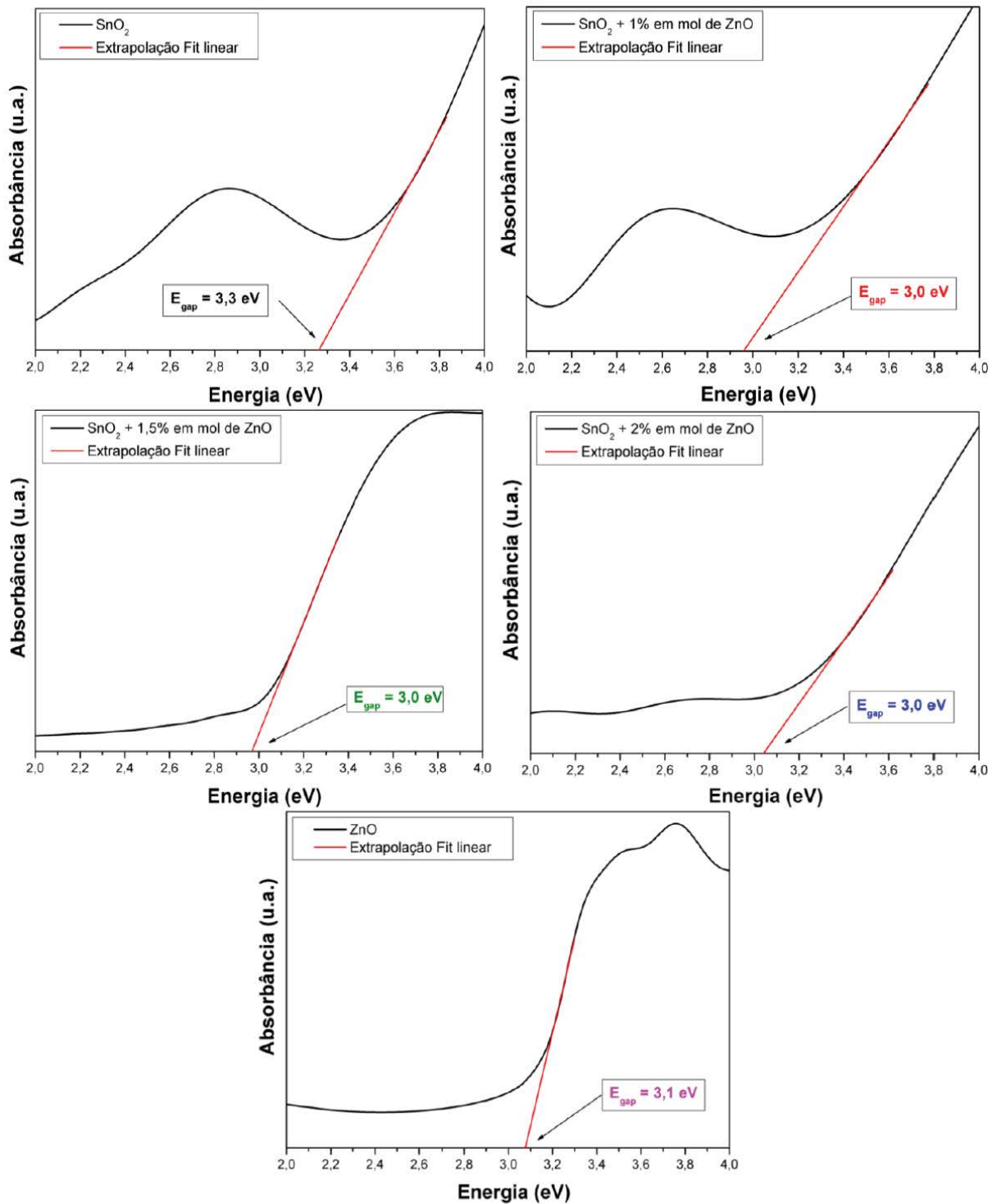
Figura 24- Representação dos defeitos em níveis profundos (a) e em níveis rasos (b) no *band gap*.



Fonte: próprio autor.

Na figura 25 e 26 temos representadas as curvas obtidas por espectroscopia no ultravioleta e a extrapolação da curva podendo ter-se uma estimativa do valor de E_{gap} para cada filme fino obtido.

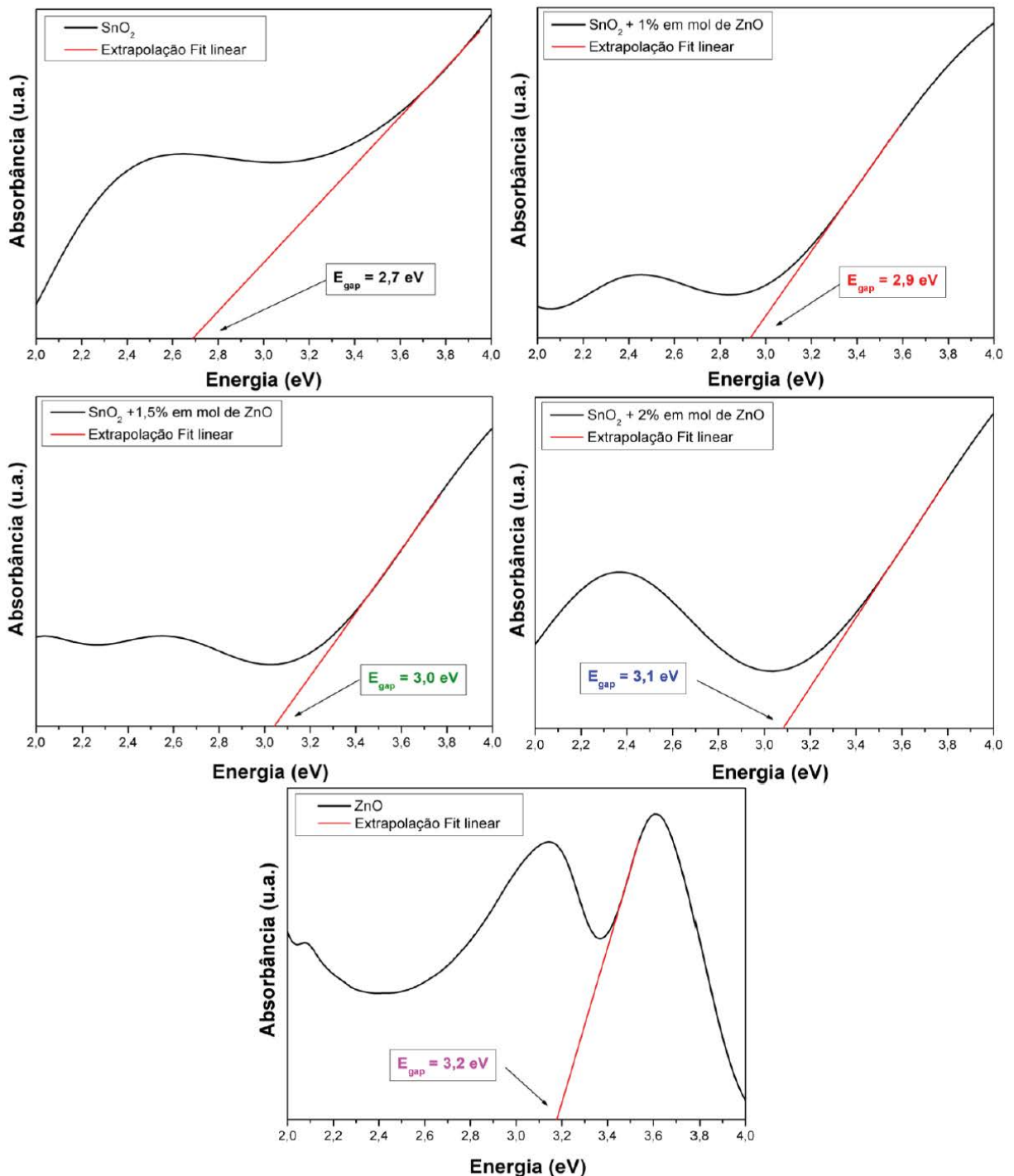
Figura 25- Espectroscopia no ultravioleta dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e representação da extrapolação da curva fit linear.



Fonte: próprio autor.

A absorção óptica e a energia do *band gap* são controladas pela ordem e desordem estrutural. O aumento da energia do *band gap* está associado com a redução de defeitos na rede estrutural do material, pois os menores valores de *band gap* estão relacionados à maior número de defeitos estruturais.

Figura 26- Espectroscopia no ultravioleta dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa e representação da extrapolação da curva fit linear.



Fonte: próprio autor.

Segundo Chongsri *et al.*⁴⁶ conforme aumenta-se a concentração de estanho há um deslocamento para a região do vermelho e absorção para maiores comprimentos de onda, seguido de pouca variação no *band gap*. Neste trabalho ocorre comportamento semelhante para os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Conforme aumenta-se a concentração de zinco nos filmes finos há deslocamento para a região do azul em menores comprimentos de onda permanecendo o valor de *band gap*.

De acordo com Cavalcante *et al.*⁹⁹ os defeitos profundos apresentam menor valor E_{gap} , e são considerados centros emissores à temperatura ambiente, responsáveis pelas emissões verdes, amarelas, laranjas e vermelhas. Já, os defeitos rasos têm alto valor de E_{gap} e relacionam-se com a emissão nas regiões violeta e azul.

Segundo Lima *et al.*¹⁰⁰ o mecanismo que está envolvido no processo fotoluminescente do óxido de zinco é devido a uma relação ordem/desordem estrutural que o material pode apresentar, e estaria associado com a posição do oxigênio em relação ao cluster $[ZnO_4]$ aumentando a interação entre os clusters $[ZnO_3]$ e as espécies Vo^x , Vo^\bullet , Vo^{**} criando clusters complexos, $[ZnO_3 \cdot Vo^x]$, $[ZnO_3 \cdot Vo^\bullet]$ e $[ZnO_3 \cdot Vo^{**}]$. Utilizando a notação de Kroger-Vink temos:



Assim, com a criação destes clusters complexos pelas vacâncias de oxigênio, são formados novos níveis intermediários no *band gap*, que podem ser atribuídos aos centros de zinco (vacâncias de oxigênio).

Partindo-se dos possíveis mecanismos que estão envolvidos com a fotoluminescência do SnO_2 e do ZnO , é possível que a emissão na região do visível tenham diferentes origens em diferentes amostras, pois diferentes métodos de síntese geram diferenças nas morfologias das estruturas das partículas bem como nos tipos e concentrações de defeitos resultando em diferentes espectros luminescentes.

Os valores de E_{gap} foram calculados e estimados pelo método de Wood e Tauc⁹⁴ e o coeficiente de absorção foi calculado a partir da equação de Munk-Kubelka⁹⁵ como citados anteriormente nas técnicas de caracterização.

Os resultados da tabela 5 indicam que não ocorre variação significativa no E_{gap} para os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica com adição de ZnO e pureza maior do SnO₂ relacionado ao valor da E_{gap} 3,3 eV que está próximo do valor relatado na literatura de 3,4 eV.⁵

Para os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa os valores de E_{gap} indicam que não ocorre variação significativa nos filmes finos adicionados de ZnO mas uma tendência a um aumento do E_{gap} . Observa-se uma pureza maior do ZnO relacionado ao valor da E_{gap} 3,2 eV que está de acordo com o valor relatado na literatura de 3,2 eV.⁶

Tabela 5- Valores de *band gap* dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa.

AMOSTRAS DE FILMES FINOS	<i>band gap</i> em condições normais de pressão atmosférica	<i>band gap</i> sob pressão de 2 MPa
SnO ₂	3,3 eV	2,7 eV
SnO ₂ + 1% em mol de ZnO	3,0 eV	2,9 eV
SnO ₂ + 1,5% em mol de ZnO	3,0 eV	3,0 eV
SnO ₂ + 2% em mol de ZnO	3,0 eV	3,1 eV
ZnO	3,1 eV	3,2 eV

Fonte: próprio autor.

A tabela 5 também nos indica que com o aumento da concentração de ZnO no filmes finos sob pressão de 2 MPa temos menos defeitos na rede estrutural do material, pois o aumento da energia do *band gap* pode estar associado com a redução de defeitos na rede estrutural do material. Os menores valores de *band gap* estão relacionados à maior número de defeitos estruturais.

Este comportamento do material pode ser relacionado aos resultados da FL onde a maior contribuição de emissão das bandas está na região de maior energia para os filmes finos com adição de ZnO (~3 eV). Já para a amostra de SnO₂ e ZnO a

maior contribuição de emissão da banda está entre 3,3 eV e 3,2 eV respectivamente.

A medida de fotoluminescência é um fenômeno óptico produzido quando os elétrons de um material são excitados por fótons. Estes elétrons são ativados para um nível de energia mais alto, e exibem uma emissão de onda eletromagnética na forma de fótons ao retornar ao estado fundamental.

A medida foi realizada a temperatura ambiente utilizando o comprimento de onda de excitação de 350 nm de um laser de criptônio. O aspecto geral dos espectros de fotoluminescência é uma banda larga que abrange boa parte do espectro visível (350 a 850 nm).

Estes espectros de fotoluminescência para materiais semicondutores são obtidos devido a fenômenos ópticos causados por transições eletrônicas que ocorrem pela excitação de elétrons que, quando excitados, são transferidos da banda de valência para a banda de condução deixando buracos na banda de valência antes completamente preenchida e a emissão ocorre pela recombinação elétron-buraco. Esta emissão ocorre quando há diminuição do *gap* causado pelos defeitos ou impurezas presentes na estrutura do material, e a energia de excitação é igual ou maior que a energia do *gap*.¹⁰¹

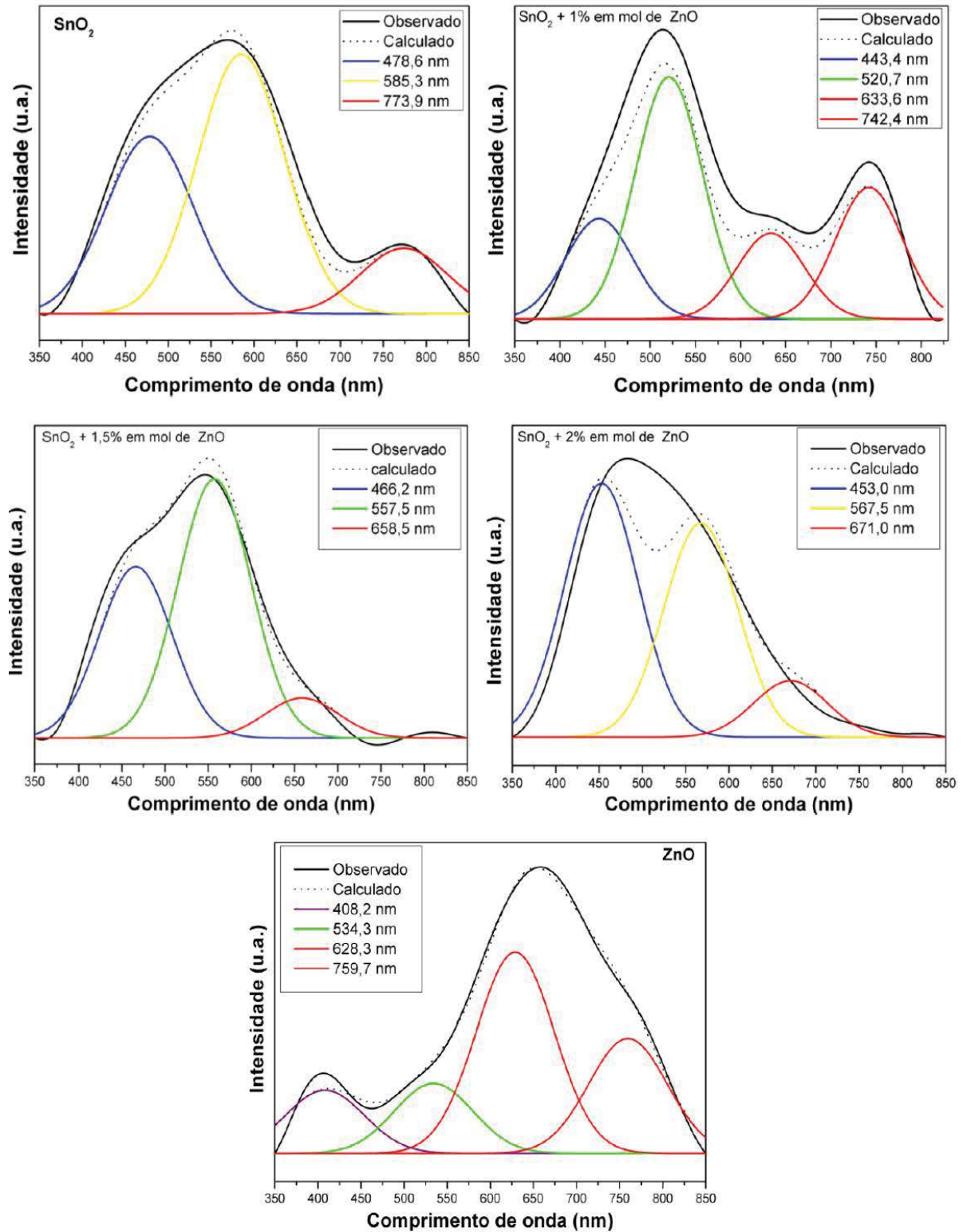
Geralmente as combinações envolvem as impurezas encontradas na rede cristalina, que podem ser classificadas como defeitos físicos (vacância e buracos) ou químicos (elementos atômicos estranhos na rede).

A recombinação elétron-buraco é possível pela proximidade das bandas, com o surgimento de novos níveis eletrônicos intermediários na região da zona proibida, provocada pela presença de defeitos e impurezas na estrutura cristalina (ordenada) atuando como centros de recombinação de elétrons excitados e buracos. O processo de luminescência pode produzir radiação também na região do infravermelho ou do ultravioleta.

Considerando que a energia de excitação de cada defeito é distinta observa-se bandas com diferentes intensidades e deslocamentos de emissão, uma vez que todas as curvas apresentam contribuição nas diferentes regiões do espectro eletromagnético.

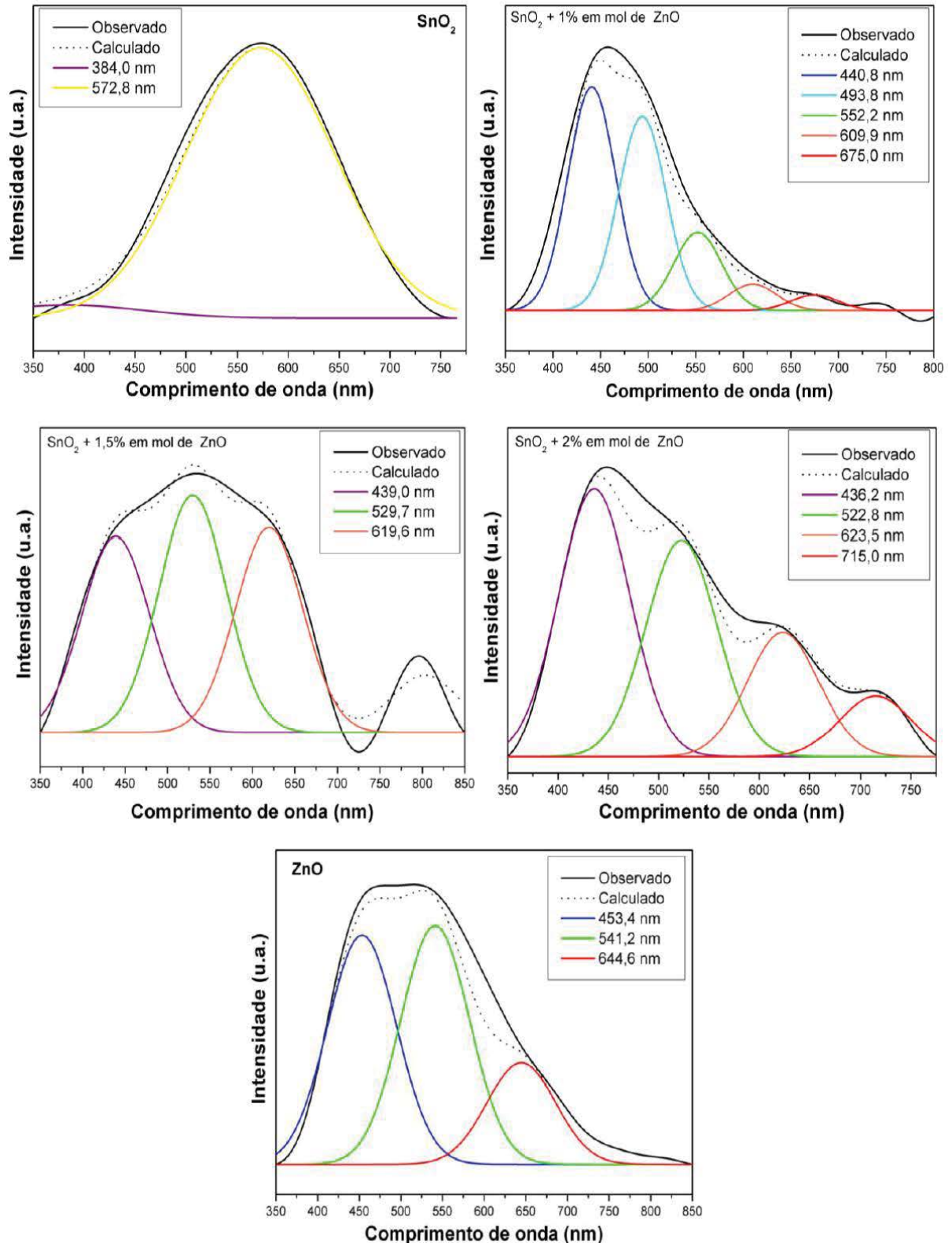
Este comportamento pode ser notado através da decomposição do espectro observado (experimental) pelas bandas largas de fotoluminescência nas figuras 27 e 28 para cada filme fino tratado termicamente a 330°C por 32h.

Figura 27- Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Filmes finos de SnO₂; SnO₂ + 1% em mol de ZnO; SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO; SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO. Observado (experimental), Calculado (função Gaussiana), cores (comprimento de onda onde ocorre o máximo de emissão em nm).



Fonte: próprio autor.

Figura 28- Espectroscopia de fotoluminescência dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa. Filmes finos de SnO₂; SnO₂ + 1% em mol de ZnO; SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO; SnO₂ + 2% em mol de ZnO e ZnO. Observado (experimental), Calculado (função Gaussiana), cores (comprimento de onda onde ocorre o máximo de emissão em nm).



Fonte: próprio autor.

Podemos considerar que o deslocamento da emissão fotoluminescente que ocorre está relacionada aos tipos de defeitos existentes no material e pela distorção da rede cristalina gerando defeitos estruturais a média ou a longa distância.

À medida que a emissão fotoluminescente se desloca para a região azul, os defeitos rasos (vacâncias de oxigênio) apresentam maior contribuição para a emissão fotoluminescente.

Quando o deslocamento da fotoluminescência ocorre para a região do vermelho, região de menor energia, os defeitos que contribuem para esta emissão são chamados defeitos profundos. Uma emissão em 400 nm podem ser atribuída a vacâncias de oxigênio presentes na estrutura do material de ZnO.^{40,43}

Geralmente vacâncias de oxigênio estão presentes em 3 diferentes estados no óxido: V_o^0 , V_o^+ , e V_o^{++} somente o último estado é paramagnético. Por causa do estado V_o^0 assumir como sendo doador muito raso, espera-se que a maioria das vacâncias de oxigênio estejam no seu estado paramagnético V_o^+ .

As bandas de emissão na região visível estão correlacionadas com a quantidade de oxigênio no filme e não devido a possíveis traços de dopantes presentes.

As amostras tratadas em atmosfera deficiente em oxigênio apresentam maior concentração de defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e emitem luminescência na região 500-565 nm (verde).








Amostras tratadas em atmosfera rica em oxigênio apresentam maior concentração de defeitos do tipo oxigênio intersticiais e emitem luminescência na região 565-625 nm (amarelo-alaranjado).¹⁰²⁻¹⁰³

Devido à grande quantidade de defeitos superficiais presentes nos filmes finos são esperadas um grande número de ligações não saturadas dos átomos de SnO₂ na superfície. De um modo geral os espectros de emissão de nanoestruturas não são dependentes do tipo de morfologia e sim do tipo de defeito que predomina em cada material.

Na tabela 6 temos a porcentagem de contribuição de cada região na emissão fotoluminescente. A decomposição das bandas foi realizada com o auxílio de função Gaussiana pelo programa *Peak Feat 4*. O espectro calculado é o ajuste da decomposição da banda larga do espectro observado durante a medida de fotoluminescência.

Conforme podemos observar na tabela 6, as regiões violeta-azul-verde onde aparecem bandas de emissão fotoluminescente pode ser atribuída aos defeitos como vacâncias de oxigênio. Na região amarelo a emissão fotoluminescente pode ser atribuída aos defeitos como oxigênio intersticial (O_i).

Tabela 6- Valores de porcentagem de cada banda de emissão de fotoluminescência dos filmes finos.

FILMES FINOS	ESPECTRO DA BANDA DE EMISSÃO						
							
SnO₂ em condições normais de pressão atmosférica	-	35%	-	-	52%	-	13%
SnO₂ sob pressão de 2 MPa	5%	-	-	-	95%	-	-
SnO₂ + 1% em mol de ZnO em condições normais de pressão atmosférica	-	18%	-	43%	-	-	39%
SnO₂ + 1% em mol de ZnO sob pressão de 2 MPa	-	42%	36%	15%	-	5%	2%
SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO em condições normais de pressão atmosférica	-	36%	-	55%	-	-	9%
SnO₂ + 1,5% em mol de ZnO sob pressão de 2 MPa	28%	-	-	30%	-	29%	13%
2% ZnO em condições normais de pressão atmosférica	-	49%	-	-	41%	-	10%
SnO₂ + 2% em mol de ZnO sob pressão de 2 MPa	40%	-	-	32%	-	19%	9%
ZnO em condições normais de pressão atmosférica	10%	-	-	12%	-	-	78%
ZnO sob pressão de 2 MPa	-	40%	-	42%	-	-	18%

Fonte: próprio autor.

Apesar da vacância de oxigênio produzir um nível dentro do *band gap*, outros elétrons intersticiais do Sn produzem um nível de doador dentro da banda de condução, levando a ionização instantânea do doador e gerando o caráter

semicondutor. O estanho intersticial (Sn_i) tem uma energia de formação muito baixa, e portanto existe em quantidades significativas. A presença de Sn_i reduz dramaticamente a energia de formação de vacâncias de oxigênio, explicando a deficiência natural de oxigênio e a não estequiometria do SnO_2 .

Pelo tratamento térmico a 330°C por 32h sob efeito de pressão de 2MPa com ar nestes filmes é de se esperar que a maior contribuição da emissão fotoluminescente esteja na região do amarelo-alaranjado, o que pode ser observado para o filme fino de SnO_2 .

Vemos que para os filmes finos com adição de ZnO a contribuição da emissão fotoluminescente é pequena na região do alaranjado e vermelho. Isto indica que temos mais defeitos do tipo rasos que estão na região do violeta até o verde. Apenas para o filme fino de SnO_2 os defeitos que predominam são do tipo profundos.

Os filmes finos de SnO_2 com adição de 1,5% em mol de ZnO e 2% em mol de ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa estão deslocados mais à esquerda, região do violeta-azul e verde.

Segundo Vanheusden *et al.*¹⁰³ nestes filmes teríamos mais defeitos causados pela deficiência de oxigênio. Comparando-se os filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica e os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa, temos que no filme fino de SnO_2 o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa elimina defeitos rasos da região do azul visto nos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica, porém aparecem poucos defeitos rasos na região do violeta (5%).

O tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa faz com que os defeitos rasos na região do azul passem para a região do violeta para os filmes finos de SnO_2 com adição de 1,5% em mol de ZnO e 2% em mol de ZnO. Para este último filme o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa os defeitos profundos na região do amarelo se deslocam para o laranja onde anteriormente nos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica não há contribuição de emissão fotoluminescente nesta região.

Para o filme fino de ZnO o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa leva a um deslocamento para o azul (40%), enquanto que no tratamento

térmico a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica a maior contribuição está na região do vermelho (78%).

Para filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa a emissão no verde pode ser atribuída a defeitos do tipo O_{Sn} ao invés de V_o , uma vez que aumentando a quantidade de oxigênio que se difunde nas amostras, defeitos como O_{Sn} e V_{Sn} podem ser formados como relatado por Vanheusden *et al.* em filmes tratados com pressão parcial de oxigênio.¹⁰³

Para aplicação destes filmes finos de SnO_2 adicionados de ZnO onde necessita-se maior quantidade de defeitos rasos o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa é indicado.

5.5 Análise das propriedades sensoras dos filmes finos

O gás hidrogênio é insípido, incolor e inodoro e não pode ser detectado por seres humanos. A baixa energia de ignição e a ampla faixa de inflamabilidade facilita que este gás seja inflamável e explosivo.

A detecção de hidrogênio portanto, precisa ser rápida e necessária durante sua produção, armazenamento e uso, também é essencial para o monitoramento e controle da concentração de hidrogênio em reatores nucleares, minas de carvão e na fabricação de semicondutores.¹⁰⁴

À medida que os detectores de hidrogênio tradicionais, tais como cromatógrafos de gás, espectrômetros de massa e sensores específicos de pressão de gás de ionização são limitados pela sua grande dimensão, custo elevado, resposta lenta e por vezes a temperatura elevada de utilização tem potenciais riscos para a segurança.

O desenvolvimento de sensores de gás de hidrogênio de menor tamanho e menores custo de produção e menor consumo de energia, bem como menor temperatura de operação e resposta mais rápida são itens necessários para uso generalizado, como monitoramento portátil e *in-situ*.

O rápido desenvolvimento da economia promoveu a investigação sobre novos tipos de sensores de gás hidrogênio com resposta mais rápida e com maior precisão perto da temperatura ambiente, operação sem fontes de energia e compatibilidade com circuitos microeletrônicos.¹⁰⁴

Atualmente existem sensores de hidrogênio disponíveis comercialmente. Os sensores de semicondutores apresentam elevada sensibilidade, resposta rápida, estabilidade por longo prazo e potencial para detecção de hidrogênio. Como um dispositivo de detecção de gás o sensor de hidrogênio é essencialmente um transdutor, que transforma as variações das propriedades físicas ou químicas num sinal elétrico para aplicações práticas.

De acordo com a variação das características elétricas e ópticas os sensores de hidrogênio podem ser divididos em quatro tipos: baseado na variação da resistência elétrica, baseado na função trabalho, sensor ótico e sensor acústico.¹⁰⁴

SnO₂ e ZnO são os sensores de hidrogênio do tipo baseado na variação da resistência elétrica. Durante o processo de detecção a camada sensível (filme) é aquecida a uma determinada temperatura, isto para melhorar o desempenho do

sensor levando a um decréscimo da energia de ativação para a adsorção e dessorção de gás. Este fenômeno é explicado como o desaparecimento da camada de depleção nos limites dos grãos sob a alta temperatura. Esta temperatura é geralmente $>100^{\circ}\text{C}$ e depende dos materiais utilizados.

O mecanismo de detecção à base de variação na resistência elétrica quando o filme fino é exposto a um gás tem sido investigado por muitos pesquisadores. O mecanismo geralmente aceita baseia-se na variação da região de depleção de elétrons na superfície devido à reação entre o hidrogênio e o oxigênio sobre a superfície.

Sob uma atmosfera de ar, a molécula de oxigênio pode ficar adsorvida na superfície do semicondutor e os elétrons extraídos da banda de condução formam íons oxigênio. Isso pode levar à formação de uma região de depleção de elétrons perto da superfície, o que pode aumentar significativamente a resistência devido à diminuição da densidade de transportadores.¹⁰⁴

A resistência desta camada sensível muda devido à exposição ao gás de hidrogênio. Esta variação depende da concentração de hidrogênio e apresenta uma relação aproximadamente linear com a concentração de hidrogênio dentro de um determinado intervalo.

A redução de tamanho, modificação da superfície por nanopartículas e uso de dopantes são métodos eficientes para aumentar a seletividade de gás hidrogênio em sensores.

As moléculas de água adsorvidas sobre a superfície leva a uma baixa absorção na superfície local para absorção química de espécies de oxigênio, o que resulta em menor sensibilidade. Uma elevada umidade pode resultar em fraca reprodutibilidade do sensor e assim a influência da umidade deve ser restringida ou eliminada quer por *design* do material e da estrutura do dispositivo ou pela indução da umidade compensando a sensibilidade.¹⁰⁴⁻¹⁰⁵

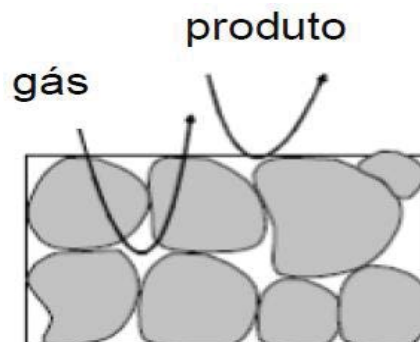
Filmes finos nanocristalinos, que são estruturas bidimensionais tem sido investigados como materiais de detecção de gases e recentemente tem atraído considerável interesse devido a sua maior área superficial específica e tamanho de grão menor que em materiais do tipo *bulk*. Em filmes finos obtém-se uma maior resposta, temperaturas operacionais mais baixas e processos de resposta mais rápidos.¹⁰⁴

O desenvolvimento de novas técnicas de síntese com base em sensores de hidrogênio para filmes apresentam boa compatibilidade com os circuitos integrados para a construção de sensores integrados. Nos últimos anos, uma série de fatores tem sido investigados para melhorar o desempenho de detecção dos sensores de hidrogênio como tamanho das partículas, porosidade, orientação de crescimento do filme, o efeito da dopagem, composição e arquitetura do eletrodo.¹⁰⁴

Adamyán *et al.*¹⁰⁵ relataram o desempenho na detecção do hidrogênio dos filmes finos de SnO₂ nanocristalinos com elevada sensibilidade derivado do processo de síntese sol-gel, que é um método comum para a fabricação de filmes finos de óxidos nanocristalinos. Foi sugerido que o tratamento de aquecimento do substrato durante o processo de detecção pode reduzir a influência da umidade do ambiente melhorando a estabilidade. Os parâmetros de detecção foram melhorados através de tratamento por longo prazo com um aumento de sensibilidade em mais de duas ordens de magnitude. Esta melhoria é atribuída pela diminuição de oxigênio adsorvido nos defeitos durante a operação do sensor numa atmosfera de hidrogênio.¹⁰⁵

Para camadas densas a interação da superfície com os gases ocorre apenas na superfície geométrica. É possível haver tipos de contribuição diferente numa camada porosa como: superfície / volume (para grandes pescoços), contorno de grãos (para grandes grãos não sinterizados juntos) e interdifusão do gás para dentro do filme fino (figura 29).

Figura 29- Representação do filme fino como sensor interagindo com um gás qualquer.



Fonte: próprio autor.

Para os pequenos grãos e pescoços estreitos, quando o livre caminho médio de portadores de carga se torna comparável com a dimensão dos grãos, a superfície influencia sobre a mobilidade. Isso acontece porque o número de colisões dos portadores de carga livres no volume do grão se torna comparável com o número de colisões da superfície, este último pode ser influenciado por espécies adsorvidas que atuam como centros de dispersão adicionais.

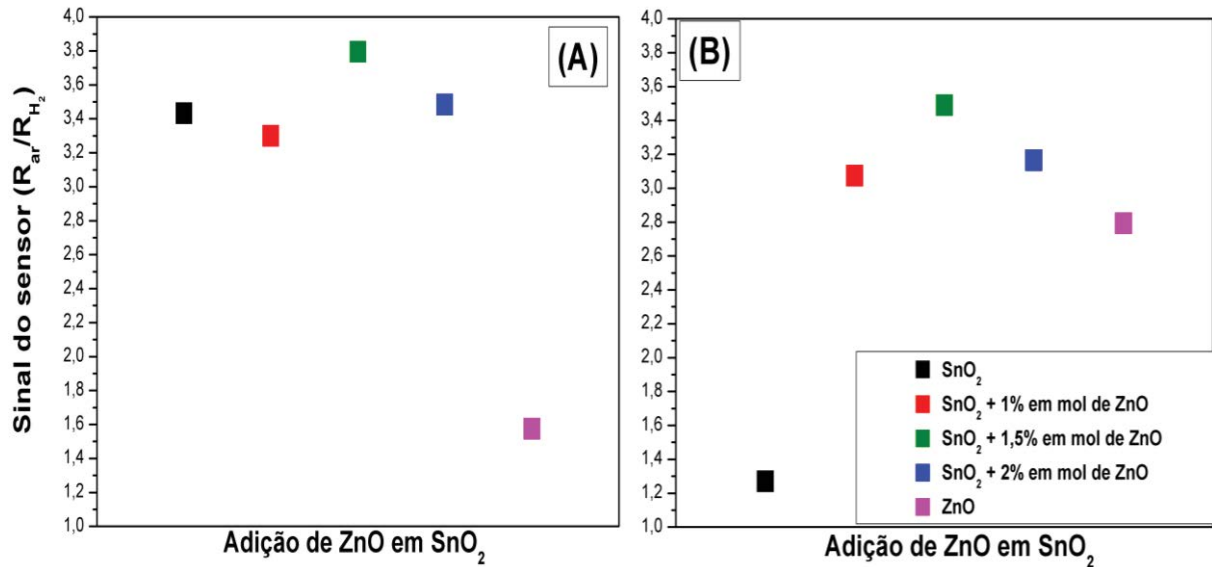
Como parte dos objetivos do trabalho os filmes finos foram testados quanto à propriedade de sensor de gás. Buscou-se avaliar, se o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa causaria defeitos no filme gerando um comportamento semicondutor do tipo-*p*. Foi então utilizado o gás hidrogênio (H₂) como analito e ar sintético como gás de referência. Foram fixados alguns parâmetros para as medidas de sensor de gás¹⁰⁶ como o fluxo de 100 cm³/min (gás de referência + gás H₂) e a temperatura de trabalho de 300°C.

O intervalo de tempo utilizado para as medidas foi de 10 minutos com gás H₂ ligado junto com o gás de referência (ar sintético) para medidas de adsorção e logo em seguida (após desligar gás H₂) 10 minutos com o gás de referência (ar sintético) para dessorção do H₂. Foram realizados de 8 a 10 ciclos para as medidas dos filmes finos a fim de verificar a reprodutibilidade do sinal do sensor.

Em temperaturas acima de 200°C não há presença de água molecular na superfície. Grupos hidroxila aparecem devido a reações na superfície do filme fino. O H⁺ está fracamente ligado, pronto para reagir com o oxigênio adsorvido. A alteração da concentração de portadores de carga livre se traduz em mudança da resistência elétrica do filme fino e, uma alta condutividade resulta do aumento da concentração de portadores de carga e da sua mobilidade além das características microestruturais do filme fino.

Na figura 31 estão os resultados obtidos na medida de sinal do sensor dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão e sob pressão de 2MPa avaliando a diferença da adição de ZnO sob a influência de um fluxo fixo de 100 cm³/min e temperatura de 300°C.

Figura 30- Sinal do sensor dos filmes finos de SnO_2 , SnO_2 + 1% em mol de ZnO, SnO_2 + 1,5% em mol de ZnO, SnO_2 + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2 MPa (B).



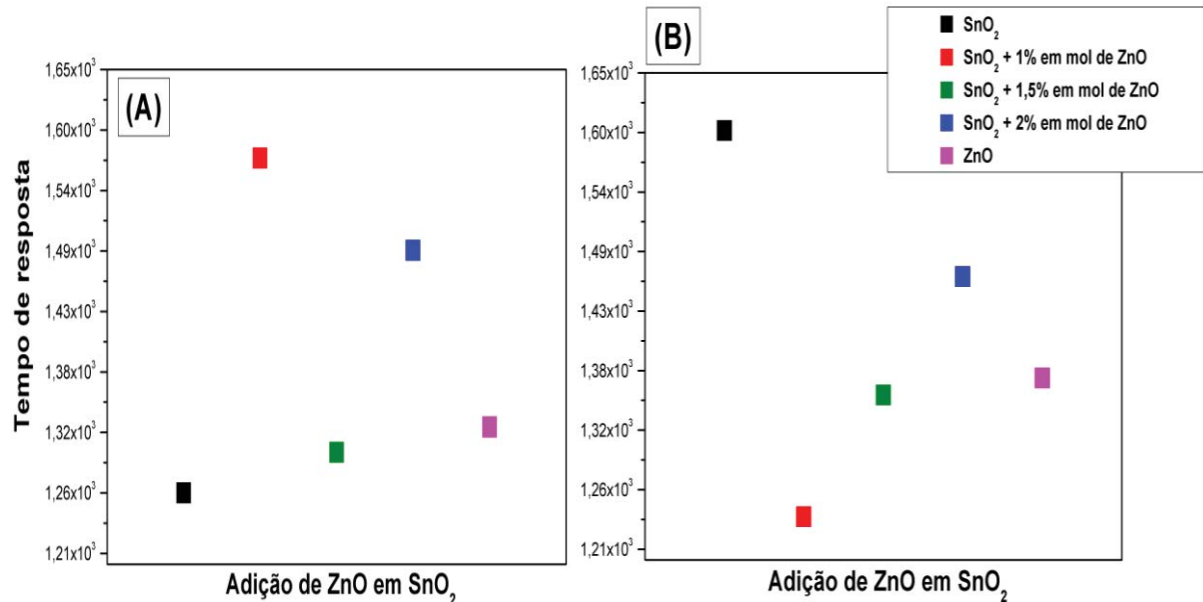
Fonte: próprio autor.

Shen *et al.*¹⁰⁷ relataram que filmes finos com nanoestruturas cilíndricas de SnO_2 dopado com paládio possuem propriedades de detecção de hidrogênio. Os filmes finos foram depositados por pulverização catódica com um alvo de Pd/Sn. Os resultados provaram que a adição de paládio pode melhorar a sensibilidade do filme fino de SnO_2 para o gás hidrogênio a temperatura de 300°C , a qual foi atribuída aos efeitos químicos e eletrônicos dos filmes finos.

Pelos resultados apresentados anteriormente um E_{gap} menor indica mais defeitos influenciando negativamente no sinal sensor. Os filmes finos de SnO_2 -ZnO dão um sinal muito baixo < 5 para detecção de gás hidrogênio. A pequena variação observada no sinal de sensor para os filmes finos testados pode estar relacionada a erros durante as medidas e da estabilidade do próprio equipamento de medida.

Na figura 32 temos o tempo de resposta dos filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão e sob pressão de 2 MPa avaliando a diferença da adição de ZnO sob a influência de um fluxo fixo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ e temperatura de 300°C .

Figura 31- Tempo de resposta dos filmes finos de SnO_2 , $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO , $\text{SnO}_2 + 1,5\%$ em mol de ZnO , $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2MPa (B).



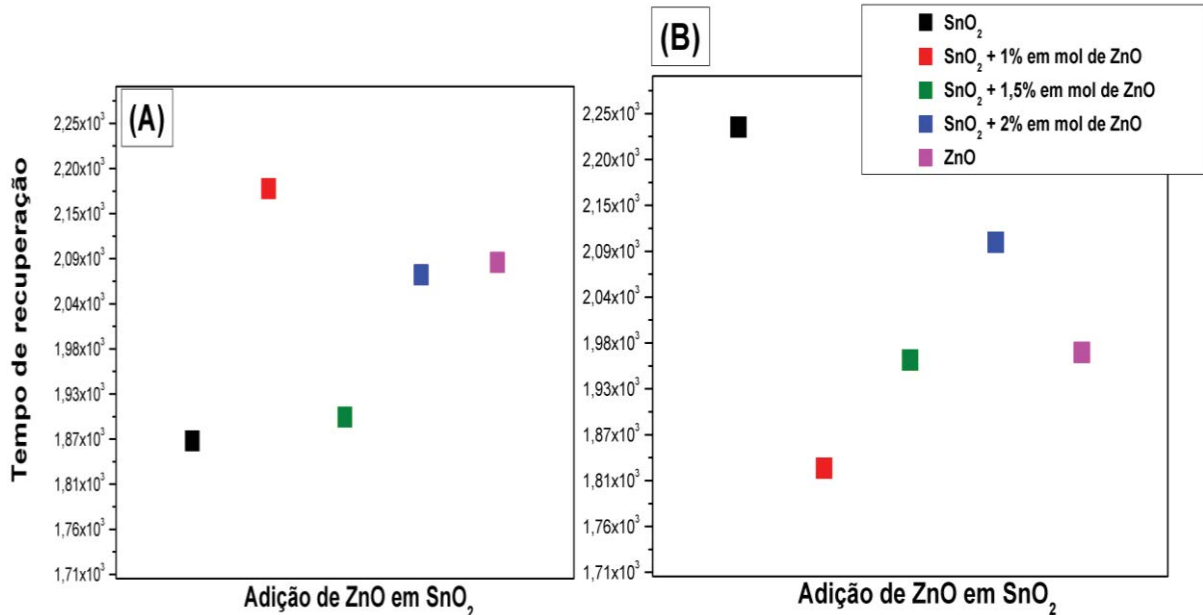
Fonte: próprio autor.

Como podemos observar na figura 32 o tempo de resposta do filme fino de SnO_2 tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica tem uma adsorção do gás hidrogênio mais rápida que nos demais filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica. Comparando estes filmes finos temos que para $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO e $\text{SnO}_2 + 2\%$ em mol de ZnO o tempo de resposta é mais lento que os demais filmes finos para o gás H_2 a 300°C com um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

O tempo de resposta do filme fino de SnO_2 tratado termicamente sob pressão de 2MPa tem uma adsorção do gás hidrogênio mais lenta que nos demais filmes finos tratados termicamente sob pressão de 2MPa. Comparando estes filmes finos temos que para $\text{SnO}_2 + 1\%$ em mol de ZnO o tempo de resposta é mais rápido que nos demais filmes finos para o gás H_2 a 300°C com um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Na figura 33 temos o tempo de recuperação dos filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão e sob pressão de 2 MPa avaliando a diferença da adição de ZnO sob a influência de um fluxo fixo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ e temperatura de 300°C .

Figura 32- Tempo de recuperação dos filmes finos de SnO_2 , SnO_2 + 1% em mol de ZnO , SnO_2 + 1,5% em mol de ZnO , SnO_2 + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2MPa (B).



Fonte: próprio autor.

Como podemos observar na figura 33 o tempo de recuperação do filme fino de SnO_2 tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica tem uma dessorção do gás hidrogênio mais rápida que nos demais filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica. Comparando estes filmes finos temos que para SnO_2 + 1% em mol de ZnO , SnO_2 + 2% em mol de ZnO e ZnO o tempo de recuperação é mais lento para o gás H_2 a 300°C com um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

O tempo de recuperação do filme fino de SnO_2 tratado termicamente sob pressão de 2MPa tem uma dessorção do gás hidrogênio mais lenta que nos demais filmes finos tratados termicamente sob pressão de 2MPa. Comparando estes filmes finos temos que para SnO_2 + 1% em mol de ZnO o tempo de recuperação é mais rápido que nos demais filmes finos para o gás H_2 a 300°C com um fluxo de $100 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Quando o sensor é exposto a uma atmosfera de hidrogênio, as moléculas de hidrogênio reagem com as espécies de oxigênio adsorvido. A reação redox é exotérmica e resulta na rápida dessorção de moléculas de H_2O produzidos a partir da superfície.

O hidrogênio dissociado na superfície de um semicondutor induz um nível de energia intermediário para a transferência de cargas a partir do hidrogênio para a banda de condução. Uma camada de acúmulo de elétrons é criada perto da superfície e pode diminuir significativamente a resistência elétrica em semicondutores.

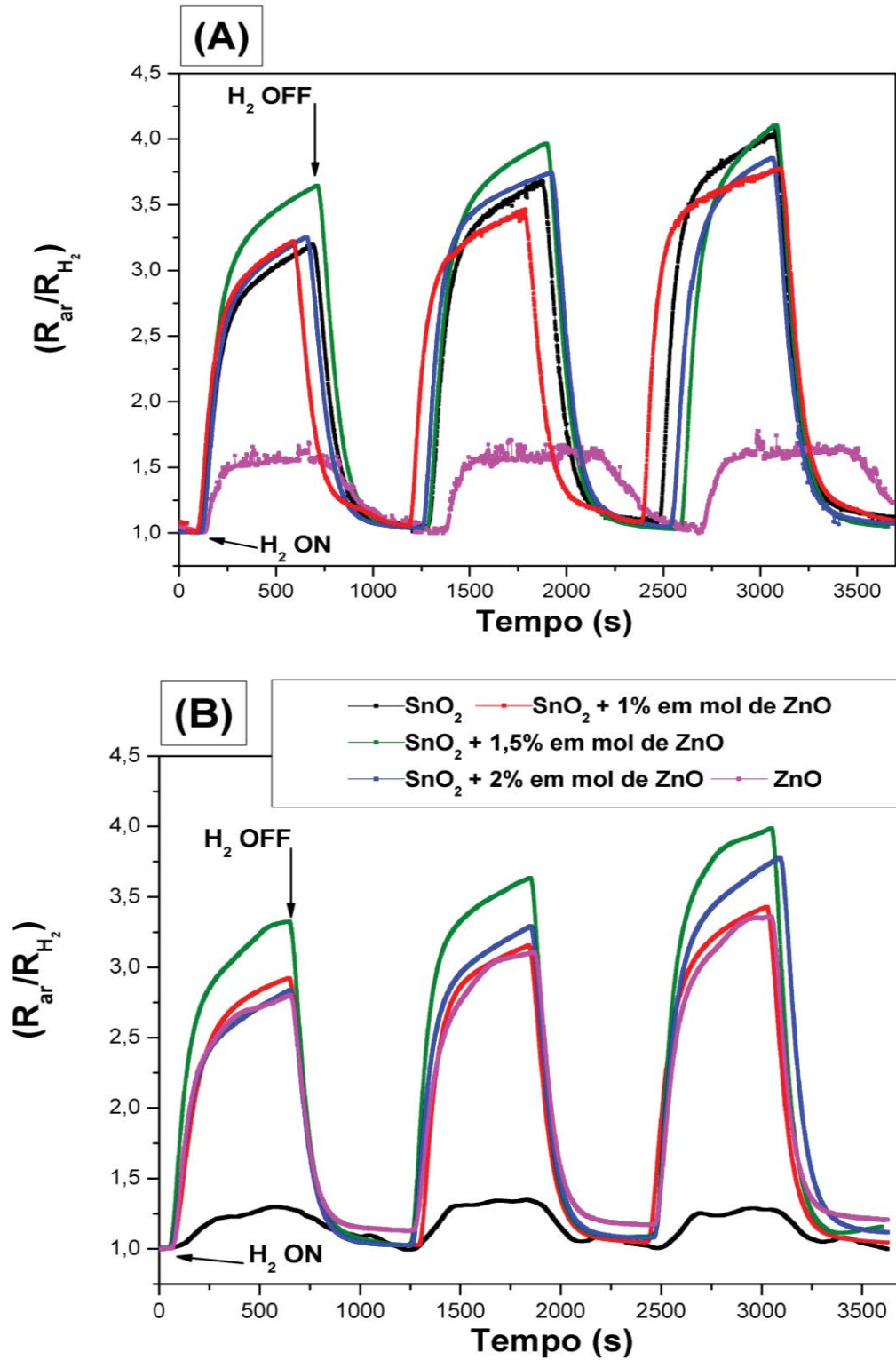
Quando hidrogênio é removido do ambiente do sensor de por ar, mais uma vez, a camada de acúmulo de elétrons é eliminada e a região de depleção inicial é reconstruída por espécies de oxigênio adsorvido e a resistência recupera o nível inicial.¹⁰⁴

Na figura 34 temos a medida da resistência elétrica pelo tempo de exposição do filme fino ao gás hidrogênio. Quando o gás é ligado (H_2 ON) a resistência elétrica do filme diminui e quando o gás é desligado (H_2 OFF) a resistência elétrica volta a aumentar até a origem. Este comportamento é esperado em um semicondutor do tipo- n quando exposto a uma atmosfera redutora.

Avaliando os filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa podemos dizer que o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa melhora a medida para o filme de ZnO com relação ao sinal do sensor, tempo de resposta e relação entre o R_{ar}/R_{H_2} . Este filme fino possui menor tamanho de grão 9 nm ($\pm 3\text{nm}$) e maior espessura do filme em 135 nm, como um tamanho de grão menor a área de superfície específica é maior e facilita a reação de adsorção e dessorção de gás H_2 .

A espessura do filme fino tratado termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica é de 118 nm com tamanho de grão 35 nm (± 20 nm). Com um tamanho de grão maior o filme fino de ZnO, tem menor área superficial específica ocasionando uma resposta sensora muito baixa em relação aos demais filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. Podemos observar pelas medidas de resistência elétrica que há reprodutibilidade indicando boa resposta do sensor ao gás H_2 .

Figura 33- Medida da resistência elétrica em função do tempo de exposição do gás hidrogênio e tempo de exposição do gás de referência (ar sintético) dos filmes finos de SnO_2 , SnO_2 + 1% em mol de ZnO, SnO_2 + 1,5% em mol de ZnO, SnO_2 + 2% em mol de ZnO e ZnO tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica (A) e sob pressão de 2MPa (B).



Fonte: próprio autor.

Para o filme fino de SnO₂ tratado termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa as medidas de sinal do sensor, tempo de resposta, tempo de recuperação e a relação entre R_{ar}/R_{H_2} diminui significativamente. Comportamento inverso observado nos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica. A espessura deste filme fino tratado termicamente a 330°C por 32h quando em condições normais de pressão atmosférica é de 381 nm e sob pressão de 2 MPa passa a ter a espessura de 48,5 nm. Apesar de um tamanho de grão favorável a uma reação de adsorção e dessorção de gás rápida, a espessura do filme fino terá maior influência neste caso.

Correlacionando a espessura dos filmes finos tratados termicamente a 330°C por 32h sob pressão de 2MPa observa-se que um filme poroso com espessura de 500 nm (filme fino de SnO₂ + 1% em mol de ZnO) tem um maior volume (*bulk*) e área superficial específica para adsorção e dessorção de gases, facilitando uma resposta sensora melhor comparada aos demais filmes finos de SnO₂ com adição de ZnO. Observa-se que um tamanho de grão menor melhora a resposta sensora pela área disponível para reações de adosrção e dessorção de gás que ocorrem na superfície do grão.

Para aplicação de filme fino de ZnO com propriedade sensora melhorada o tratamento térmico a 330°C por 32h sob pressão de 2 MPa é mais indicado quando comparado a um tratamento térmico em condições normais de pressão atmosférica.

6 CONCLUSÕES

Como proposto nos objetivos deste trabalho foi possível a obtenção de filmes finos cristalinos a 550°C por 2h de SnO₂, ZnO e SnO₂ com as adição de ZnO nas proporções de 1%, 1,5% e 2% em mol pelo métodos dos precursores poliméricos e deposição em substrato de silício pela técnica de *spin coating*.

Para o tratamento térmico a 330°C por 32h em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa em ar pode-se verificar que a adição de 1% em mol de ZnO, 1,5% em mol de ZnO e 2% em mol de ZnO em SnO₂ modificou a estrutura e morfologia dos filmes finos, também foi possível verificar a densificação dos filmes finos com adição de ZnO em SnO₂. Todos os filmes finos estudados tiveram boa aderência no substrato de silício.

Estas adições de ZnO em SnO₂ geraram novos níveis intermediários de energia entre a banda de valência e a banda de condução criando defeitos nos filmes finos observados pelo estudo das propriedades óticas de fotoluminescência onde ocorreram deslocamentos tanto para a região do vermelho como para a região do violeta. Também foi possível verificar a ordem-desordem a curto e médio alcance dos filmes finos.

Pelas propriedades sensoras dos filmes finos tratados termicamente em condições normais de pressão atmosférica e sob pressão de 2MPa utilizando o gás hidrogênio (H₂) pode-se verificar que um menor tamanho de grão aumenta a resposta sensora do filme fino quando exposto ao gás H₂. Além do tamanho de grão, outro fator importante para uma melhor resposta sensora dos filmes finos leva em consideração a espessura dos filmes finos e maior porosidade.

7 TRABALHOS FUTUROS

Avaliar as propriedades sensoras dos filmes finos de SnO₂-ZnO sob pressão de 2MPa para outros gases (oxidantes e orgânico voláteis).

Estudar a influência de substratos e de eletrodos diferentes nos filmes finos de SnO₂ e ZnO obtidos sob pressões variadas.

Verificar possíveis propriedades como sensor de luz dos filmes finos de SnO₂ e ZnO sob pressão.

Verificar possíveis propriedades fotocatalíticas dos filmes finos sob pressão para a degradação de moléculas.

Analisar o efeito de adição de ZnO em SnO₂ em maiores concentrações onde se tem a formação de segunda fase de filmes finos obtidos sob pressão.

REFERÊNCIAS

- 1 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 484, p. 877-881, 2009.
- 2 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LEPIENSKI, C. M.; VARELA, J. A. Nanomechanical properties of glass-ceramic films obtained by pressure impregnation of oxide powders on commercial float glass surfaces. **Journal of Non-Crystalline Solides**, v. 356, p. 215-219, 2010.
- 3 CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v. 518, p. 5889-5891, 2010.
- 4 REZENDE, S. M. A. **Física de materiais e dispositivos eletrônicos**. Recife: Ed. UFPE, 1996. 530 p.
- 5 WEST, A. R. **Solid state chemistry and its applications**. Chichester: John Wiley & Sons. 1984. 734 p.
- 6 FORTUNATO, E.; GONÇALVES, A.; PIMENTEL, A.; BARQUINHA, P.; GONÇALVES, G.; PEREIRA, L.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications. **Applied Physics A**, v. 96, p. 197-205, 2009.
- 7 HUANG, M. H.; MAO, S.; FEICK, H.; YAN, H.; WU, Y.; KIND, H.; WEBER, E.; RUSSO, R.; YANG, P. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. **Science**, v. 292, p. 1897-1899, 2001.
- 8 CALLISTER, W. D. J. **Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos. 2002. 952 p.
- 9 LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. São Paulo: Edgard Blücher, 1999. 527 p.
- 10 HIRATA, T.; ISHIOKA, K.; KITAJIMA, M.; DOI, H. Concentration dependence of optical phonons in the TiO₂-SnO₂ system. **Physical Review B**, v. 53, n. 13, p. 8442-8448, 1996.
- 11 JARZEBSKI, Z. M.; MARTON, J. P. Physical-properties of SnO₂ materials .1. preparation and defect structure. **Journal of the Electrochemical Society**, v. 123, n. 7, p. C199-C205, 1976.
- 12 VARELA, J. A.; LONGO, E.; BARELLI, N.; TANAKA, A. S.; MARIANO, W. A. Sinterização de óxido de estanho em várias atmosferas. **Cerâmica**, v. 31, p. 191-195, 1985.

- 13 BUENO, P. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E. SnO₂, ZnO and related polycrystalline compound semiconductors: an overview and review on the voltage-dependent resistance (non-ohmic) feature. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, p. 505–529, 2008.
- 14 VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J.; LONGO, E. Pore-size evolution during sintering of ceramic oxides. **Ceramics International**, v. 16, n. 3, p. 177-189, 1990.
- 15 CERRI, J. A.; LEITE, E. R.; GOUVEA, D.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of cobalt (II) oxide and manganese (IV) oxide on sintering of tin (IV) oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 79, n. 3, p. 799-804, 1996.
- 16 DIBB, A.; TEBCHERANI, S. M.; LACERDA, W.; SANTOS, M. R. C.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Influence of simultaneous addition of MnO₂ and CoO on properties of SnO₂-based ceramics. **Materials Letters**, v. 46, p. 39-43, 2000.
- 17 BUENO, P. R.; LEITE, E. R.; BULHÕES, L. O. S.; LONGO, E.; PAIVA-SANTOS, C. O. Sintering and mass transport features of (Sn,Ti)O₂ polycrystalline ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, p. 887-896, 2003.
- 18 SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; ANDRADE, A. V. C.; SILVA, J. C. Z.; SPAGNOL, P. D.; CAVA, S.; PIANARO, S. A. Sinterização e caracterização de segunda fase em sistemas SnO₂-ZnO. **Cerâmica**, v. 51, p. 269-273, 2005.
- 19 PIANARO, S. A.; BUENO, P. R.; OLIVI, P.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Electrical properties of the SnO₂-based varistor. **Journal of Materials Science-Materials in Electronics**, v. 9, n. 2, p. 159-165, 1998.
- 20 CASSIA-SANTOS, M. R.; BUENO, P. R.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Effect of oxidizing and reducing atmospheres on the electrical properties of dense SnO₂-based varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, p. 161-167, 2001.
- 21 CAROTTA, M. C.; CERVI, A.; GHERARDI, S.; GUIDI, V.; MALAGU, C.; MARTINELLI, G.; VENDEMIATI, B.; SACERDOTI, M.; GHIOTTI, G.; MORANDI, S.; LETTIERI, S.; MADDALENA, P.; SETARO, A. (Ti, Sn)O₂ solid solutions for gas sensing: a systematic approach by different techniques for different calcination temperature and molar composition. **Sensors and Actuators B**, v. 139, p. 329-339, 2009.
- 22 MARTÍNEZ, A. I.; ACOSTA, D. R.; CEDILLO, G. Effect of SnO₂ on the photocatalytical properties of TiO₂ films. **Thin Solid Films**, v. 490, p. 118-123, 2005.
- 23 TENA, M. A.; MESEGUER, S.; GARGORI, C.; FORÉS, A.; BADENES, J. A.; MONRÓS, G. Study of Cr-SnO₂ ceramic pigment and of Ti/Sn ratio on formation and coloration of these materials. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 215-221, 2007.
- 24 HUYNH, W. U.; DITTMER, J. J.; ALIVISATOS, A. P. Hybrid nanorod-polymer solar cells. **Science**, v. 295, p. 2425-2427, 2002.

- 25 JIANG, L.; SUN, G.; ZHOU, Z.; SUN, S.; WANG, Q.; YAN, S.; LI, H.; TIAN, J.; GUO, J.; ZHOU, B.; XIN, Q. Size-controllable synthesis of monodispersed SnO₂ nanoparticles and application in electrocatalysts. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 109, p. 8774-8778, 2005.
- 26 YANG, H.; HU, Y.; TANG, A.; JIN, S.; QIU, G. Synthesis of tin oxide nanoparticles by mechanochemical reaction. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 363, p. 271-274, 2004.
- 27 CHU, X.; CHEN, T.; ZHANG, W.; ZHENG, B.; SHUI, H. Investigation on formaldehyde gas sensor with ZnO thick film prepared through microwave heating method. **Sensors and Actuators B**, v. 142, p. 49-54, 2009.
- 28 PIANARO, S. A. **Varistores de ZnO**: fatores determinantes em suas propriedades elétricas. 1990. 120 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.
- 29 FIERRO, J. L. G. **Metal oxides**: chemistry and applications. 2006. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide>. Acesso em: 4 ago. 2013.
- 30 FORTUNATO, E.; GONÇALVES, A.; PIMENTEL, A.; BARQUINHA, P.; GONÇALVES, G.; PEREIRA, L.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. Zinc oxide, a multifunctional material: from material to device applications. **Applied Physics A**, v. 96, p. 197-205, 2009.
- 31 RICHTERS, J-P.; VOSS, T.; WISCHMEIER, L.; RÜCKMANN, I.; GUTOWSKI, J. Influence of polymer coating on the low-temperature photoluminescence properties of ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 92, p. 011103/1-011103/3, 2008.
- 32 WAHAB, R.; ANSARI, S. G.; KIM, Y. S.; SEO, H. K.; KIM, G. S.; KHANG, G.; SHIN, H-S. Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. **Materials Research Bulletin**, v. 42, p. 1640-1648, 2007.
- 33 WANG, B.; MIN, J.; ZHAO, Y.; SANG, W.; WANG, C. The grain boundary related p-type conductivity in ZnO films prepared by ultrasonic spray pyrolysis. **Applied Physics Letters**, v. 94, p. 192101/1-192101/3, 2009.
- 34 WU, L.; WU, Y.; PAN, X.; KONG, F. Synthesis of ZnO nanorod and the annealing effect on its photoluminescence property. **Optical Materials**, v. 28, p. 418-422, 2006.
- 35 BAEK, S.; SONG, J.; LIM, S. Improvement of the optical properties of ZnO nanorods by Fe doping. **Physica B**, v. 399, p. 101-104, 2007.
- 36 SHINTAKU, S. F. I.; GUARITÁ-SANTOS, A. J. M. Processos oxidativos avançados e tratamento de correntes sintéticas. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA, 44., 2004, Fortaleza. **Resumos...** São Paulo: ABQ, 2004. v. 1.
- 37 ZHANG, G.; LIU, M. L. Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors. **Sensors and Actuators B**, v. 69, n. 1/2, p. 144-152, 2000.

- 38 VARELA, J. A.; GOUVEA, D.; LONGO, E.; DOLET, N.; ONILLON, M.; BONNET, J. P. The effect of additives on the sintering of tin oxide. **Solid State Phenomena: Sintering**, v. 91, p. 259-268, 1992.
- 39 KRÖGER, F. A.; VINK, H. J. Relations between the concentrations of imperfections in solids. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 5, n. 3, p. 208-223, 1958.
- 40 ATES, T.; TATAR, C.; YAKUPHANOGLU, F. Preparation of semiconductor ZnO powders by sol-gel method: humidity sensors. **Sensors and Actuators A**, v. 190, p. 153-160, 2013.
- 41 AJILI, M.; CASTAGNÉ, M.; TURKI, N. K. Study on the doping effect of Sn-doped ZnO thin films. **Superlattices and Microstructures**, v. 53, p. 213-222, 2013.
- 42 ASOKAN, K.; PARK, J. Y.; CHOI, S-W.; KIM, S. S. Nanocomposite ZnO-SnO₂ nanofibers synthesized by electrospinning method. **Nanoscale Research Letters**, v. 5, p. 747-752, 2010.
- 43 ACHARYA, A. D.; MOGHE, S.; PANDA, R.; SHRIVASTAVA, S. B.; GANGRADE, M.; SHRIPATHI, T.; PHASE, D. M.; GANESAN, V. Growth and characterization of nano-structured Sn doped ZnO. **Journal of Molecular Structure**, v. 1022, p. 8-15, 2012.
- 44 HAN, N.; WU, X.; ZHANG, D.; SHEN, G.; LIU, H.; CHEN, Y. CdO activated Sn-doped ZnO for highly sensitive, selective and stable formaldehyde sensor. **Sensors and Actuators B**, v. 152, p. 324-329, 2011.
- 45 MA, X.; SONG, H.; GUAN, C. Enhanced ethanol sensing properties of ZnO-doped porous SnO₂ hollow nanospheres. **Sensors and Actuators B**, v. 188, p. 193-199, 2013.
- 46 CHONGSRI, K.; BANGBAI, C.; TECHITDHEERA, W.; PECHARAPA, W. Characterization and photoresponse properties of Sn-doped ZnO thin films. **Energy Procedia**, v. 34, p. 721-727, 2013.
- 47 AMEEN, S.; AKHTAR, M. S.; SEO, H-K.; KIM, Y. S.; SHIN, H. S. Influence of Sn doping on ZnO nanostructures from nanoparticles to spindle shape and their photoelectrochemical properties for dye sensitized solar cells. **Chemical Engineering Journal**, v. 186, p. 351-356, 2012.
- 48 JIA, X.; FAN, H.; AFZAAL, M.; WU, X.; O'BRIEN, P. Solid state synthesis of tin-doped ZnO at room temperature: characterization and its enhanced gas sensing and photocatalytic properties. **Journal of Hazardous Materials**, v. 193, p. 194-199, 2011.
- 49 SIN, N. D.; SAMSUDIN, N.; AHMAD, S.; MAMAT, M. H.; RUSOP, M. Zn-doped SnO₂ with 3d cubic structure for humidity sensor. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 801-806, 2013.

- 50 YOUNG, D. L.; WILLIAMSON, D. L.; COUTTS, T. J. Structural characterization of zinc stannate thin films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, n. 3, p. 1464-1471, 2002.
- 51 ÇETINÖRGÜ, E.; GOLDSMITH, S.; BOXMAN, R. L. Effect of deposition conditions on the characteristics of ZnO-SnO₂ thin films deposited by filtered vacuum arc. **Thin Films Solid**, v. 515, p. 880-884, 2006.
- 52 VISHWAS, M.; RAO, K. N.; GOWDA, K. V. A.; CHAKRADHAR, R. P. S. Influence of Sn doping on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films prepared by cost effective sol-gel process. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 95, p. 423-426, 2012.
- 53 LE, D. T. T.; TRUNG, D. D.; CHINH, N. D.; BINH, B. T. T.; HONG, H. S.; DUYN, N. V.; HOA, N. D.; HIEU, N. V. Facile synthesis of SnO₂-ZnO core-shell nanowires for enhanced ethanol-sensing performance. **Current Applied Physics**, v. 13, p. 1637-1642, 2013.
- 54 DENG, R.; ZHANG, X.T. Effect of Sn concentration on structural and optical properties of zinc oxide nanobelts. **Journal of Luminescence**, v. 128, p. 1442-1446, 2008.
- 55 VASANTHI, M.; RAVICHANDRAN, K.; BEGUM, N. J.; MURUGANANTHAM, G.; SNEGA, S.; PANNEERSELVAM, A.; KAVITHA, P. Influence of Sn doping level on antibacterial activity and certain physical properties of ZnO films deposited using a simplified spray pyrolysis technique. **Superlattices and Microstructures**, v. 55, p. 180-190, 2013.
- 56 KIM, K-W.; CHO, P-S.; KIM, S-J.; LEE, J-H.; KANG, C-Y.; KIM, J-S.; YOON, S-J. The selective detection of C₂H₅OH using SnO₂-ZnO thin film gas sensors prepared by combinatorial solution deposition. **Sensors and Actuators B**, v. 123, p. 318-324, 2007.
- 57 SONG, Z.; WANG, Z.; LIU, Y.; WANG, C.; LI, L. A highly sensitive ethanol sensor based on mesoporous ZnO-SnO₂ nanofibers. **Nanotechnology**, v. 20, p. 075501/1-075501/5, 2009.
- 58 HWANG, I-S.; KIM, S-J.; CHOI, J-K.; JI, H.; KIM, G-T.; CAO, G.; LEE, J-H. Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO₂ core-shell nanowires. **Sensors and Actuators B**, v. 148, p. 595-600, 2010.
- 59 KHOANG, N. D.; TRUNG, D. D.; DUYN, N. V.; HOA, N. D.; HIEU, N. V. Design of SnO₂/ZnO hierarchical nanostructures for enhanced ethanol gas-sensing performance. **Sensors and Actuators B**, v. 174, p. 594-601, 2012.
- 60 SEKO, A.; OBA, F.; TANAKA, I. Classification of spinel structures based on first-principles cluster expansion analysis. **Physical Review B**, v. 81, p. 054114/1-054114/7, 2010.

61 GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. A theoretical study on the pressure-induced phase transitions in the inverse spinel structure Zn_2SnO_4 . **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 7740-7746, 2011.

62 KUPCHAK, L.; ANTUNES, S. R. M.; PARIZOTTO, M. V.; TEBCHERANI, S. M.; SETTI, D.; PIANARO, S. A.; ANTUNES, A. C. Investigação da cinética de sinterização para o estágio inicial no sistema $\text{SnO}_2\text{:ZnO}$. **Cerâmica**, v. 51, p. 308-312, 2005.

63 MIHAIU, S.; ATKINSON, I.; MOCIOIU, O.; TOADER, A.; TENEA, E.; ZAHARESCU, M. Phase formation mechanism in the ZnO-SnO_2 binary system. **Revue Roumaine de Chimie**, v. 56, p. 465-472, 2011.

64 VERMA, M. K.; GUPTA, V. Highly sensitive ZnO-SnO_2 nanocomposite H_2 gas sensor. In: INTERNATIONAL MEETING ON CHEMICAL SENSORS, 14th., 2012, Nuremberg. **Proceedings...**Darmstadt: IMCS, 2012. p. 787-790.

65 HWANG, I-S.; KIM, S-J.; CHOI, J-K.; CHOI, J.; JI, H.; KIM, G-T.; CAO, G.; LEE, J-H. Synthesis and gas sensing characteristics of highly crystalline ZnO-SnO_2 core-shell nanowires. **Sensors and Actuators B**, v. 148, p. 595-600, 2010.

66 LU, G.; XU, J.; SUN, J.; YU, Y.; ZHANG, Y.; LIU, F. UV-enhanced room temperature NO_2 sensor using ZnO nanorods modified with SnO_2 nanoparticles. **Sensors and Actuators B**, v. 162, p. 82-88, 2012.

67 SINGH, O.; SINGH, R. C. Enhancement in ethanol sensing response by surface activation of ZnO with SnO_2 . **Materials Research Bulletin**, v. 47, p. 557-561, 2012.

68 ANNAMALAI, A.; EO, Y. D.; IM, C.; LEE, M-J. Surface properties and dye loading behavior of Zn_2SnO_4 nanoparticles hydrothermally synthesized using different mineralizers. **Materials Characterization**, v. 62, p. 1007-1015, 2011.

69 ARANTES, V. L.; SOUZA, D. P. F. de. Microstructural development and microwave properties of ZnO -doped tin titanate zirconate. **Materials Science and Engineering A**, v. 398, p. 220-226, 2005.

70 CUN, W.; XINMING, W.; JINCAI, Z.; BIXIAN, M.; GUOYING, S.; PING'AN, P.; JIAMO, F. Synthesis, characterization and photocatalytic property of nano-sized Zn_2SnO_4 . **Journal of Materials Science**, v.37, p. 2989-2996, 2002.

71 LIU, X-Y.; ZHENG, H-W.; ZHANG, Z-L.; LIU, X-S.; WAN, R-Q.; ZHANG, W-F. Effect of energy level matching on the enhancement of photovoltaic response about oxide/ Zn_2SnO_4 composites. **Journal of Dynamic Materials Chemistry**, v. 21, p. 4108-4116, 2011.

72 ZANETTI, S. M. **Filmes finos de SrTiO_3 obtidos através de precursores poliméricos**. 1997. 106 f. Dissertação (Mestrado em Química)-Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1997.

73 PFIZER & CO.(United States). M. M. Besso. **Tin salts of citric acid and method of preparation**. US 3213120. 11 fev. 1963, 19 out. 1965.

74 PARRA, R.; RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E.; VARELA, J. A.; CASTRO, M. S. The influence of the synthesis route on the final properties of SnO₂-based varistors. **Ceramics International**, v. 34, p. 563-571, 2008.

75 CAVA, S. D. S. **Síntese de pigmentos nanométricos de Al₂O₃ dopado com cobalto e cromo**. 2003. 101 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais)-Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

76 PARRA, R.; PONCE, M. A.; ALDAO, C. M.; CASTRO, E. M. S. Advances in the study of the conduction modes in SnO₂ varistors. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 13-15, p. 3907-3909, 2007.

77 CASSIA-SANTOS, M. R.; SOUZA, A. G.; SOLEDADE, L. E. B.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Thermal and structural investigation of (Sn_{1-x}Ti_x)O₂ obtained by the polymeric precursor method. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 79, p. 415-420, 2005.

78 OHRING, M. **The materials science of thin films**. London: Academic Press. 1992. 704 p.

79 LEE, B.; KOMARNENI, S. **Chemical processing of ceramics**. 2nd ed. Boca Raton: Taylor & Francis, 2005. 742 p.

80 BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SILVA, R. M. da; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, 2012. Disponível em: < <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/bio.2463/abstract>>. Acesso em: 01 set. 2013.

81 GORDON, R. G. Criteria for choosing transparent conductors. **Materials Research Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 52-57, 2000.

82 CHOU, J. **Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications**. New York: McGraw-Hill, 2000. 258 p.

83 FIERRO, J. L. G. **Metal oxides: chemistry and applications**. Boca Raton: Taylor & Francis, 2006. Cap. 22, p. 683-738.

84 CANHAM, L. T. Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers. **Applied Physics Letter**, v. 57, p. 1046-1048, 1990.

85 COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C.; ALIVISTOS, A. P. Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. **Nature**, v. 370, p. 354-357, 1994.

86 CABOT, A.; ARBIOL, J.; FERRÉ, R.; MORANTE, J. R.; CHEN, F.; LIU, M. Surface states in template synthesized tin oxide nanoparticles. **Journal Applied Physics**, v. 95, n. 4, p. 2178-2180, 2004.

87 SOLEDADE, L. E. B.; LONGO, E.; LEITE, E. R.; PONTES, F. M.; LANCIOTTI, JUNIOR, F.; CAMPOS, C. E. M.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A. Room-temperature photoluminescence in amorphous SrTiO₃ – the influence of acceptor-type dopants. **Applied Physics A**, v. 75, n. 4, p. 629-632, 2002.

88 KIM, T. W. Dependence of the structural, the electrical, and the optical properties on the Ar/O₂ flow rate ratios for SnO₂ thin films grown on p-InSb (111) substrates. **Materials Research Bulletin**, v. 36, p. 349-353, 2001.

89 KERN, W. Purifying Si and SiO₂ surfaces with hydrogen peroxide. **Semiconductor International**, v. 7, p. 94-99, 1984.

90 PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials**. 2nd ed. New York: Springer Science, 2009. 741 p.

91 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. 2nd ed. Reading: Addison-Wesley, 1978. 555 p.

92 WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. **Transmission electron microscopy: a textbook for materials science**. 2nd ed. New York: Springer, 1996. 775 p.

93 SMITH, B. C. **Infrared spectral interpretation: a systematic approach**. Boca Raton: CRC Press, 1999. 265 p.

94 WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, v. 5, n. 8, p. 3144-3151, 1972.

95 KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche. **Zeitschrift für Technische Physik**, v. 12, p. 593-601, 1931.

96 YU, C-F.; SUNG, C-W.; CHEN, S-H.; SUN, S-J. Relationship between the photoluminescence and conductivity of undoped ZnO thin films grown with various oxygen pressures. **Applied Surface Science**, v. 256, p. 792-796, 2009.

97 NAVALE, S. C.; MULLA, I. S. Photoluminescence and gas sensing study of nanostructured pure and Sn doped ZnO. **Materials Science and Engineering C**, v. 29, p. 1317-1320, 2009.

98 GOUVEA, D. **Sinterização e propriedades elétricas do SnO₂ dopado com Nb₂O₅**. 1989. 118 f. Dissertação (Mestrado em Físico-Química)-Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 1989.

- 99 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; DE VICENTE, F. S.; FABBRO, M. T.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Microstructure, dielectric properties and optical band gap control on the photoluminescence behavior of $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.25}\text{Ti}_{0.75})\text{O}_3$ thin films. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 49, n. 1, p. 35- 46, 2009.
- 100 LIMA, S. A. M.; SIGOLI, F. A.; JAFELICCI JUNIOR, M.; DAVOLOS, M. R. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 749-754, 2001.
- 101 ZHANG, M. S.; ZHEN, Y.; CHEN, Q.; ZHANG, W.; CHEN, W. Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process. **Solids State Communications**, v. 119, n. 12, p. 659-663, 2001.
- 102 CHATTERJEE, A.; SHEN, C. H.; GANGULY, A.; CHEN, L. C.; HSU, C. W.; HWANG, J. Y.; CHEN, K. H. Strong room-temperature UV emission of nanocrystalline ZnO films derived from a polymeric solution. **Chemical Physics Letter**, v. 391, p. 278-282, 2004.
- 103 VANHEUSDEN, K.; WARREN, W. L.; SEAGER, C. H.; TALLANT, D. R.; VOIGT, J. A.; GNADE, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal Applied Physics**, v. 79, n.10, p. 7983-7991, 1996.
- 104 GU, H.; WANG, Z.; HU, Y. Hydrogen gas sensors based on semiconductor oxide nanostructures. **Sensors**, v.12, p. 5517-5550, 2012.
- 105 ADAMYAN, A. Z.; ADAMYAN, Z. N.; AROUTIOUNIAN, V. M. Study of sensitivity and response kinetics changes for SnO_2 thin-film hydrogen sensors. **International Journal Hydrogen Energy**, v. 34, p. 8438-8443, 2009.
- 106 LU, C.; CHEN, Z.; SINGH, V. Highly hydrogen-sensitive SnO_2 nanoscale-particle films with platinum electrodes. **Sensors Actuators B**, v.146, p. 145-153, 2010.
- 107 SHEN, Y.; YAMAZAKI, T.; LIU, Z.; MENG, D.; KIKUTA, T. Hydrogen sensing properties of Pd-doped SnO_2 sputtered films with columnar nanostructures. **Thin Solid Film**, v. 517, p. 6119-6123, 2009.