

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE
MATERIAIS

Douglas Henrique Sales

Preparação e caracterização de alvos e filmes finos de ZnO dopado com Al

PRESIDENTE PRUDENTE

2024

Douglas Henrique Sales

Preparação e caracterização de alvos e filmes finos de ZnO dopado com Al

Defesa de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” de Presidente Prudente, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais.

Orientador (a): Prof. Dr^a. Agda Eunice de Souza

PRESIDENTE PRUDENTE

2024

S163p	Sales, Douglas Henrique Preparação e caracterização de alvos e filmes finos de ZnO dopado com Al / Douglas Henrique Sales. -- Presidente Prudente, 2024 57 f. : tabs., fotos Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente Orientadora: Agda Eunice de Souza 1. ZnO. 2. Alvos Cerâmicos. 3. Filmes finos. 4. Sputtering. 5. Sensor de gás. I. Título.
-------	--

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Dados fornecidos pelo autor(a).

IMPACTO DA PESQUISA NA SOCIEDADE

Este trabalho tem como objetivo preparar desenvolvimento de alvos de ZnO e AZO e filmes finos obtidos via magnetron sputtering utilizando estes alvos, visando suas aplicações como sensores de gás ozônio. Os filmes finos obtidos, mostraram-se adequados e eficientes na sensibilidade ao gás ozônio, incluindo concentrações limites estabelecidas pela Organização Mundial da Saúde

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE DOUGLAS HENRIQUE SALES, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA - CÂMPUS DE PRESIDENTE PRUDENTE.

Aos 29 dias do mês de agosto do ano de 2024, às 14:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de DOUGLAS HENRIQUE SALES, intitulada **Preparação e caracterização de alvos e filmes finos de ZnO dopado com Al**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESP/Câmpus de Presidente Prudente, Prof. Dr. WAGNER DA SILVEIRA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Engenharia Ambiental / Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Câmpus Francisco Beltrão, Prof. Dr. NERI ALVES (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física, Química e Biologia / Unesp/ Câmpus de Presidente Prudente. Após a exposição pelo mestrando e arguição pelos membros da Comissão Examinadora que participaram do ato, de forma presencial e/ou virtual, o discente recebeu o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelo(a) Presidente(a) da Comissão Examinadora.

Profa. Dra. AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS

Documento assinado digitalmente
 AGDA EUNICE DE SOUZA ALBAS
Data: 22/09/2024 15:50:46-0300
Verifique em <https://validar.itl.gov.br>

AGRADECIMENTOS

Ao longo deste caminho dentro da UNESP, muitas forças se combinaram para que eu pudesse chegar até aqui, assim como as forças fundamentais que regem o universo. Neste espaço, desejo expressar minha profunda gratidão aqueles que, como verdadeiras constantes universais, sempre estiveram presentes, guiando meu caminho.

À minha mãe, que sempre foi a energia que me impulsionou adiante. Nos momentos de incerteza e nas longas noites de estudo, foi sua força e seu apoio que me forneceram o combustível necessário para continuar. Como uma verdadeira força nuclear, sua influência é a base da minha estrutura, dando-me a estabilidade para enfrentar os desafios e seguir em frente.

À minha avó, que, infelizmente, partiu antes de eu completar este ciclo. Sua sabedoria e amor sempre foram como uma força gravitacional, mantendo-me firmemente enraizado em valores e em busca do conhecimento. Sua lembrança é como a luz de uma estrela distante, que continua a brilhar e a iluminar meu caminho, mesmo após sua partida.

À minha orientadora Agda, por sua dedicação incansável e apoio constante ao longo deste projeto. Sua sabedoria e paciência foram fundamentais para o meu desenvolvimento acadêmico e pessoal e sua dedicação ao ensino e à pesquisa é verdadeiramente inspiradora.

Ao professor Silvio sou imensamente grato, por suas contribuições e incentivo contínuo.

Agradeço também ao professor Angel, cuja expertise e conselhos valiosos enriqueceram significativamente a minha vida.

Ao POSMAT e à UNESP pela oportunidade e estrutura para realizar meus estudos, e conhecer excelentes professores que tanto contribuíram para a minha formação.

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

Por fim, aos meus amigos, que foram como partículas em colisão, gerando a energia e o entusiasmo necessários para enfrentar cada desafio. Suas risadas, conselhos e presença foram essenciais para equilibrar as equações da vida, garantindo que a entropia não dominasse meu sistema.

A vocês, que, de várias formas diferentes, mas igualmente essenciais, contribuíram para a formação deste físico, dedico este trabalho com toda a minha gratidão e amor.

A todos vocês, meu sincero agradecimento.

Apreendi de que nada adianta ser luz,
se não iluminar o caminho dos
demais.

Walt Disney

RESUMO

O ZnO é um material cerâmico com características de semicondutor, que vem sendo amplamente empregado em dispositivos óptico-eletrônico, devido às suas propriedades. Visando algumas aplicações, como, por exemplo, sensores de gases tóxicos, a estrutura do ZnO pode ser alterada, buscando uma maior eficiência, bem como, ampliar sua seletividade. Este trabalho propõe um estudo sobre filmes finos de ZnO e ZnO dopados com Al, depositados via magnetron sputtering, para aplicações em sensores de gases. Para isso, foram produzidos alvos cerâmicos de ZnO e ZnO dopado com 1, 2 e 3% em mol de Al, por reação de estado sólido. Os alvos foram compactados à 65MPa, sinterizados à 950°C e caracterizados por DRX e densidade aparente. Os resultados mostraram os alvos com percentuais de dopante de 2 e 3% apresentam a precipitação de uma fase secundária de aluminato de zinco. Todos os alvos tiveram densidade acima de 74% da densidade teoria. Os filmes cerâmicos depositados, usando estes alvos, em tempos de 30, 60 e 120 min, foram caracterizados por DRX, perfilometria, MEV e AFM. Os resultados mostraram um crescimento preferencial no plano (002) da estrutura cristalina da fase Wurtzita (ZnO), porém, nenhum deles apresentou a fase secundária de aluminato de zinco, observada nos alvos. Os filmes mostraram um aumento na espessura de acordo com o tempo de deposição da mesma forma que o tamanho das partículas. Por outro lado, com o aumento do percentual de dopante na rede ZnO, o tamanho de partículas diminui, porém, a rugosidade dos filmes aumenta. Os resultados mostraram que todos os filmes são sensíveis ao gás, mesmo em concentrações pequenas (50 ppb). Porém, a dopagem com Al diminui a sensibilidade ao gás O₃.

Palavras chave: ZnO, alvos cerâmicos, filmes finos, sputtering, sensor de gás.

ABSTRACT

ZnO is a ceramic material with semiconductor characteristics widely employed in optoelectronic devices due to its properties. For certain applications, such as toxic gas sensors, the ZnO structure can be altered to enhance efficiency and increase selectivity. This study proposes an investigation of ZnO and Al-doped ZnO thin films, deposited via magnetron sputtering, for gas sensor applications. To achieve this, ZnO and ZnO doped with 1, 2, and 3 mol% Al ceramic targets were produced through a solid-state reaction. The targets were compacted at 65MPa, sintered at 950°C, and characterized by X-ray diffraction (XRD) and apparent density measurements. The results showed that targets with 2 and 3% Al dopant exhibited zinc aluminate as a secondary phase. All targets had densities above 74% of theoretical density. The ceramic films were deposited at 30, 60, and 120 minutes, using these targets, and characterized by XRD, profilometry, scanning electron microscopy (SEM), and atomic force microscopy (AFM). The results revealed preferential growth on the (002) plane of the Wurtzite (ZnO) crystalline structure; however, none exhibited the secondary phase of zinc aluminate observed in the targets. The films showed an increase in thickness according to deposition time and grain size observed by SEM images. On the other hand, as the dopant percentage in the ZnO lattice increased, particle size decreased, but film roughness increased. These results indicate that the ceramic targets of ZnO and Al-doped ZnO production allow for obtaining films with the desired physical characteristics for gas sensor applications. The films were subjected to ozone gas (O₃) sensitivity testing. The results showed that all the films are sensitive to the gas, even at low concentrations (50 ppb).

Keywords: ZnO, ceramic targets, thin films, sputtering, gas sensor.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 : Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO (MAYRINCK, 2014).	16
Figura 2: Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura ZnO (PEREIRA 2016).	17
Figura 3: Esquema sensor semiconductor (VIEIRA ,2015).	19
Figura 4: Esquema de funcionamento Sputtering (AHN MELO, 2014).	20
Figura 5: Cinética das partículas em: (a) sputtering convencional e (b) magnetron sputtering (DEL CACHO, 2010).	21
Figura 6: Processo de tratamento térmico dos alvos (Fonte: autor).	24
Figura 7: Alvos após o processo de sinterização (Fonte: autor).	24
Figura 8: Alvo acoplado ao suporte para uso no equipamento de <i>sputtering</i> (Fonte: autor).	24
Figura 9: Balança hidrostática (Fonte: autor).	27
Figura 10: (a) Sputtering; (b) câmara de deposição (Fonte: autor).	28
Figura 11: Difrátogramas de raios X dos alvos (Fonte: autor).	33
Figura 12: Difrátogramas de raios X dos filmes depositados durante 30 minutos.	35
Figura 13: Difrátogramas de raios X dos filmes depositados durante 60 minutos.	35
Figura 14: Difrátogramas de raios X dos filmes depositados durante 120 minutos (Fonte: autor).	36
Figura 15: Tamanho médio de cristalitos dos filmes de AZO em função do tempo de deposição (Fonte: autor)	37
Figura 16:(a) taxa de deposição dos filmes em função do tempo (b) Espessura dos filmes em função do tempo de deposição. (Fonte: autor)	38
Figura 17: Análise de AFM dos filmes finos depositados em 30 min: (a) ZnO; (b) AZO1; (c) AZO2; (d) AZO3	39
Figura 18: Imagens de MEV dos filmes depositados em 30, 60 e 120 min	40
Figura 19: Espectros de XPS: (a) Survey; (b) Al 2p (Fonte: autor)	41
Figura 20: Espectros de XPS dos filmes depositados durante 60 min: ZnO: (a) Zn 2p; (b) O 1s; AZO1: (c) Zn 2p; (d) O 1s; AZO2: (e) Zn 2p; (f) O 1s; AZO3: (g) Zn 2p; (h) O 1s (Fonte: autor)	42
Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes (Fonte: autor).	43
Figura 22: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes (Fonte: autor)	44
Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes (Fonte: autor)	44
Figura 24: Sensibilidade ao gás ozônio à 250°C dos filmes depositados durante 30 min (Fonte: autor)	46
Figura 25: Tempo de resposta e percentual de resposta dos filmes em função da concentração de O ₃ . (Fonte: autor)	47
Figura 26: Imagens de MEV ZnO 30 minutos (Fonte: autor).	52
Figura 27: Imagens de MEV ZnO 60 minutos (Fonte: autor)	52
Figura 28: Imagens de MEV ZnO 120 minutos (Fonte: autor)	53
Figura 29: Imagens de MEV AZO1 30 minutos (Fonte: autor)	53
Figura 30: Imagens de MEV AZO1 60 minutos (Fonte: autor)	54
Figura 31: Imagens de MEV AZO2 30 minutos (Fonte: autor)	55

Figura 32: Imagens de MEV AZO2 60 minutos (Fonte: autor)	55
Figura 33: Imagens de MEV AZO2 120 minutos (Fonte: autor)	56
Figura 34: Imagens de MEV AZO3 30 minutos (Fonte: autor)	56
Figura 35: Imagens de MEV AZO3 60 minutos (Fonte: autor)	57
Figura 36: Imagens de MEV AZO3 120 minutos (Fonte: autor)	57

Sumário

RESUMO	8
ABSTRACT	9
1. Introdução	13
2. Revisão Bibliográfica	15
2.1 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO)	15
2.2 Sensores de gases	17
2.3 Pulverização catódica	19
2.4 Magnetron Sputtering.....	21
2.5 Filmes de ZnO para sensores de gases	22
3. Materiais e Métodos	22
3.1 Preparação de alvo de AZO	22
3.2 Caracterização dos alvos AZO	25
3.2.1 Difração de raio X	25
3.2.2 Densidade aparente.....	26
3.3 Deposição filmes finos de AZO.....	27
3.4 Caracterização dos filmes finos de AZO	29
3.4.1 Difração de Raio X.....	29
3.4.2 Perfilometria	29
3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	29
3.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)	29
3.4.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)	30
3.4.6 Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	30
3.4.7 Medidas de sensibilidade ao gás.....	31
4. Resultados e discussões	32
4.1 Caracterização Alvos	32
4.2 Caracterização Filmes Finos.....	34
5. Conclusão	47
6. Referências	48
Apêndice A – MEV	52

1. Introdução

O ZnO é um semicondutor do tipo n, de estrutura hexagonal, com uma band gap na ordem de 3,3 eV e alta energia de ligação. Este material é transparente na região do espectro visível, sem toxicidade, tendo propriedades ópticas, elétricas, quimicamente estável e com baixo custo de produção. Com essa gama de características e propriedades multi-funcionais, o ZnO apresenta diversas potencialidades de aplicação na óptico-eletrônica. Quando feito na forma de filmes finos, o ZnO pode ser utilizado, por exemplo, em revestimentos resistivos e fotodetectores UV, sensores para gás, fotocatalise e também como óxidos condutores transparentes (TCO) para células fotovoltaicas, dentre outras aplicações (RAMADAN, 2022). As propriedades do ZnO, dependendo de sua aplicação, podem ser adequadas ou melhoradas, mediante dopagem com outros elementos.

A dopagem do ZnO consiste em um processo em que átomos de outros elementos são introduzidos na sua rede cristalina, o que torna uma estratégia fundamental para modificar e otimizar suas propriedades. O ZnO dopado com alumínio (AZO), por exemplo, combina alta condutividade e transparência, juntamente com benefícios de custo e disponibilidade dos materiais, o que o torna um material potencial para ser utilizado como óxido condutor transparente (J. DONG, 2014).

O ZnO dopado com alumínio (AZO) também apresenta alta estabilidade térmica e química, aliada à alta mobilidade de elétrons que favorecem sua aplicação como sensor de gases e, por isso, tem sido extensivamente estudado nos últimos anos devido às alterações no seu desempenho causadas pela adição de Al como dopante (ALI, 2021; KATHWATE, 2020).

De uma maneira geral, sensores de gases à base de AZO, são desenvolvidos na forma de filmes finos. E, apesar do AZO ter suas propriedades bem conhecidas, estudos sobre filmes finos de AZO ainda são necessários para, especialmente, melhorar o desempenho e a sensibilidade dos sensores em diversas condições, além de ampliar a detecção de diferentes gases.

Muitos métodos de deposição de filmes finos de ZnO dopados com Al têm sido utilizados. Dentre os diversos métodos de deposição, destacam-se spray pirólise (AYDIN, 2018; KATHWATE, 2020), dip coating (AL FARSI, 2021), vapor químico organometálico (MOCVD) (NEBATTI, 2015; CHERGUI, 2018), deposição por laser pulsado (LIU, 2007), e magnetron sputtering RF (XIA, 2017; MBULE, 2018; PAT, 2017; BOSE, 2018; SUBRAMANYAM, 2018; LEE, 2020, KUMAR, 2016;

STAMATE, 2020). Dentre estes métodos de preparação de filmes finos, a deposição por magnetron sputtering, ou por pulverização de partículas, é uma técnica bem conhecida e eficiente na qualidade de formação de filmes finos, além de fácil industrialização.

No processo de deposição de filmes finos por sputtering, um alvo é submetido a um bombardeamento de átomos ou íons positivos, geralmente provenientes de um gás inerte. Esse bombardeamento faz com que os átomos do alvo sejam ejetados e, em seguida, se condensem sobre um substrato.

Quando filmes finos são produzidos por meio desse método, as propriedades ópticas e elétricas são afetadas não apenas pelos parâmetros de deposição, como vácuo, pressão do gás de pulverização, temperatura do alvo e do substrato, entre outros, mas também pelas características dos alvos de pulverização, particularmente pela variação em sua composição (HUANG, 2010).

Mesmo sendo bem comum encontrar trabalhos que destacam o comportamento dos filmes finos depositados por essa técnica, poucos trabalhos abordam a importância da preparação dos alvos que são utilizados nessa deposição.

Para produzir alvos cerâmicos adequados para o processo de sputtering, é necessário que os pós precursores sejam submetidos a um processamento prévio antes de serem moldados na forma desejada. Além disso, os alvos precisam passar por tratamentos térmicos específicos para desenvolverem as características essenciais à preparação de um filme fino de qualidade (KALVANIA, 2020).

Neste trabalho, foram, portanto, produzidos alvos cerâmicos de ZnO e ZnO dopado com Al pelo método de reação de estado sólido. A partir destes alvos cerâmicos, foram produzidos filmes finos para aplicações em sensores de gás ozônio, tendo em vista a ausência de trabalhos na literatura que relatem a sensibilidade desse gás usando filmes finos destes materiais.

A detecção de gás ozônio (incolor, de odor característico e explosivo) é importante porque trata-se de um poluente atmosférico capaz de causar problemas de saúde, incluindo aqueles relacionados aos sistemas respiratórios, principalmente se for encontrado em concentrações elevadas. Korotcencov et al. (2012) mencionou em seu trabalho que, de acordo com a Organização Mundial da Saúde (OMS), a diretriz de qualidade do ar para o ozônio deve ser fixada em $100 \mu\text{g}/\text{m}^3$ (~50 ppb, partes por bilhão) para uma média diária máxima de 8 horas e, esses valores não foram alterados nos dias de hoje. Segundo os autores, a exposição de 0,1–1 ppm causa dores de cabeça, queimação nos olhos e irritação nas vias respiratórias.

Este trabalho mostra, portanto, resultados de um estudo sobre o desenvolvimento de alvos de ZnO e AZO e filmes finos obtidos via magnetron sputtering utilizando estes alvos, visando suas aplicações como sensores de gás ozônio. Neste contexto mostramos, que a detecção de gás ozônio, incluindo baixas concentrações, são influenciados pelo dopante Al presente nos filmes sensores de AZO.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO)

O óxido de zinco (ZnO), classificado como um semicondutor do tipo n. Este material se destaca pela sua elevada transparência à luz visível e por sua notável condutividade elétrica (JANOTTI, 2009).

O ZnO é um pó cerâmico de coloração branca, com uma densidade de 5,6 g/cm³. Sua estrutura molecular covalente apresenta hibridização sp³ e o material exhibe propriedades anfóteras (pode reagir com ácido e base) (DIAS, 2006). Este óxido é um semicondutor intrínseco significativo, com um “gap” de energia direto de 3,37 eV e alta energia de ligação, além de demonstrar boa mobilidade eletrônica. O ZnO se decompõe a temperaturas superiores a 2070 K sob pressão atmosférica e possui propriedades ópticas, elétricas, físicas e mecânicas notáveis (MAYRINCK, 2014).

Além disso, é um material que cristaliza facilmente e, quando na forma de nanopartículas, suas características, incluindo a área superficial e a estrutura, passam por algumas alterações. (CHIANG, 2011).

A estrutura cristalina do ZnO, na forma hexagonal conhecida como Wurtzita, apresenta parâmetros de rede com as dimensões a e b iguais, da ordem de 0,3249 nm e c medindo, aproximadamente, 0,5206 nm. Esta estrutura é composta por átomos de zinco (Zn²⁺) e oxigênio (O²⁻) que estão coordenados de forma tetraédrica. Os átomos estão dispostos de maneira alternada, formando camadas ao longo do eixo c. Nessa estrutura, as superfícies polares são caracterizadas por cargas iguais e opostas, sendo a superfície com carga positiva +(0001) associada ao Zn²⁺ e a superfície com carga negativa -(0001) correspondente ao O²⁻, como mostra na Figura 1 (GAO, 2004).

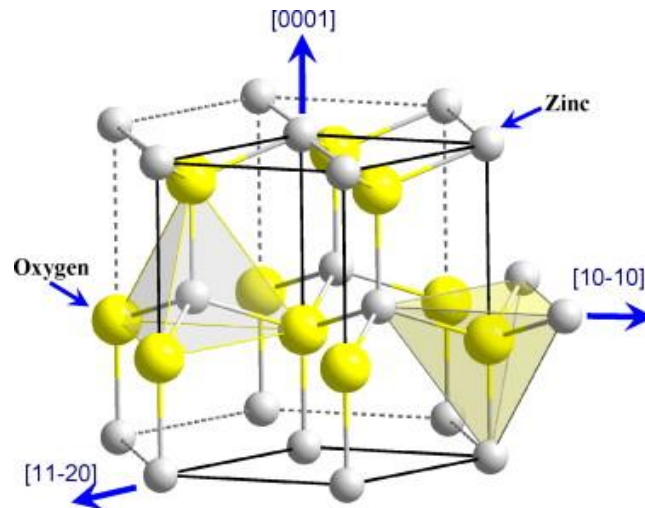


Figura 1 : Estrutura cristalina da forma wurtzita do ZnO (MAYRINCK, 2014).

A estrutura Wurtzita, o ZnO possibilita introduzir impurezas, sendo flexível o suficiente para permitir a substituição de seus átomos de (Zn) por outro e, assim, causar uma distorção em sua estrutura cristalina, sem perder suas características, mas alterando significativamente suas propriedades.

Para a dopagem ser bem-sucedida, o tamanho e a valência dos átomos de dopante devem ser compatíveis com aquelas do átomo substituído. No caso do alumínio, que substitui o zinco na rede ZnO, ambos os elementos têm valências similares (Zn é $2+$ e Al é $3+$), e os tamanhos iônicos não são drasticamente diferentes. Isso permite que o alumínio se integre bem na estrutura do ZnO, substituindo os átomos de zinco. Por outro lado, a inserção de átomos dopantes na rede ZnO pode provocar deslocamentos de outros átomos de Zn para os interstícios da rede ZnO, ou, provocar a perda de oxigênio, originando defeitos como vacâncias (Figura 2).

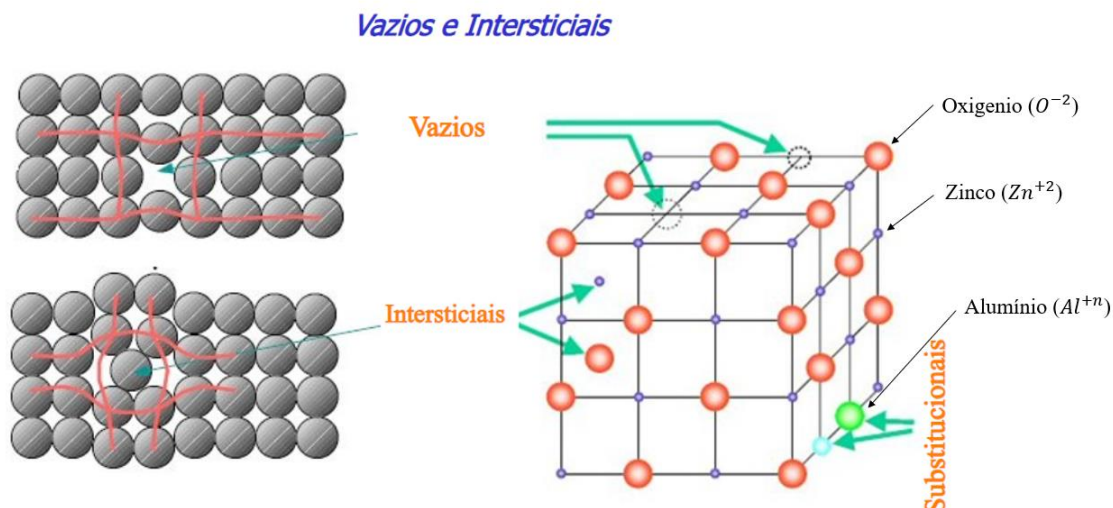


Figura 2: Ilustração da formação de defeitos intersticiais e vacância na estrutura ZnO (PEREIRA 2016).

2.2 Sensores de gases

Historicamente, a detecção de gases encontrados em minas de carvão era realizada com o auxílio de pássaros, como os canários. Esses pássaros tinham uma grande sensibilidade à presença de alguns gases. A presença desses gases era indicada pelo colapso ou morte das aves, alertando os mineiros sobre o risco iminente (AZEVEDO, 2003).

Esta prática antiga demonstra os primeiros esforços humanos para criar sistemas de detecção de gases tóxicos, embora de uma maneira bastante rudimentar e não tecnológica. Com o avanço da ciência, os métodos modernos de detecção de gás se tornaram mais sofisticados, substituindo esses métodos históricos por soluções tecnológicas avançadas.

Um sensor de gás opera emitindo um sinal elétrico, óptico ou sonoro quando detecta a presença de um gás específico. A eficiência e a sensibilidade desses sensores estão essencialmente ligadas às reações químicas que acontecem em sua superfície. Um fator importante para o bom funcionamento dos sensores é a presença de uma ampla área

superficial que permite uma maior interação com os gases a serem detectados (MACIEL, 2016; CHOU, 2000).

Existem diversos tipos de sensores de gases que se diferenciam pela tecnologia utilizadas em seu equipamento e/ou os materiais que os constituem, como, por exemplo, sensor eletroquímico, óptico, acústico, de polímeros condutores, óxidos metálicos semicondutores (PONZONI, 2007). Cada categoria utiliza um princípio distinto para identificação dos gases no ambiente, como, amperagem, potenciometria, absorção óptica, transdutância, impedância ou resistência elétrica (KRISHNA, 2022).

Dentre os diversos tipos de sensores de gases, aqueles à base de um material semicondutor vêm sendo alvos de estudo por diversas comunidades científicas, que buscam avaliar e melhorar sua sensibilidade. Com isso, materiais como SnO_2 , In_2O_3 , TiO_2 , CeO_2 , Fe_2O_3 , WO_3 , CdO , ZnO , CuO , dentre outros, podem ser utilizados como sensores de gases, porém, alguns deles precisam de alterações para que adquiram a propriedade sensorial desejada. As características de um sensor podem ser alteradas variando a estrutura cristalina do material que o compõe, a tecnologia de síntese, os dopantes, a temperatura de operação, dentre outros parâmetros (KRISHNA, 2022).

Existem vários métodos de preparação dos materiais semicondutores que possuem propriedades sensoriais. Para aplicações diretas, a maioria dos sensores de gases são preparados na forma de filmes, que são categorizados em dois tipos principais: filmes finos (espessura de até 500nm) e espessos (espessura acima de 500nm e até $\sim 25\mu\text{m}$).

Filmes sensores semicondutores normalmente consistem em um substrato revestido com um ou mais óxidos metálicos semicondutores. Esta organização é feita por um par de eletrodos e um sistema que é responsável pelo aquecimento do substrato, que são os elementos básicos para o funcionamento do sensor (Figura 3).

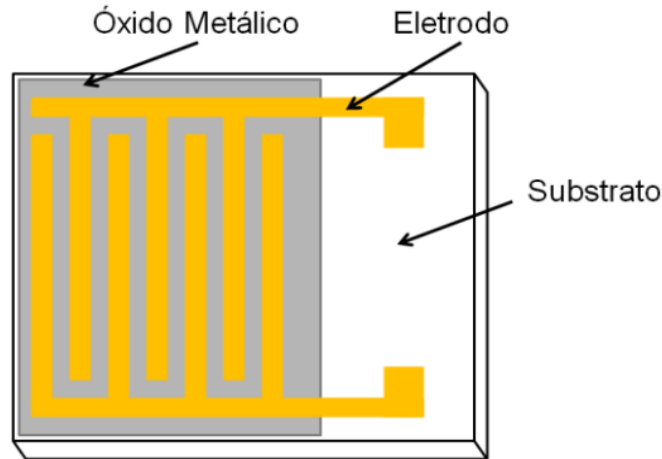


Figura 3: Esquema sensor semicondutor (VIEIRA ,2015).

Existem várias técnicas de preparação de filmes sensores: spray pirólise, *spin-coating* co-precipitação, deposição química de vapor, deposição física de vapor, hidrotérmica, deposição de laser pulsado (PLD), evaporação térmica, pulverização catódica de corrente contínua (DC) ou por radiofrequência (RF) ou magnetron sputtering, dentre diversas outras (HAGENDORFER, 2014).

Dentre as técnicas citadas, a deposição por pulverização catódica é utilizada neste trabalho e, por isso será destacada. Em comparação com outras técnicas, a deposição de filmes por pulverização catódica apresenta vantagens como o controle facilitado dos parâmetros, uniformidade do filme, fácil industrialização, além de uma boa adesão do filme ao substrato.

2.3 Pulverização catódica

A técnica de revestimento de superfícies conhecida como pulverização catódica, ou “sputtering”, é amplamente utilizada na fabricação de filmes finos semicondutores. Esse processo começa em uma câmara de vácuo, onde o ar e outras impurezas são removidos para criar um ambiente controlado (NETO, 2023). Em seguida, um gás inerte, geralmente argônio, é introduzido na câmara. Esse gás desempenha um papel crucial no processo.

Na sequência, uma descarga elétrica é aplicada para ionizar o gás inerte. Os íons positivos resultantes são acelerados em direção ao material-alvo, também chamado de catodo. Ao chegar ao catodo, esses íons bombardeiam sua superfície e fazem com que átomos do material sejam ejetados.

Esses átomos viajam pela câmara até colidirem e se depositarem sobre a superfície do substrato (SCHROEDER, 2019). O substrato pode ser uma placa de vidro, silício ou outro material. Com o tempo, os átomos depositados formam uma fina camada de revestimento no substrato. A espessura e as propriedades dessa camada podem ser cuidadosamente controladas ajustando vários parâmetros do processo, como a potência da descarga elétrica e a pressão do gás. A Figura 4 mostra o processo do *sputtering* descrito anteriormente.

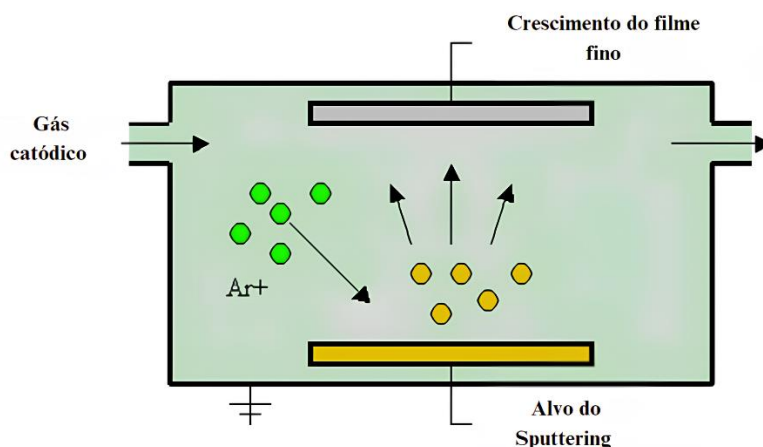


Figura 4: Esquema de funcionamento Sputtering (AHN MELO, 2014).

A deposição por pulverização catódica é caracterizado pela influência de uma ampla gama de parâmetros, o que adiciona complexidade ao método. No entanto, esta mesma variedade de fatores oferece um controle preciso sobre o crescimento do filme, permitindo ajustes finos na espessura e nas propriedades do material depositado.

No processo de deposição por pulverização catódica, conforme mostrado na Figura 4, a peça alvo é ligada a uma fonte de tensão negativa e atua como o cátodo. Por outro lado, o suporte do substrato é conectada a um potencial de aterramento e age como o ânodo. Esse processo todo ocorre entre o substrato e o Alvo.

2.4 Magnetron Sputtering

Diferente do sputtering convencional, em que os elétrons são ejetados do cátodo e acelerados para longe, o magnetron sputtering utiliza ímãs para formar um campo magnético próximo do alvo. Os elétrons ejetados podem, portanto, serem ajustados para ficar próximo a superfície do alvo.

Dependendo da maneira como os ímãs são organizados, os elétrons conseguem circular direto de um caminho fechado para a superfície do alvo. Com esse fluxo de elétrons formado entre o caminho e o alvo, cria-se um plasma de alta intensidade por onde os íons podem ser extraídos, aumentando assim a eficácia do bombardeamento iônico (MATTOX, 2010). A Figura 5 ilustra a diferença entre o sputtering convencional e o magnetron sputtering.

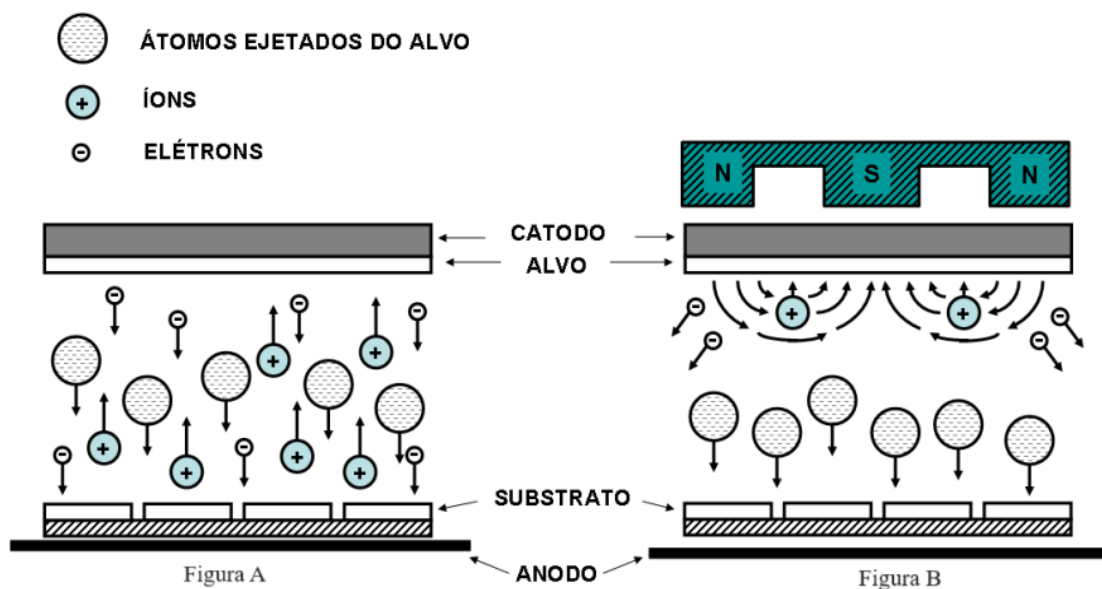


Figura 5: Cinética das partículas em: (a) sputtering convencional e (b) magnetron sputtering (DEL CACHO, 2010).

As vantagens do magnetron sputtering incluem filmes de alta densidade, boa aderência, deposição de filmes de diversos materiais e deposição utilizando alvos de multicomponentes (FILHO, 1991).

2.5 Filmes de ZnO para sensores de gases

O ZnO tem sido um semicondutor muito utilizado quando trabalhamos com sensores de gases, por ter uma grande condutividade elétrica e estabilidade térmica. Esses sensores funcionam pela mudança na propriedade elétricas do ZnO quando tem contato com a presença de gases específicos.

Buscando melhor desempenho dos sensores às detecções de diferentes gases, bem como às baixas concentrações, filmes finos de ZnO dopado com Al vêm sendo estudados (KATHWATE, 2020), pois, a presença do Al pode levar à maior reatividade química, elevando a sensibilidade e eficiência do sensor à determinados gases. Uma das maneiras que temos de aumentar a eficácia do AZO como sensor de gás é a fabricação de filmes finos mediante a técnica de deposição de pulverização catódica.

Por meio dessa técnica é possível controlar a composição e a espessura dos filmes, além de fabricar filmes uniformes que sejam compatíveis com uma grande variedade de substratos. Filmes de AZO veem mostrando excelentes resultados em aplicação como sensores de determinados gases, grande área de superfície e condutividade elétrica ajustável através da concentração do dopante durante a deposição.

3. Materiais e Métodos

3.1 Preparação de alvo de AZO

Os alvos de AZO foram preparados por meio da síntese por reação em estado sólido. Este método envolve a combinação proporcional dos óxidos iniciais, seguida da sinterização em temperaturas elevadas. Vários fatores são importantes na realização desta síntese, incluindo: a seleção cuidadosa dos óxidos iniciais baseada no resultado desejado, a medida precisa dos materiais para manter a proporção correta, a mistura uniforme dos componentes, a compactação e prensagem da mistura, além de um tratamento térmico que, normalmente ocorre em temperaturas altas.

Na preparação dos alvos de AZO utilizados neste trabalho, empregaram-se, como precursores, o óxido de zinco e o óxido de alumínio de origem comercial, conforme detalhado na Tabela 1.

Tabela 1: Precusores utilizados.

Material	Fórmula química	Fabricante	Pureza(%)
Óxido de Zinco	ZnO	Synth	99,5
Óxido de Alumínio	Al ₂ O ₃	Aesar	99,0

No processo de reação de estado sólido, é essencial medir os óxidos de partida de maneira estequiométrica (conforme indicado na Tabela 2), já que estes são estáveis e não apresentam alterações quando expostos ao ambiente. Os óxidos comerciais de zinco (ZnO) e alumínio (Al₂O₃) foram pesados, em proporções estequiométricas, calculadas previamente, usando uma balança analítica nas proporções Zn:Al de 100:0 (referência), 99:1; 98:2 e 97:3, resultando na preparação de quatro alvos diferentes.

Tabela 2: Quantidade dos precursores para preparação dos Alvos.

Amostra	Nomenclatura dos alvos	ZnO (g)	Al₂O₃ (g)
ZnO	ZnO	30,0000	-
ZnO + 1% Al	AZO1	29,7330	0,3750
ZnO + 2% Al	AZO2	29,6730	0,7590
ZnO + 3% Al	AZO3	29,6040	1,1460

Os pós precursores foram misturados e moídos à seco, à temperatura ambiente por 24h em um recipiente contendo esferas de zircônia de 5 mm de diâmetro, numa proporção de 1/3 do volume do recipiente. O recipiente contendo o pó cerâmico com as bolas de zircônia foram colocados em suporte usado em um moinho de bolas, sob rotação de 55 rpm.

Após esse processo os pós foram retirados do moinho e prensados à 65MPa em um molde de aço com diâmetro de 58mm.

Posteriormente, os alvos foram tratados termicamente em um Forno Jung, com aquecimento de até 700°C à uma razão de 3°C por minuto, ficando nesta temperatura por 1 hora. Após este patamar, a temperatura foi elevada para 950°C, também com razão de aquecimento de 3°C por minuto, permanecendo nessa temperatura por 6 horas. A Figura 6 mostra o processo de tratamento térmico dos alvos cerâmicos de AZO.

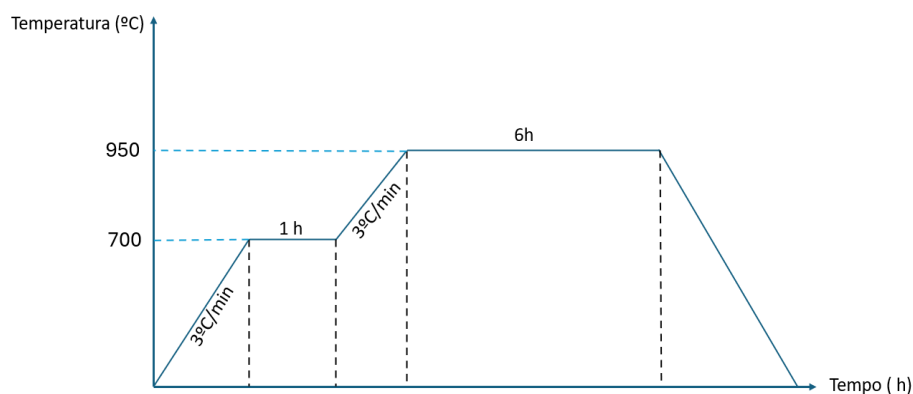


Figura 6: Processo de tratamento térmico dos alvos (Fonte: autor).

Com exceção do alvo ZnO, os demais alvos foram lixados (nas bordas), usando uma politriz, para atingirem o diâmetro de ~51mm (2"). Este procedimento foi necessário para que os alvos cerâmicos pudessem ser encaixados e fixados no suporte metálico que deve ser acoplado ao equipamento de *sputtering*, como mostrado na Figura 8. Todos os alvos foram fixados usando uma cola epóxi condutiva de prata.

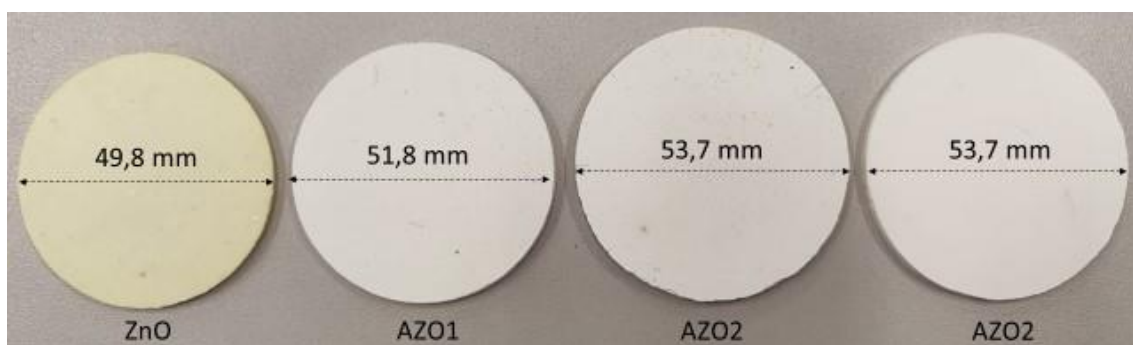


Figura 7: Alvos após o processo de sinterização (Fonte: autor).



Figura 8: Alvo acoplado ao suporte para uso no equipamento de *sputtering* (Fonte: autor).

3.2 Caracterização dos alvos AZO

3.2.1 Difração de raio X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética localizada no espectro entre os raios gama e a luz ultravioleta. Seu comprimento de onda, especialmente relevante para a difração em cristais, varia entre 0,4 e 2,0 Ångströms. Sob a ótica da teoria quântica, os raios X podem ser descritos como um fluxo de fótons, cada um com energia determinada pela relação $h\nu$ (h é a constante de Planck e ν é a frequência da radiação X). Devido à sua alta frequência, esses raios possuem, também, uma energia consideravelmente alta (CULLITY, 1978).

A condição para que ocorra a difração de raio X é dada pela Lei de Bragg (equação 1), de modo que ocorra uma interferência construtiva. Essa Lei nos diz que a difração de raio X depende da diferença de caminho percorrida pelo raio X e do comprimento de onda do feixe incidente (CALLISTER, 2008).

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

Onde,

n = ordem de difração (número inteiro)

λ = comprimento de onda da radiação

d = distância interplanar para o conjunto de plano hkl (índice de miller)

θ = ângulo de incidência do raio X

Os tamanhos médios dos cristalitos presentes nas fases formadas são determinados por meio da equação de Scherrer (equação 2), utilizando-se um pico de difração de Raios X de maior intensidade, correspondente a um plano cristalino do material analisado.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (2)$$

Na equação 2, β é determinado pela equação 3:

$$\beta^2 = \beta_a^2 - \beta_p^2 \quad (3)$$

Onde

D = tamanho do cristalito

θ = ângulo de Bragg

K = fator de forma, geralmente tem o valor típico de 0,9

λ = comprimento de onda do Raio-X

β = largura à meia altura do pico de difração de raio X (FWHM)

β_p = largura da meia altura de um material padrão (Silício, por exemplo)

β_a = largura da meia altura da amostra

Os alvos de AZO foram caracterizados por difração de raios X (DRX) no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LaMaC), FCT/Unesp. Para isso, utilizou-se um difratômetro Shimadzu, modelo XRD-6000. Este equipamento funciona com uma tensão de 40kV e uma corrente de 30 mA. As medições foram realizadas usando radiações Cu K α 1 ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) e Cu K α 2 ($\lambda = 1,5444 \text{ \AA}$). A análise foi conduzida com uma velocidade de varredura de 2° por minuto, abrangendo um intervalo de ângulos 2 θ de 10° a 80°. O equipamento estava ajustado com fendas de divergência e recepção fixadas em 1° e operava em um modo de varredura contínua, com incrementos de 0,02°. As medidas foram realizadas diretamente sobre a superfície dos alvos.

3.2.2 Densidade aparente

Para a determinação da densidade dos alvos, utilizou-se o método de Arquimides. Nesse método as amostras foram imersas em água destilada em ebulição por 2 horas. Após este período, os alvos submersos foram deixados esfriando por 22 horas, completando 24 horas de saturação. Passado este tempo, os alvos foram pesados em balança hidrostática (Figura 9) para determinar a massa imersa (m_i). Posteriormente, retirando-se qualquer excesso de água da superfície, foram novamente pesados, dessa vez em uma balança analítica, para calcular a massa úmida (m_u). Seguidamente, os alvos foram submetidas à secagem em uma estufa a 100°C durante 24 horas e, após este

período, pesados mais uma vez na balança analítica para determinar a massa seca (m_s). Com esses dados de massa imersa, massa úmida e massa seca, foi possível determinar a massa específica aparente (MEA), utilizando a equação 4. Este ensaio foi realizado nas dependências do Laboratório de Caracterização e Gestão de Resíduos Sólidos (LCGRS) da FCT/Unesp.

$$MEA = \frac{m_s}{m_u - m_i} \quad (4)$$



Figura 9: Balança hidrostática (Fonte: autor).

3.3 Deposição filmes finos de AZO

Inicialmente, os substratos utilizados para deposição dos filmes de AZO (lâminas de vidro, silício e eletrodos de silício) foram limpos imersos em acetona e sob ultrassom por 20 min. Os substratos foram retirados do recipiente contendo acetona, secos em estufa à 60°C por 30 min e armazenados em caixa fechada.

Os filmes finos ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3 foram depositados utilizando o sistema de pulverização catódica ORION 5 da AJA International (pertencente ao LaMaC, FCT/Unesp), o qual dispõe de dois alvos de 2 polegadas em uma configuração confocal. Para a alimentação dos alvos, o equipamento dispõe de duas fontes de energia distintas: uma de corrente contínua (DC) com 500 watts e outra de radiofrequência (RF) de 100 watts. Para deposição dos filmes, foi, portanto, utilizado os alvos cerâmicos ZnO, AZO1, AZO2 e AZO3 e a fonte RF.

Os filmes foram depositados sobre substratos de vidro e silício (incluindo os eletrodos para os sensores de gases) com uma potência de 80W e pressão de trabalho controlada da ordem de 3mTorr (0,3 Pa), sem aquecimento da câmara. Foi utilizado argônio (Ar) como gás inerte, com fluxo de 15 sccm e tempos de deposição variando de 30 a 120 min. A Figura 10 mostra o equipamento junto com a configuração da câmara de deposição. A Tabela 3 mostra os parâmetros de deposição para cada filme depositado.

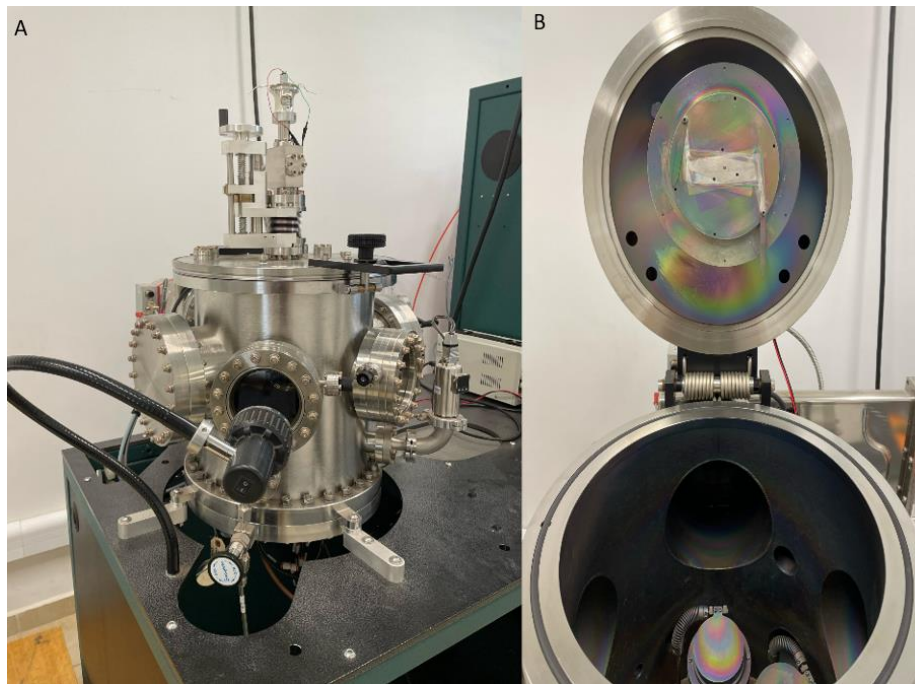


Figura 10: (a) Sputtering; (b) câmara de deposição (Fonte: autor).

Tabela 3: Parâmetros de deposição dos filmes finos via *Sputtering*.

Filmes	ZnO	AZO1	AZO2	AZO3
Pressão do gás	15 sccm	15 sccm	15 sccm	15 sccm
Potência	80 W	80 W	80 W	80 W
Rotação	60 RPM	60 RPM	60 RPM	60 RPM
Pressão	3mmTorr	3mmTorr	3mmTorr	3mmTorr
Tempo de deposição	30 min	30 min	30 min	30 min
	60 min	60 min	60 min	60 min
	120 min	120 min	120 min	120 min

3.4 Caracterização dos filmes finos de AZO

3.4.1 Difração de Raio X

Os filmes depositados sobre lâminas de vidro foram caracterizados por difração de raios X (DRX), usando o equipamento Shimadzu, modelo XRD-6000 (LaMaC, FCT/Unesp), com as mesmas condições descritas no item 3.2.1, cuja caracterização foi feita para os alvos cerâmicos. Este processo foi realizado com o objetivo de observar variações na cristalinidade conforme o tempo de deposição. Foi determinado o tamanho médio dos cristalitos (D), conforme equação de Scherrer (equação 2).

3.4.2 Perfilometria

A determinação da espessura dos filmes foi realizada usando um perfilômetro da marca Veeco, modelo Dektak 150, pertencente ao Instituto de Física da USP, São Carlos. Para garantir a precisão dos resultados, as medições de espessura foram efetuadas em cinco áreas distintas de cada amostra de filme. A espessura foi medida em filmes depositados sobre substrato de Si, tendo em vista a maior uniformidade da superfície.

3.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os filmes depositados em substrato de silício durante 30min, 60min e 120 min foram submetidos à análise por meio de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), utilizando-se, para isso, um equipamento da marca Sigma Zeiss, pertencente ao Instituto de Física da USP, São Carlos. A obtenção de imagens de MEV em filmes finos é crucial, pois permite uma avaliação detalhada da morfologia superficial, incluindo a uniformidade, o tamanho das partículas depositadas, a textura e a presença de defeitos ou porosidade na estrutura do filme.

3.4.4 Microscopia de Força Atômica (AFM)

A rugosidade da superfície dos filmes depositados em substrato de Si, durante 30 min, foi analisada por microscopia de força atômica (AFM), usando um equipamento Park Systems - NX10. Esta caracterização foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), Campinas.

3.4.5 Espectroscopia Fotoeletrônica de raios X (XPS)

Os filmes depositados em substratos de Si, foram submetidos à caracterização por meio de Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS), utilizando um espectrômetro Scienta Omicron ESCA+, pertencente ao Instituto de Física da USP, São Carlos. Para este procedimento, utilizou-se uma fonte monocromática de Raios X Al-K α , com energia de fótons de 1486,6 eV. Esta técnica é essencial para avaliar a presença de átomos superficiais, suas valências e/ou as propriedades eletrônicas da superfície dos filmes.

3.4.6 Espectroscopia de absorção na região Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Foram realizadas medidas de espectroscopia de absorção na faixa do ultravioleta-visível (UV-Vis), nos filmes de ZnO e AZO depositados em lâminas de vidro nos três tempos – 30, 60 e 120 min. Foi utilizado um espectrofotômetro da Shimadzu, modelo UV-2600, pertencente ao Instituto de Física da USP, São Carlos. A faixa de varredura foi estabelecida entre 200 e 850 nm. Para a determinação do band gap óptico (E_g) do ZnO e AZO, foram utilizados os dados de absorbância. Para chegar aos resultados foi utilizada a equação 5 (WOOD, 1972).

$$h\nu\alpha = (h\nu - E_g)^n \quad (5)$$

Onde

h = constante de Planck

ν = frequência da radiação (UV-Vis)

n = tipo de transição eletrônica entre bandas

α = coeficiente de absorção

O coeficiente de absorção (α) foi determinado em função das espessuras dos filmes, obtidos na perfilometria, de acordo com a equação 6 (PAT, 2017).

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{A}{t} \quad (6)$$

Nesta equação,

α = coeficiente de absorção

A = função de absorbância

t = espessura do filme

3.4.7 Medidas de sensibilidade ao gás

Medidas para avaliar a sensibilidade ao gás Ozônio foram conduzidas utilizando um equipamento especialmente desenvolvido pelo Grupo de Pesquisa em Nanomateriais e Cerâmicas Avançadas (NaCA), vinculado ao Instituto de Física de São Carlos (IFSC) da Universidade de São Paulo (USP). Os filmes foram submetidos aos testes a uma temperatura de 250°C, sendo expostos por 10 minutos a um fluxo de 100 sccm de Ozônio, em concentrações variando entre 50, 230, 390 e 570 ppb. Após a exposição, foi concedido um tempo de recuperação de 20 minutos. Todas estas caracterizações foram realizadas nas instalações do Instituto de Física da USP, localizado em São Carlos.

4. Resultados e discussões

4.1 Caracterização Alvos

A Figura 11 mostra os resultados de DRX para os alvos compostos de ZnO e AZO, que foram sintetizados por reação de estado sólido (SSR) e tratados a 950°C.

Os resultados mostram que os alvos possuem ZnO com uma estrutura cristalina hexagonal, conhecida como wurtzita. Os alvos que contêm concentrações de 2 e 3% em mol de Al (identificados como AZO2 e AZO3), mostram um suave pico em torno de $2\theta = 36^\circ$, que caracteriza a fase secundária aluminato de zinco (ZnAl_2O_4), com estrutura cúbica.

A fase de ZnAl_2O_4 , também é uma fase de interesse muito estudada. Sua formação é observada nos processos iniciais da reação do estado sólido (SILVA, 2006). A presença do ZnAl_2O_4 junto ao ZnO, pode acarretar em uma melhora de algumas propriedades, além de uma diversidade de aplicações, como, por exemplo, em fotocatalise, sensores, eletrodos, entre outros. Essas aplicações podem ser decorrentes do alto band gap ($\sim 3,8$ eV) que o ZnAl_2O_4 apresenta, e que está diretamente relacionada às propriedades ópticas, dielétricas e fotoeletrônicas (YUAN, 2023).

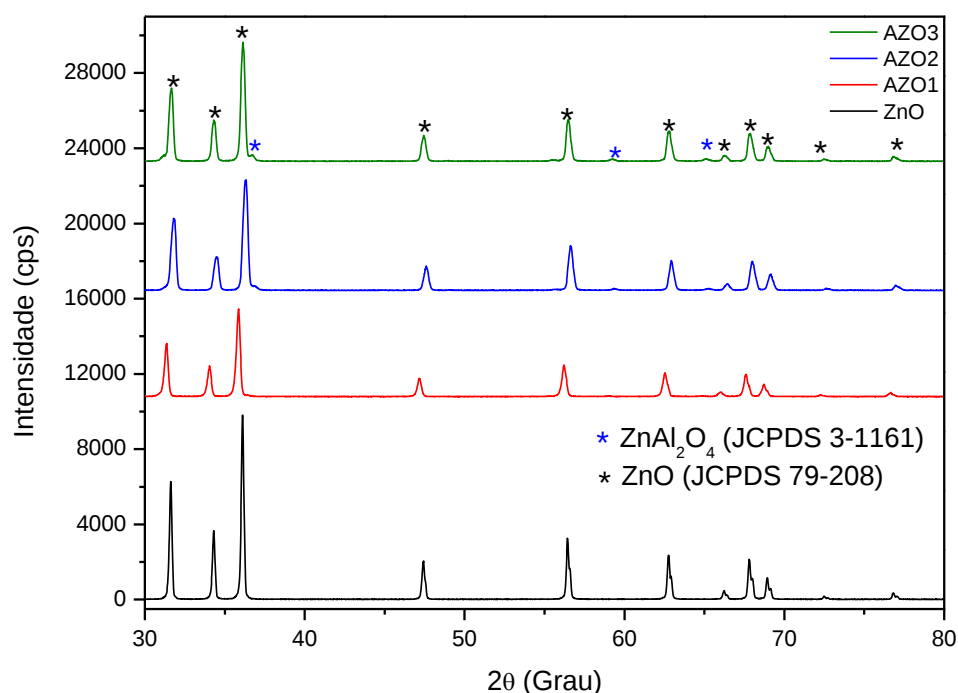


Figura 11: Difratomogramas de raios X dos alvos (Fonte: autor).

A Tabela 4 mostra os resultados da densidade aparente para os alvos. Pode-se observar que a DA diminui conforme se aumenta o teor de Al na amostra. Também, pode-se observar os valores da DA em relação às densidades teóricas (DT) de cada composto, lembrando que a densidade teórica (DT) do ZnO e Al_2O_3 são $5,67 \text{ g/cm}^3$ e $3,98 \text{ g/cm}^3$, respectivamente. Esta relação é importante para averiguar o quanto a densidade dos alvos cerâmicos se aproxima da densidade teórica dos compostos de ZnO e AZO utilizados. Uma relação percentual entre a DA e a DT acima dos 70% revela um alvo com qualidades adequadas para serem utilizados no processo de RF sputtering sem sofrer danos, como trincas, aquecimento ou queima da superfície. De acordo com os resultados (Tabela 4), o aumento do percentual do dopante Al na rede ZnO, diminui os valores da DA em relação à DT, embora estejam dentro de limites adequados para o processo de sputtering.

Tabela 4 : Densidade aparente e densidade aparente em relação à densidade teórica dos alvos.

Alvos	ZnO	AZO1	AZO2	AZO3
DA (g/cm^3)	5,52	4,91	4,30	4,17
DA em relação à DT (%)	97,4	86,9	76,2	74,2

4.2 Caracterização Filmes Finos

As Figuras 12, 13 e 14 mostram os difratogramas de Raios X dos filmes depositados durante 30, 60 e 120 min, respectivamente. Destes resultados pode-se dizer que:

- **Observando os picos de difração:** Todos os filmes mostram um pico em $2\theta = 34^\circ$, aproximadamente, indicando crescimento com orientação preferencial no plano (002) da estrutura wurtzita, alinhada perpendicularmente ao substrato (KUCHIYAMA, 2011);
- **Influência do Dopante Alumínio:** A intensidade dos picos de difração diminui com o aumento do teor de Al, com poucas exceções e sem deslocamento significativo do pico. Isso sugere que o Al^{3+} substitui o Zn^{2+} na estrutura cristalina;
- **Filmes monofásicos:** Apesar da presença de uma fase secundária (ZnAl_2O_4) nos alvos cerâmicos usados na deposição dos filmes, os filmes mostraram-se monofásicos. A segregação da fase secundária na superfície dos alvos durante a deposição por *sputtering* pode diminuir o teor de Al na superfície dos alvos (WEI et al (2013), embora esta quantificação não tenha sido realizada neste trabalho;

A difusão de Al ocorre a partir da superfície do filme e promove o crescimento da fase Al:ZnO orientada no plano (002) de menor energia. A diferença de raio iônico entre Al^{3+} e Zn^{2+} pode resultar na retração da rede cristalina, levando a um deslocamento do pico (002) para maiores valores de ângulo.

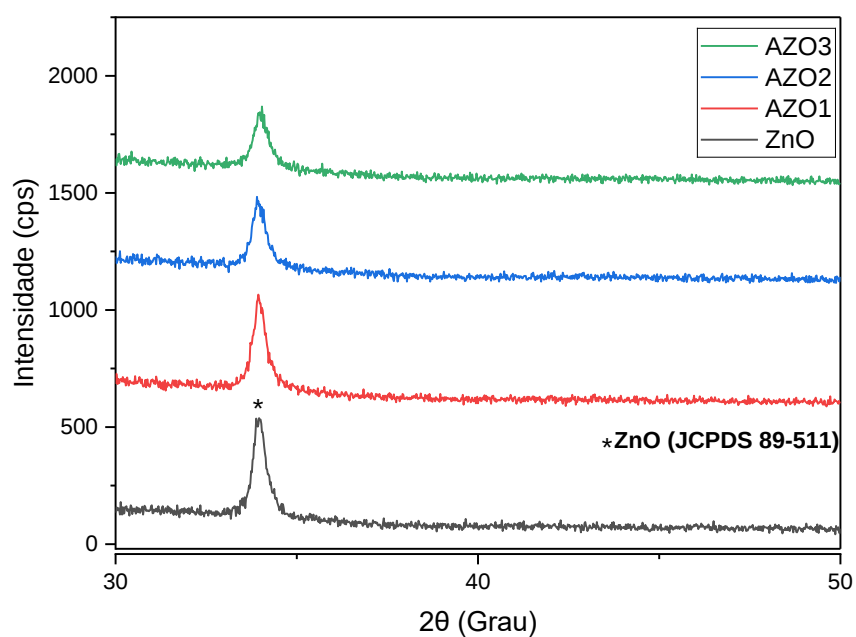


Figura 12: Difrátogramas de raios X dos filmes depositados durante 30 minutos.
(Fonte: autor).

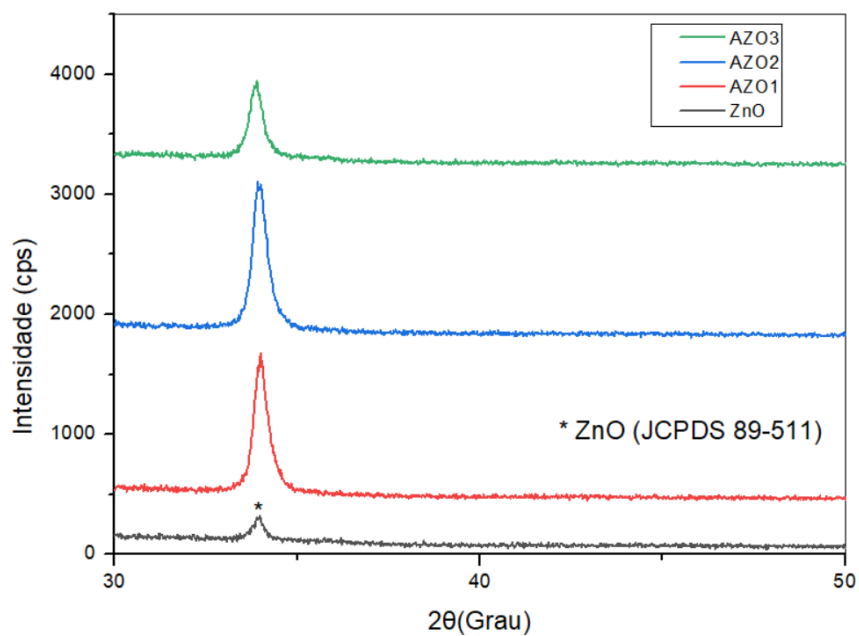


Figura 13: Difrátogramas de raios X dos filmes depositados durante 60 minutos.
(Fonte: autor)

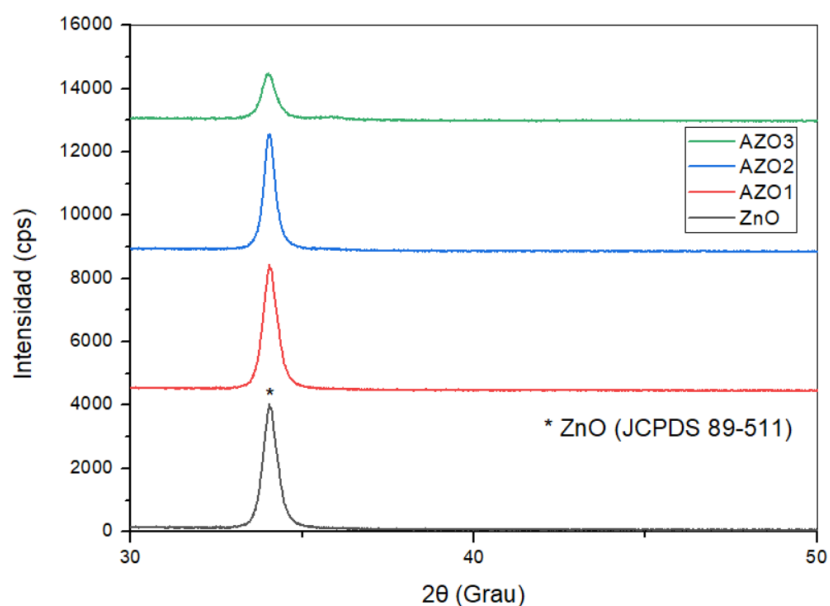


Figura 14: Difrátogramas de raios X dos filmes depositados durante 120 minutos
(Fonte: autor)

Baseando-se nos dados de DRX obtidos, pode-se estimar a dimensão média dos cristais individuais, aplicando a equação de Scherrer (equação 2).

O tamanho do cristalito representa o tamanho de um cristal isolado em uma partícula ou grão. De acordo com os dados ilustrados na Figura 15, verificamos um incremento nas dimensões médias dos tamanhos médios dos cristalitos (D , medidos em nanômetros), que aumenta com o tempo de deposição dos filmes, ou seja, com a espessura dos filmes de todas as amostras.

Em relação ao percentual de dopante, observa-se um aumento no tamanho médio de cristalito quando se dopa com 1 %mol de Al, para todos os tempos de deposição. A partir daí, ou seja, para as amostras com 2 e 3%mol (AZO2 e AZO3), o tamanho médio de cristalitos volta a diminuir, também para todos os tempos de deposição.

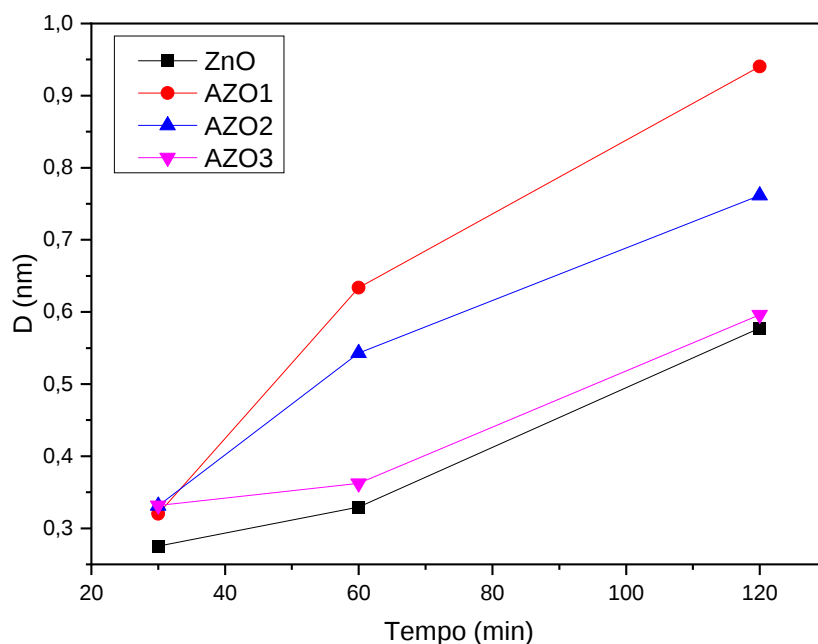


Figura 15: Tamanho médio de cristalitos dos filmes de AZO em função do tempo de deposição (Fonte: autor)

A Figura 16 (a) mostra a taxa de deposição em função do tempo e a Figura 16(b) mostra a espessura dos filmes em função do tempo de deposição.

Estes resultados mostram que a taxa de deposição dos filmes diminui com o aumento da concentração do dopante Al na rede hospedeira do ZnO (Figura 16 (a)). Além disso, a taxa de deposição diminui consideravelmente de 30 para 60 min de deposição para todas as amostras e volta a aumentar para o tempo de 120 min (com exceção para a amostra AZO2).

Pode-se observar, também, que a espessura dos filmes aumenta com o tempo de deposição, como esperado, porém, permanece abaixo dos 300 nm para todas as amostras de filmes (Figura 16(b)).

Com base nestes resultados e nos resultados de tamanho médio de cristalito (Figura 17), pode-se observar que, para as amostras com dopagem (AZO1, AZO2 e AZO3), ocorre um aumento no tamanho médio de cristalito, ao mesmo tempo em que se aumenta o tempo de deposição dos filmes, ou seja, conforme aumenta-se a espessura dos filmes.

Observa-se, também, que para as amostras AZO2 e AZO3, depositadas durante 60 e 120 minutos, há uma diminuição nas dimensões médias dos cristalitos em relação às demais (ZnO e AZO1), o que está associado ao aumento na concentração de alumínio na estrutura de ZnO (Figura 16(a)). Por outro lado, a espessura destes filmes (AZO2 e

AZO3) pouco divergem um do outro em função do tempo de deposição (Figura 16 (b)).

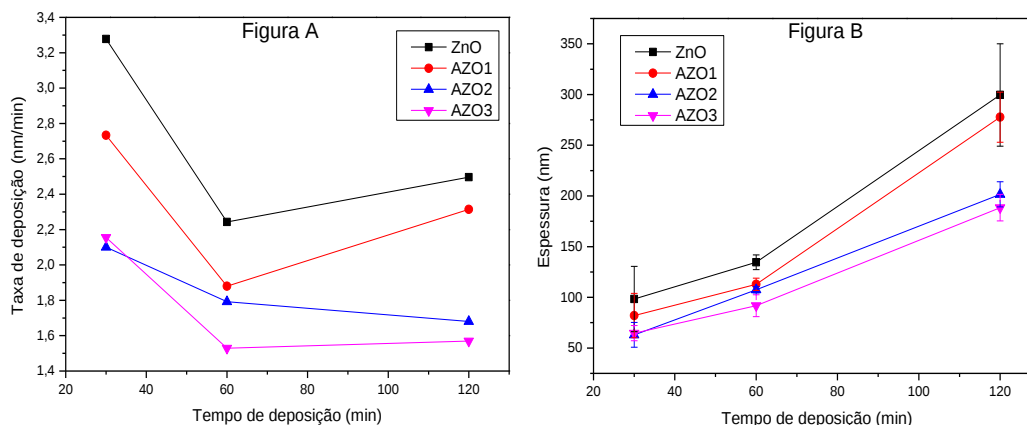


Figura 16:(a) taxa de deposição dos filmes em função do tempo (b) Espessura dos filmes em função do tempo de deposição. (Fonte: autor)

A Figura 17 nos mostra as imagens de microscopia de força atômica (AFM) dos filmes que foram depositados em 30 min, abrangendo uma extensão de $1 \mu\text{m}^2$, pelas quais pode-se analisar as relações entre a rugosidade dos filmes de AZO em função da dopagem com Alumínio (Al). Das imagens, pode-se destacar os seguintes pontos:

- **Imagens de AFM:** As imagens indicam um crescimento perpendicularmente em relação à superfície do substrato, o que está em concordância com os resultados de DRX previamente discutidos.
- **Rugosidade RMS dos Filmes:** A rugosidade RMS dos filmes oscila levemente entre 1,59 e 1,71 nanômetros, apresentando um aumento proporcional com a concentração de Alumínio na estrutura. Estas medidas são menores do que as registradas em pesquisas envolvendo filmes de ZnO e AZO (GIRIJA, 2021; PAWAR, 2018).
- **Relação entre Rugosidade e Tamanho de Grãos:** Nota-se que a rugosidade tende a crescer à medida que o tamanho dos grãos diminui. Nos filmes de ZnO, existe uma maior diversidade no tamanho dos grãos depositados, o que pode contribuir para um agrupamento mais eficiente desses grãos, levando a uma rugosidade superficial reduzida.
- **Influência da Taxa de Deposição e Espessura dos Filmes:** Com o aumento do teor de alumínio na estrutura de ZnO, observa-se uma diminuição na espessura dos filmes. Paralelamente, a taxa de deposição também decresce em função da dopagem. Este processo, que implica na deposição de menos moléculas por minuto, leva à formação de uma menor quantidade de grãos ou a grãos de tamanho reduzido, aumentando a rugosidade da superfície dos filmes que contém o alumínio.

Estes resultados destacam a relação existente entre a dopagem com alumínio, a rugosidade dos filmes e as condições específicas de deposição. Os resultados mostram que estes parâmetros podem afetar as características superficiais dos filmes de ZnO e AZO.

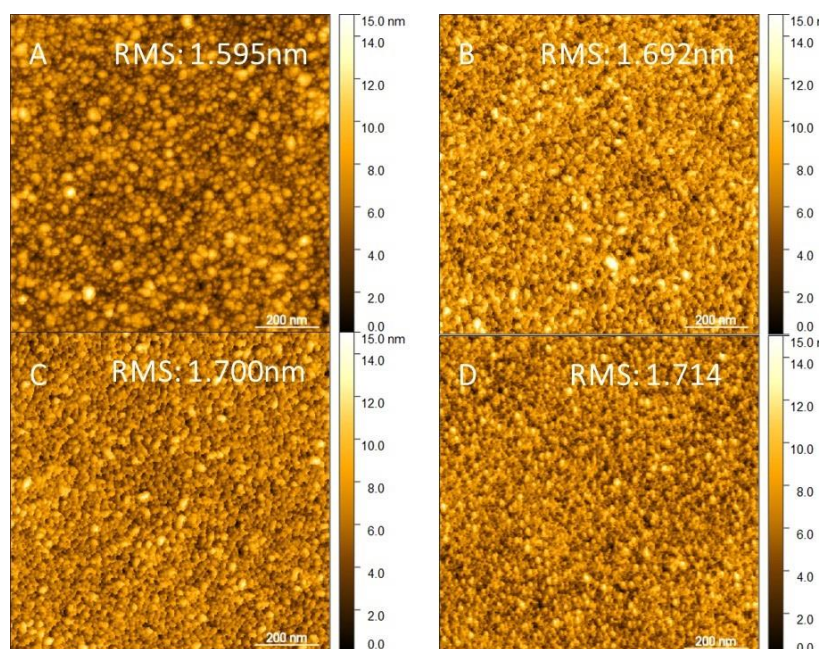


Figura 17: Análise de AFM dos filmes finos depositados em 30 min: (a) ZnO; (b) AZO1; (c) AZO2; (d) AZO3
(Fonte: autor)

As Figuras 18 até 29 mostram as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos filmes de ZnO e AZO depositados nos três tempos (30, 60 e 120 min). Pode-se observar que os filmes possuem uma delimitação no contorno dos grãos, além de uma variação de tamanho de partícula.

Nos filmes em que se aumentou o tempo de deposição de 30 para 60 minutos, ou seja, com o aumento da espessura, observa-se um leve aumento no tamanho médio dos grãos para todas as amostras.

Por outro lado, podemos notar que ao aumentar a quantidade de alumínio como dopante, observa-se uma redução no tamanho do grão, provocando maior densidade dos filmes produzidos em cada tempo de deposição. Essa redução no tamanho dos grãos, pode, portanto, influenciar na mobilidade de portadores de carga, alterando as propriedades elétricas dos filmes.

A Tabela 5 mostra os intervalos do tamanho de grãos, que foram determinados a partir das imagens de MEV para cada um dos filmes.

Tabela 5: Tamanho médio das partículas ou grãos medidos a partir das imagens de MEV

Filme	Tamanho de partículas (nm)		
	30 minutos	60 minutos	120 minutos
ZnO	9 a 47	21 a 72	61 a 83
AZO1	24 a 33	44 a 62	69 a 87
AZO2	17 a 32	23 a 37	58 a 73
AZO3	19 a 22	19 a 27	38 a 42

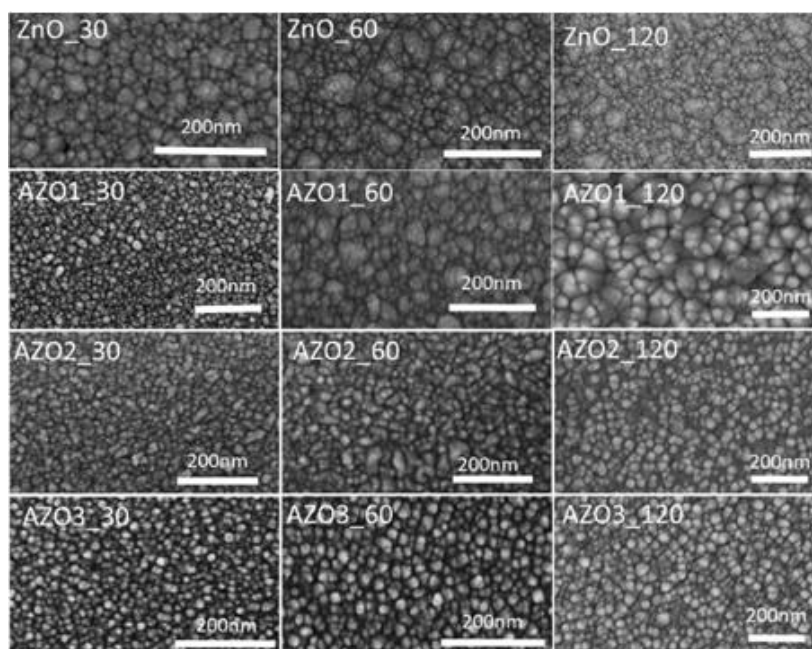


Figura 18: Imagens de MEV dos filmes depositados em 30, 60 e 120 min

A Figura 19 (a) mostra um mapeamento (*survey*) dos espectros de XPS dos filmes de AZO. Observamos picos de energia característicos do Zn, O e C. Nos filmes que contêm Al na estrutura de ZnO, também é observado pico de energia correspondente ao Al. A presença de Al é confirmada na Figura 19 (b), a qual mostra um suave pico em torno de ~ 74 eV, correspondente ao Al 2p, indicando a incorporação de Al^{3+} nos sítios de Zn^{2+} na rede ZnO, como sugerido, também nos dados de DRX (AL FARSI, 2021; NAMGUNG, 2019)

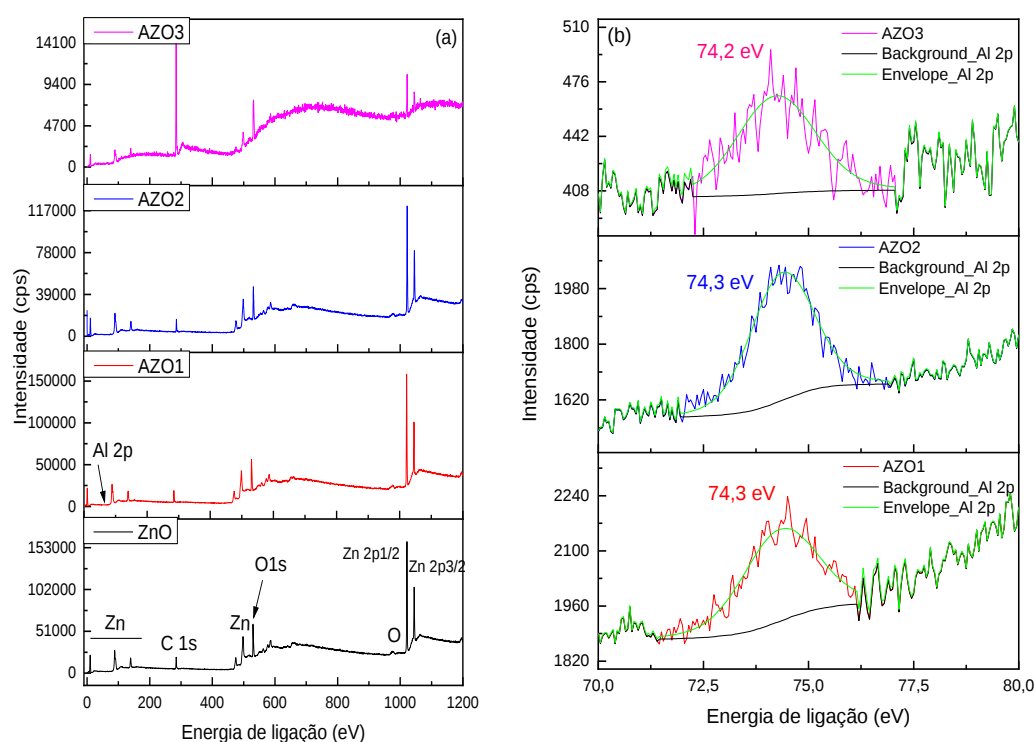


Figura 1919: Espectros de XPS: (a) Survey; (b) Al 2p (Fonte: autor)

A Figura 20 apresenta os espectros de XPS dos níveis Zn 2p_{3/2}, Zn 2p_{1/2} e O 1s para todos os filmes analisados. Nota-se que os picos de Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2} permanecem praticamente inalterados, o que indica que o estado de oxidação do Zn é +2. A diferença de energia de aproximadamente 23 eV entre esses picos é característica da estrutura wurtzita (GIRIJA, 2021).

Ao analisamos a energia de ligação do O 1s no filme de ZnO (Figura 20 (b)), foram ajustados três picos em 530,5 eV, 531,7 eV e 532,7 eV. Esses picos correspondem, respectivamente, aos átomos de oxigênio na rede cristalina hexagonal wurtzita do ZnO.

Quando as amostras são dopadas com Al³⁺, a estrutura dos picos de O 1s se reduz para dois (~531 eV e 532 eV), que se deslocam gradualmente para valores mais altos à medida que a quantidade de Al na estrutura do ZnO aumenta (Figura 20 (d), (f) e (h)). Esse fenômeno pode estar associado à presença de Al³⁺ nos locais de Zn²⁺ na estrutura do ZnO. A diferença de valência entre esses elementos na estrutura resulta em uma concentração de defeitos pontuais de oxigênio (vacância de oxigênio e/ou oxigênio intersticial), que deve crescer com a quantidade de Al, aumentando

gradualmente a energia de ligação com o oxigênio (AL FARSI, 2021).

Esses resultados confirmam a existência do Al^{3+} em substituição parcial ao Zn^{2+} na estrutura do ZnO.

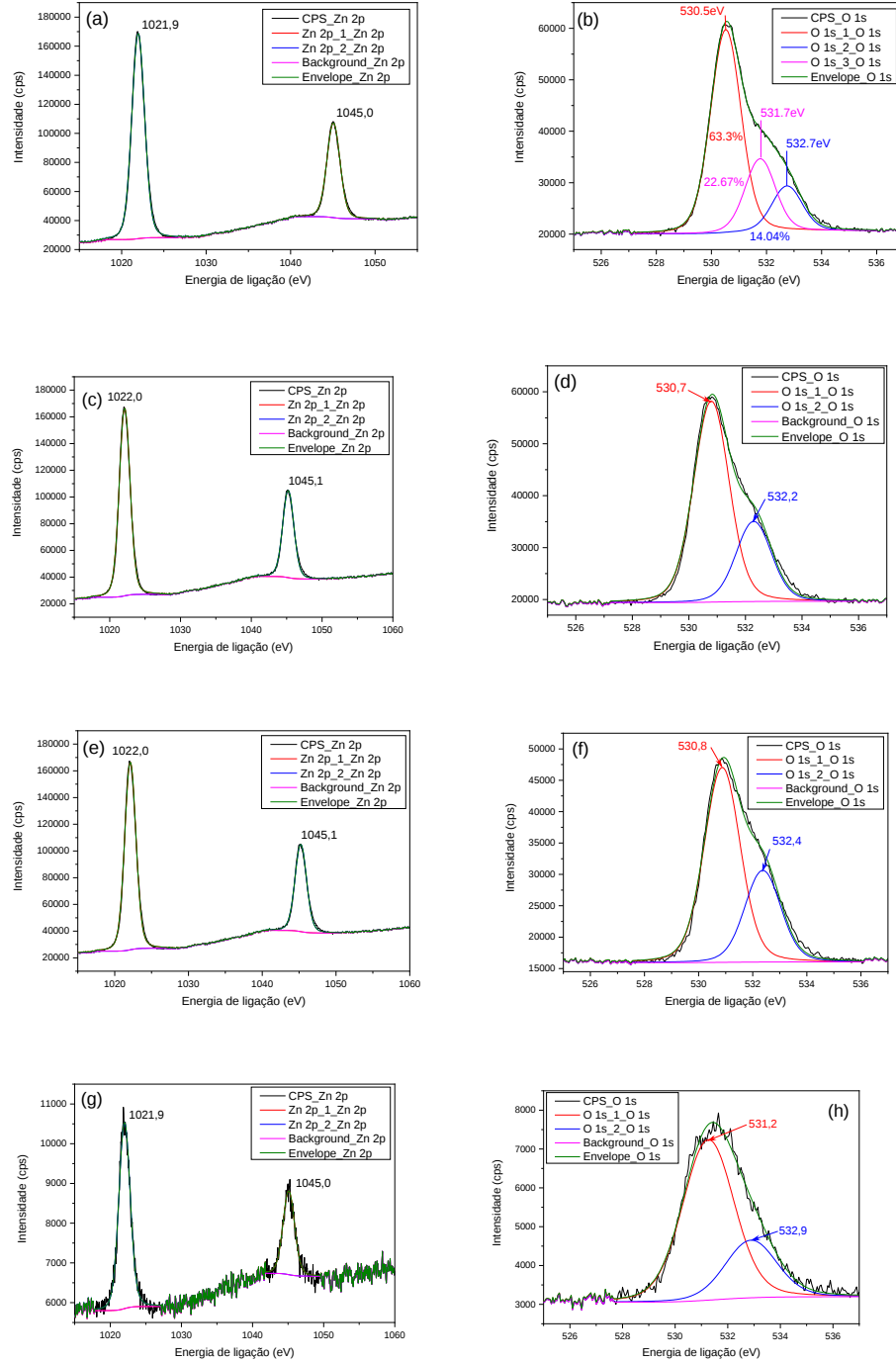


Figura 20: Espectros de XPS dos filmes depositados durante 60 min: ZnO: (a) Zn 2p; (b) O 1s; AZO1: (c) Zn 2p; (d) O 1s; AZO2: (e) Zn 2p; (f) O 1s; AZO3: (g) Zn 2p; (h) O 1s (Fonte: autor)

Os resultados de absorbância na faixa do UV-Vis correlacionados à energia do fóton são mostrados nas Figuras 21, 22 e 23 para os filmes depositados em 30 min, 60 min e 120 min, respectivamente. Os valores de E_g oscilam entre 3,2 eV para o ZnO e 3,4 eV para os filmes que contêm Al.

Não há uma variação significativa entre os valores do E_g com o tempo de deposição, com exceção do filme AZO1, onde o valor de E_g variou entre 3,26 eV para o filme de 30 minutos e 3,41eV para 60 minutos.

Em relação à dopagem com Al, observa-se um pequeno aumento na E_g com o aumento da porcentagem de dopante. Este aumento também foi observado por outros trabalhos na literatura como em TSAI, 2013.

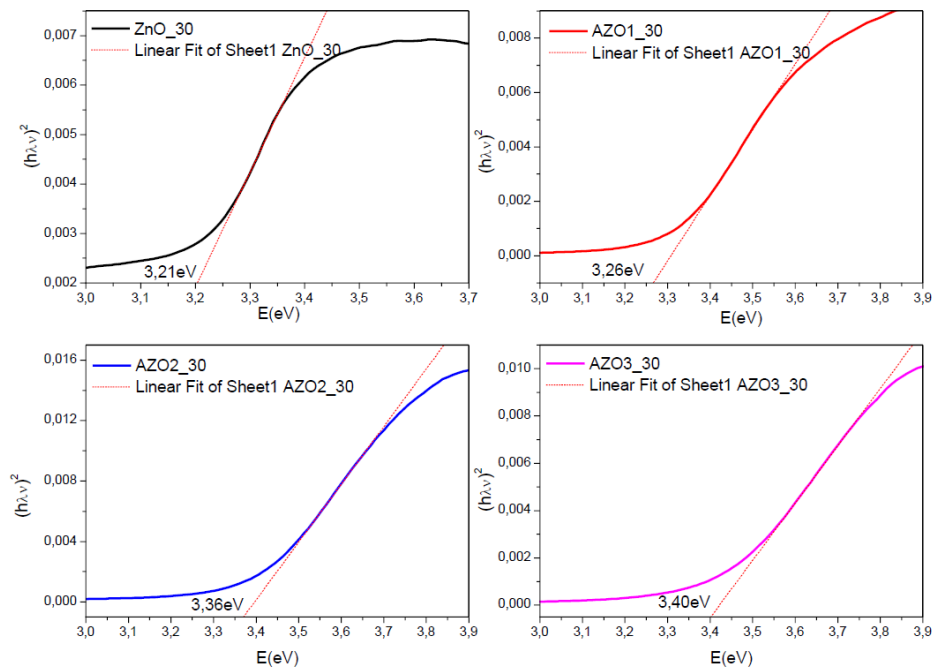


Figura 21: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes (Fonte: autor).

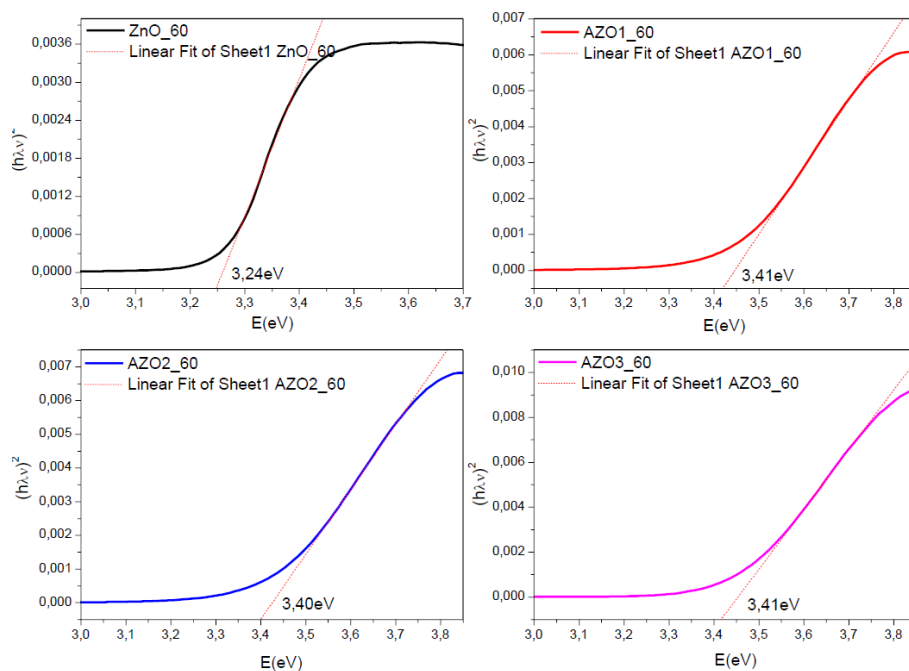


Figura 22: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes (Fonte: autor)

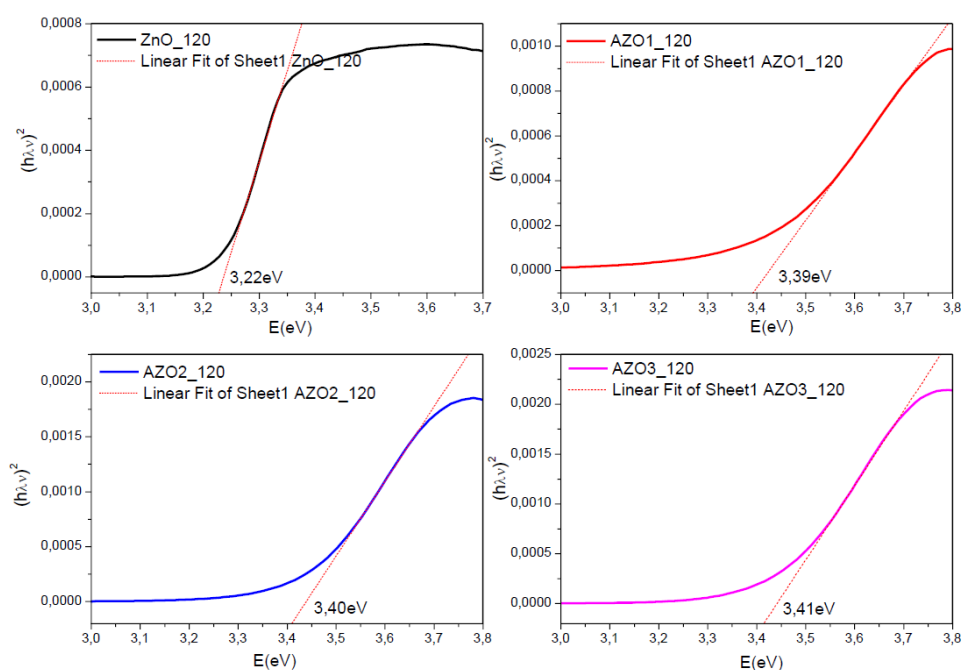


Figura 23: Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia do fóton dos filmes (Fonte: autor)

A Figura 24 mostra a resposta do sensor dos filmes depositados durante 30 min na presença do gás ozônio (O_3) a uma temperatura de trabalho de $250^\circ C$, em concentrações que variam de 50 a 570 ppb.

Observa-se que todos os filmes são sensíveis ao gás ozônio (O_3). Essa sensibilidade pode ser explicada mediante um mecanismo de adsorção-oxidação-dessorção entre superfície do filme e o gás, como descrito a seguir.

Quando expostos à atmosfera de ar, as moléculas de O_2 são adsorvidas na superfície do ZnO, capturando elétrons de sua banda de condução e formando íons negativos de oxigênio. Esses íons atuam como sítios aceitadores na superfície do material, criando uma barreira de potencial (região de depleção) que dificulta a movimentação de elétrons entre os grãos do cristal.

Quando o processo de adsorção atinge o equilíbrio, a resistência do ZnO se estabiliza. Introduzindo um gás redutor no sistema, ocorre uma transferência de elétrons entre as moléculas do gás e os íons negativos de oxigênio, levando à oxidação desses íons. Isso reduz a espessura da camada de depleção de elétrons, aumenta a densidade dos portadores e diminui a resistência do ZnO até atingir um novo equilíbrio.

Com o fluxo de ar, o gás se separa gradualmente do ZnO, restabelecendo a resistência. Por outro lado, quando exposto a um gás oxidante como o O_3 , os elétrons do ZnO são capturados, aumentando a resistência do material até um novo equilíbrio (KANG, 2021).

Observa-se na Figura 24 que, embora o dopante não tenha alterado significativamente a estrutura do material, a sensibilidade para os filmes dopados diminuiu. Contrário aos resultados obtidos neste trabalho, a literatura tem mostrado que o dopante pode mudar a condutividade do ZnO, tornando-o mais sensível a atmosfera do que o não dopado (KANG, 2021). A melhora na sensibilidade acontece porque o dopante aumenta a formação de defeitos cristalinos.

Uma hipótese sobre a diminuição da sensibilidade ao gás O_3 dos filmes dopados (AZO 1, AZO2 e AZO3) pode estar relacionada à dimensão dos grãos e à sua compactação na superfície dos substratos. Como visto nas imagens de MEV (Figuras 18), com o aumento da porcentagem do dopante, foi observada uma diminuição do tamanho dos grãos, originando filmes mais compactos e influenciando nos resultados da sensibilidade do gás.

Portanto, nos filmes dopados (AZO1, AZO2 e AZO3), pode-se dizer que a sensibilidade ao gás O_3 está relacionada principalmente à superfície do material, em

vez de seu volume. Isso justifica a diminuição da resistência quando comparada ao filme não dopado de óxido de zinco (ZnO). Além disso, é relevante mencionar que a amostra AZO3 apresentou espessura menor (cerca de 60 nm) e tamanhos de grãos também menores para o tempo de deposição de 30 min, o que explica sua sensibilidade ser ligeiramente maior, quando comparada aos demais filmes dopados (AZO1 e (AZO2).

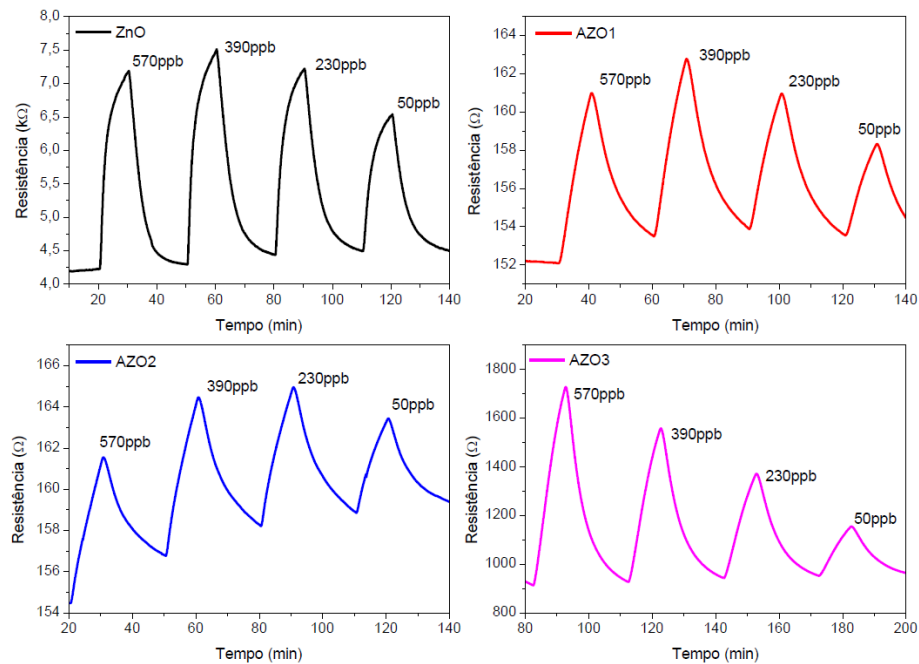


Figura 24: Sensibilidade ao gás ozônio à 250°C dos filmes depositados durante 30 min (Fonte: autor)

A Figura 25 representa a relação entre o tempo e o percentual de resposta dos sensores em relação à concentração de O_3 -Os dados apresentados corroboram a discussão anterior, indicando que o filme de ZnO tem um tempo de resposta mais rápido e melhor desempenho em comparação com os filmes dopados com Al (AZO).

Entre os filmes dopados, o AZO3 demonstrou maior sensibilidade, apesar de apresentar um tempo de resposta mais longo. Esse comportamento pode estar diretamente relacionado à sua menor espessura e menores tamanhos de grãos, que leva a um aumento da área superficial, importante para o processo de adsorção-oxidação-dessorção.

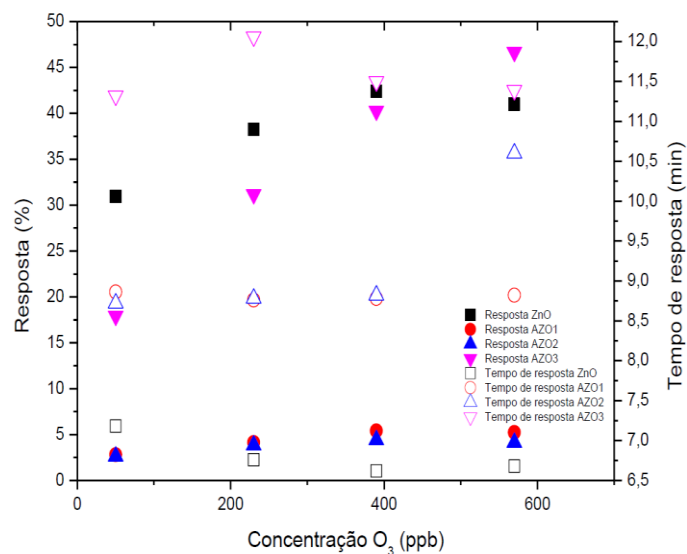


Figura 25: Tempo de resposta e percentual de resposta dos filmes em função da concentração de O₃. (Fonte: autor)

5. Conclusão

Os resultados deste trabalho mostraram a viabilidade de produzir filmes finos de ZnO e ZnO dopado com Al a partir de alvos cerâmicos preparados por reação de estado sólido. Os alvos apresentaram, em geral, densidade acima de 74% da respectiva densidade teórica, porém, aqueles contendo 2 e 3 % em mol de Al, mostraram a formação de uma fase secundária de ZnAl₂O₄. Apesar da existência dessa fase secundária, os filmes depositados a partir destes alvos cerâmicos mostraram um crescimento orientado no plano (002) da estrutura cristalina da fase Wurtzita (ZnO), sem a presença da fase ZnAl₂O₄. Os resultados também mostraram que a espessura dos filmes e o tamanho dos grãos aumentam com o tempo de deposição. Foi observado que a presença do Al na rede ZnO influencia na diminuição do tamanho de grãos e no aumento da rugosidade dos filmes. A dopagem de Al na estrutura de ZnO foi confirmada por meio de caracterizações de XPS. Os filmes exibiram energia de gap alinhada com as expectativas para o material, variando de 3,2 a 3,4 eV. Os testes de sensibilidade ao gás O₃ revelaram que a dopagem com Al diminui a sensibilidade dos filmes, o que pôde ser associado, principalmente à diminuição do tamanho de grãos e aumento na densidade, fatores que destacam uma reação apenas de superfície, em detrimento ao volume. Contudo, todos os filmes ainda foram capazes de detectar o gás em concentrações baixas, até 50 ppb, limite estabelecido pela organização Mundial da Saúde.

6. Referências

- AFRE, RAKESH A., ET AL. "Transparent conducting oxide films for various applications: A review." *Reviews on advanced materials science* 53.1 ,79-89 (2018)
- AL FARSI, B.; SOUIER, T.M.; AL MARZOUQI, F.; AL MAASHANI, M.; BOUOUDINA, M.; WIDATALLAH, H.M.; AL ABRI, M. Structural and optical properties of visible active photocatalytic Al doped ZnO nanostructured thin films prepared by dip coating. *Optical Materials* 113, p.110868, (2021).
- AMORIM, CLEBER ALEXANDRE DE. Propriedades de transporte em óxidos condutores transparentes (TCOs): In₂O₃, SnO₂ e SnO₂: F. 2014. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências Exatas e da Terra) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, (2014).
- AZEVEDO RAMOS, C.; CARVALHO JR, O.; NASI, R. Animal indicators: a tool to assess biotic integrity after logging tropical forest. Brasília: IPAM, 69 p (2003).
- CHIANG, T. C.; FANG C. H.; SHANG W. K.; YANG F. C. The effect of C60 on the ZnO-nanorod surface in organic–inorganic hybrid photovoltaics. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 95, 740.(2011).
- CHOU, J. Hazardous gas monitors: a practical guide to selection, operation and applications. New York: McGraw-Hill Book Company, 258 p. (2000)
- CRUZ, LEILA ROSA, et al. "Análise comparativa das propriedades de óxidos transparentes condutores para aplicação em células solares de filmes finos de CdTe." *Matéria* (Rio de Janeiro) 22 (2017).
- DIAS, C. A. C. M.; JÚNIOR, H. R. P. Produção e caracterização de filmes finos de óxido de zinco intrínsecos e dopados com alumínio e boro. *Revista Matéria*, 11, 267.(2006)
- GAO, PU XIAN, AND ZHONG L. WANG. Substrate atomic-termination-induced anisotropic growth of ZnO nanowires/nanorods by the VLS process." *The Journal of Physical Chemistry B* 108.23 (2004)
- H. HAGENDORFER, KARLA LIENAU, S. NISHIWAKI, C. FELLA, L. KRANZ, A. UHL, D. JAEGER, L. LUO, C. GRETENER, S. BUECHELER, Y. ROMANYUK AND A. TIWARI. Highly Transparent and Conductive ZnO: Al Thin Films from a Low

Temperature Aqueous Solution Approach. *Advanced Materials*, 26 (2014).

JANOTTI, A., VAN DE WALLE, C. G. Fundamental band gap of ZnO. *Physical Review Letters*, 103(2), 026403 (2009)

JANOTTI, ANDERSON, AND CHRIS G. VAN DE WALLE. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor." *Reports on progress in physics* 72.12 (2009).

KATHWATE LH, UMADEVI G, KULAL PM, NAGARAJU P, DUBAL DP, NANJUNDAN AK, MOTE VD. Ammonia gas sensing properties of Al doped ZnO thin films. *Sensors and Actuators A*. 313, 112193, (2020)

KOROTCENKOV G., CHO B.K. Ozone measuring: What can limit application of SnO₂-based conductometric gas sensors? *Sensors and Actuators B*. 161, 28-44 (2012).

Kuchiyama, T., Yamamoto, K., Hasegawa, S., & Asahi, H. Surface morphology and crystalline structure of high-stable polycrystalline transparent conductive zinc oxide films. *Applied Surface Science*, v. 258, p. 1488-1490, (2011).

KURUGUNDLA GOPI KRISHNA, SAIDIREDDY PARNE, NAGARAJU POTHUKANURI, VELAVAN KATHIRVELU, SUMAN GANDI, DHANANJAY JOSHI. Nanostructured metal oxide semiconductor-based gas sensors: A comprehensive review. *Sensors & Actuators: A. Physical* 341 (2022).

LI, H., WINGET, P., BRÉDAS, J. Transparent Conducting Oxides of Relevance to Organic Electronics: Electronic Structures of Their Interfaces with Organic Layers. *Chemistry of Materials*, 26, 631-646, (2014).

LIU, HUIYONG, Transparent conducting oxides for electrode applications in light emitting and absorbing devices. *Superlattices and Microstructures* 48.5, 458-484 (2010).

MACIEL, A. P.; FARO, F.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Dióxido de estanho nanoestrutura do como sensor de NO_x. *Cerâmica*, v. 49, p. 163-167, (2003).

MINAMI, TADATSUGU, AND TOSHIHIRO MIYATA. "Present status and future prospects for development of non-or reduced-indium transparent conducting oxide thin films." *Thin Solid Films* 517.4 , 1474-1477 (2008).

NETO, LUIZ AUGUSTO RAMOS CINTRA, et al. A utilização da técnica de pulverização catódica reativa para deposição de filmes finos de Nb₂O₅ na superfície da liga Ti-6Al-4V. (2023).

PAT, S.; MOHAMMADIGHAREHBAGH, R.; OZEN, S.; SENAY, V.; YUDAR, H.H.; KORKMAZ, S. The Al doping effect on the surface, optical, electrical and nanomechanical properties of the ZnO and AZO thin films prepared by RF sputtering technique. Vacuum 141, p.210-215, (2017).

PONZONI, A. L. L. Desenvolvimento de um sistema para caracterização de sensores de gases. 2007. Dissertação (Mestrado em Física) – Departamento de Física, Universidade estadual de Maringá, Maringá, (2007).

RAMADAN R., DADGOSTAR S., MANSO-SILVÁN M., PÉREZ-CASERO R., HERNANDEZ-VELEZ M., JIMENEZ J., SANCHEZ O. Silver-enriched ZnO:Ag thin films deposited by magnetron co-sputtering: Post annealing effects on structural and physical properties. Materials Science and Engineering B 276, 115558 (2022).

SCHROEDER, MARCUS VINICIUS FLORÊNCIO; RECCO, ABEL ANDRÉ CANDIDO. Influência da densidade de potência e da porcentagem de N₂ na atmosfera de deposição na dureza e no módulo de Young em filmes de aço inoxidável AISI 316 depositados por pulverização catódica. Matéria (Rio de Janeiro), v. 24, (2019).

SILVA, ÉRICA PEREIRA DA, et al. Morphological and electrical evolution of ZnO: Al thin films deposited by RF magnetron sputtering onto glass substrates. Materials Research 17, 1384-1390, (2014).

SILVA, J. F. et al. Síntese de ZnAl₂O₄: Yb: Er por reação de combustão. Cerâmica, v. 52, p. 123-127, (2006).

SZYSZKA, BERND, et al. "Recent developments in the field of transparent conductive oxide films for spectral selective coatings, electronics and photovoltaics." Current Applied Physics 12 (2012).

VIEIRA, MAXSON SOUZA. Desenvolvimento de sensores de gases tóxicos com filme de ZnO usando o método de implantação iônica por imersão em plasma e deposição. Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais-Sao José dos Campos, p. 1-143,

(2015).

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous semiconductors. *Physics Review B*, 5, p.3144-3151, (1972).

WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors *Physics Review B*, 5, p.3144-3151, (1972).

YOON, Y.; TRUONG, P.L.; LEE, D.; KO, S.H. Metal-Oxide Nanomaterials Synthesis and Applications in Flexible and Wearable Sensors. *ACS Nanosci*, 2, 64-92, (2022).

YU, H., KIM, M., KIM, Y., LEE, J., KIM, K., CHOI, S., CHO, S. . Al-doped ZnO as a switching layer for transparent bipolar resistive switching memory. *Electronic Materials Letters*, 10, 321-324, (2014)

YUAN, X.; TAN, X.; LIU, B. Structural, Mechanical, Electronic and Optical Properties of Spinel ZnAl_2O_4 Underpressure from First-Principles Calculations. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, v. 17, n. 4, p. 886-895, (2023).

Apêndice A – MEV

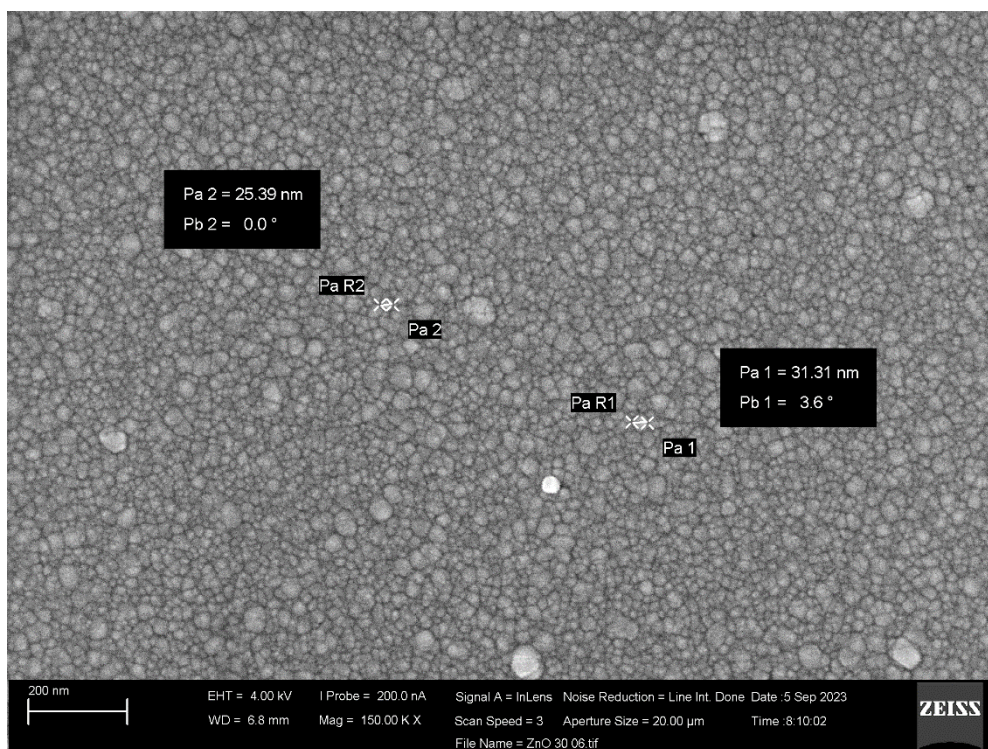


Figura 26: Imagens de MEV ZnO 30 minutos (Fonte: autor).

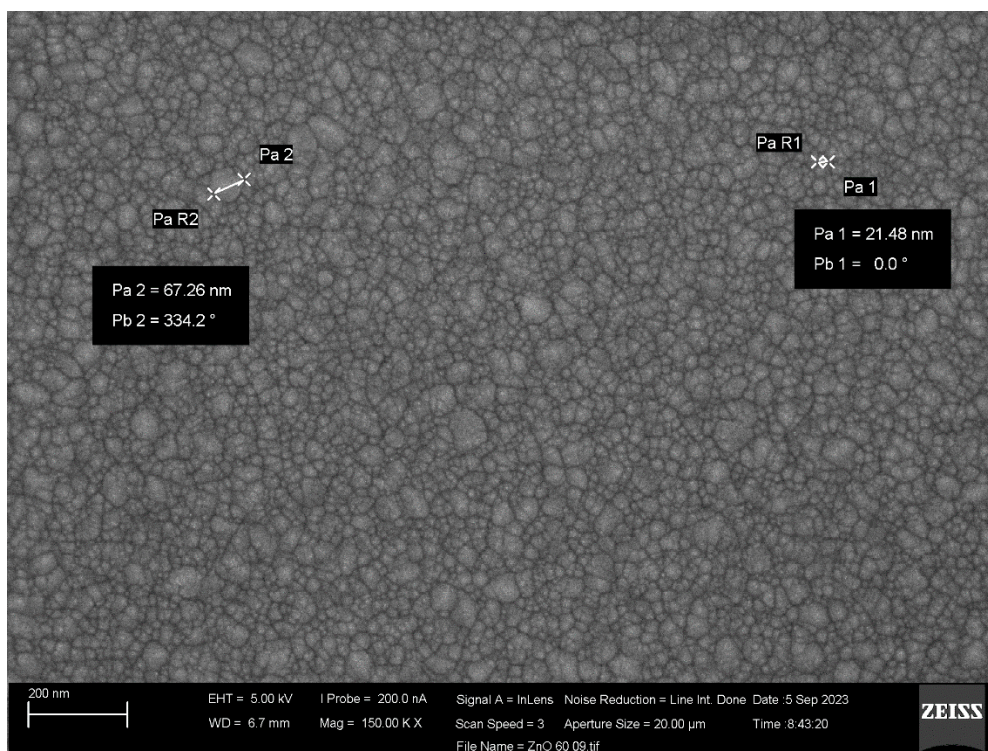


Figura 27: Imagens de MEV ZnO 60 minutos (Fonte: autor)

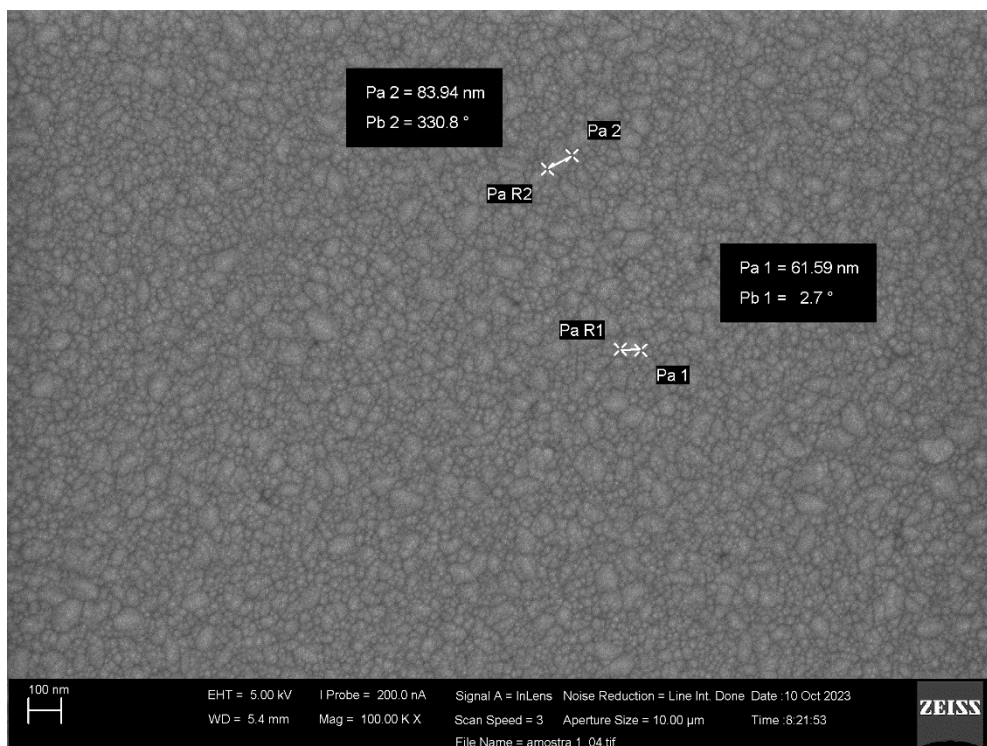


Figura 28: Imagens de MEV ZnO 120 minutos (Fonte: autor)

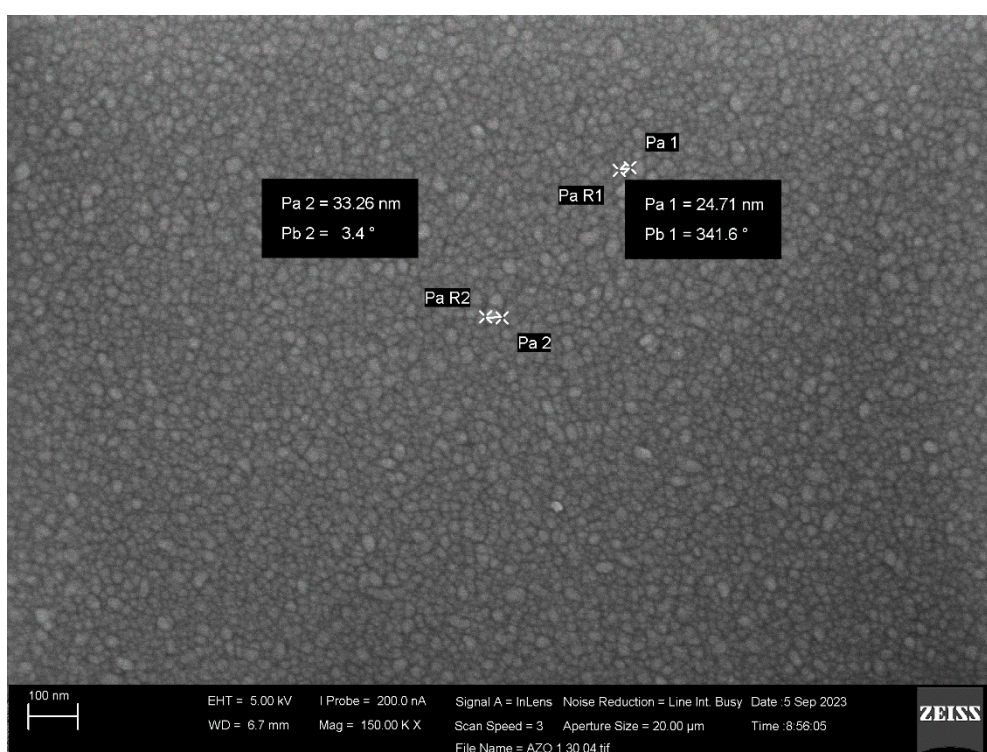


Figura 29: Imagens de MEV AZO1 30 minutos (Fonte: autor)

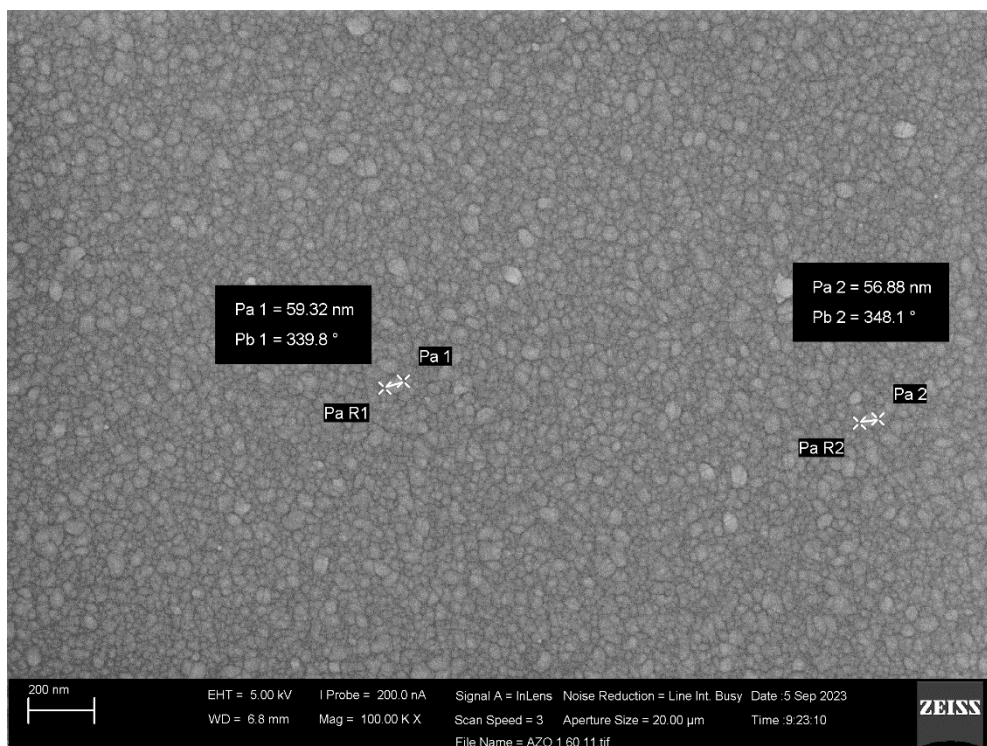


Figura 30: Imagens de MEV AZO1 60 minutos (Fonte: autor)

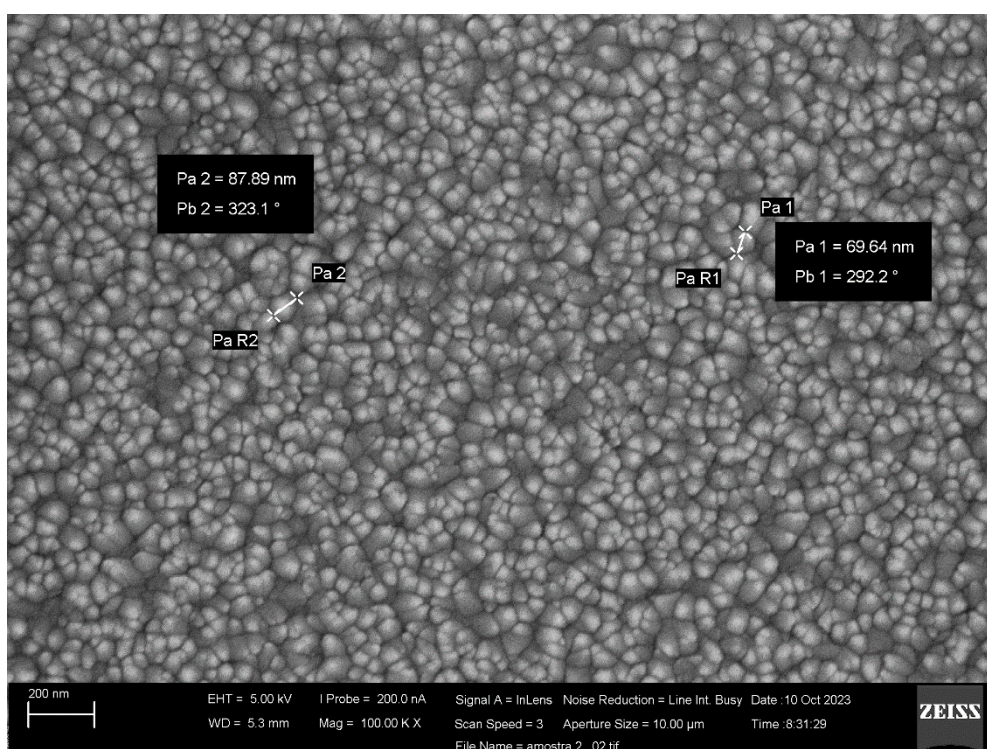


Figura 31: Imagens de MEV AZO1 120 minutos (Fonte: autor)

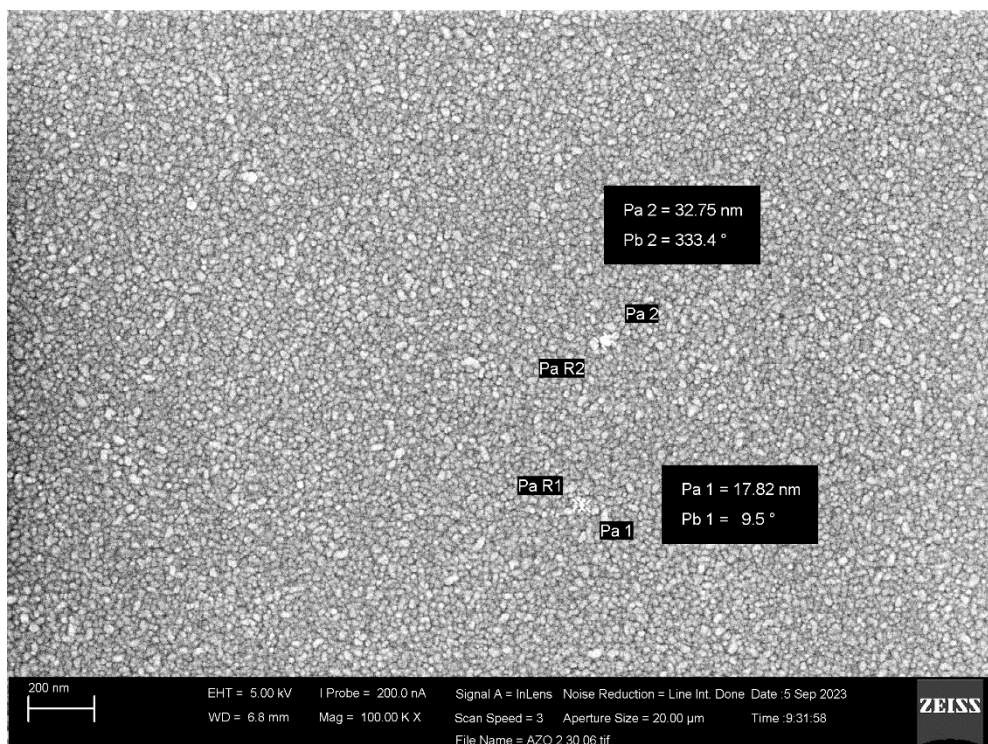


Figura 31: Imagens de MEV AZO2 30 minutos (Fonte: autor)

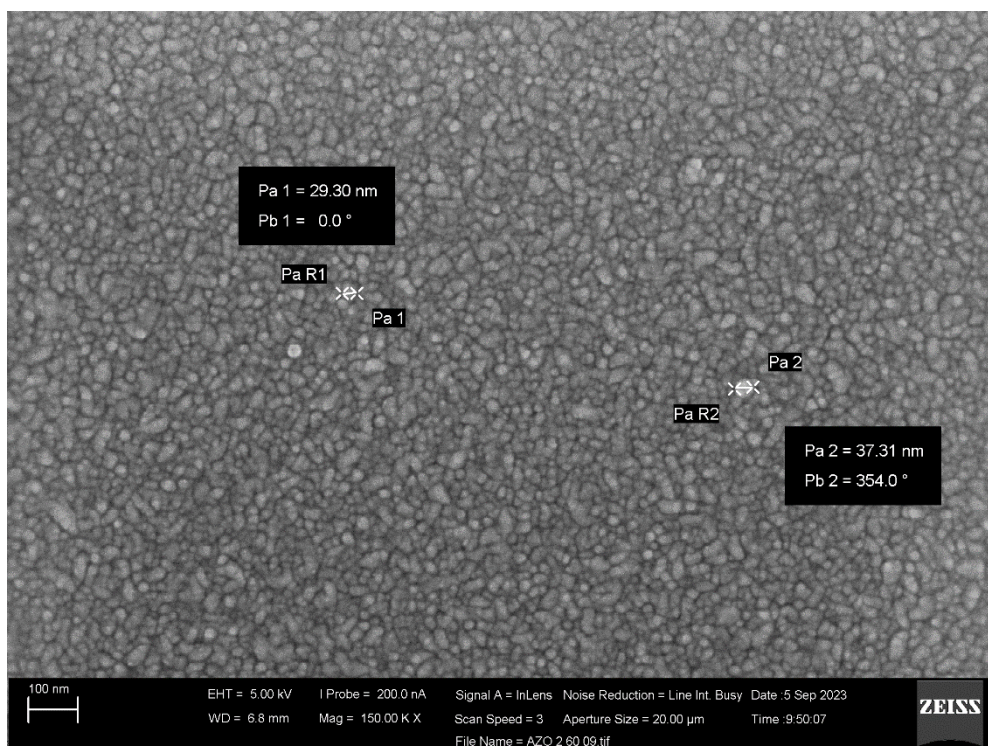


Figura 32: Imagens de MEV AZO2 60 minutos (Fonte: autor)

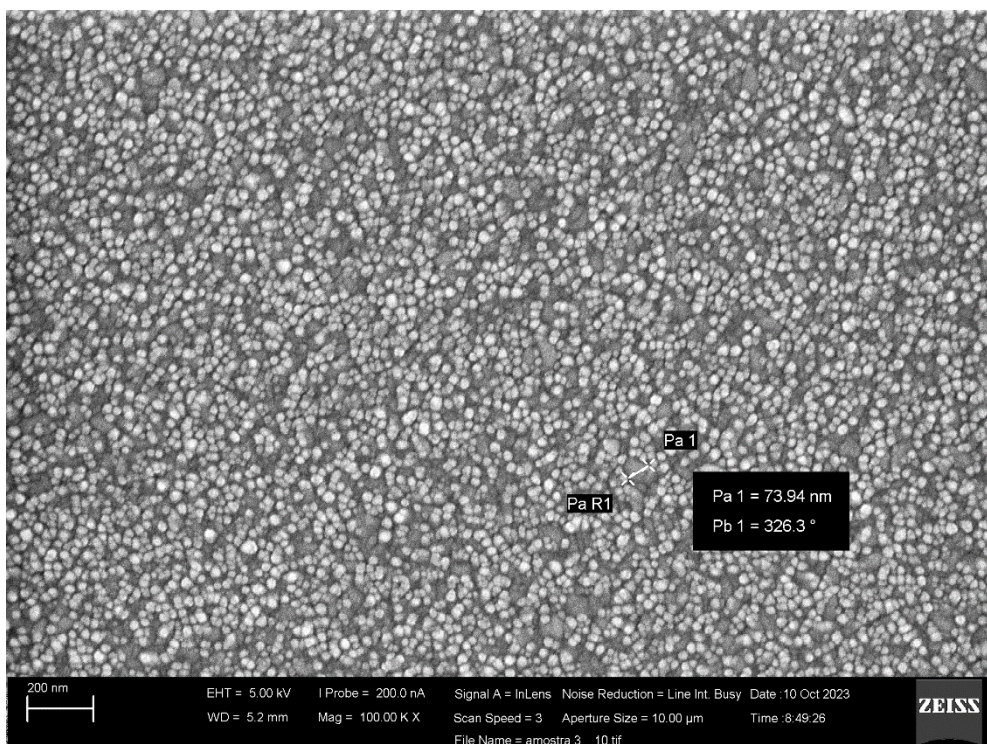


Figura 33: Imagens de MEV AZO2 120 minutos (Fonte: autor)

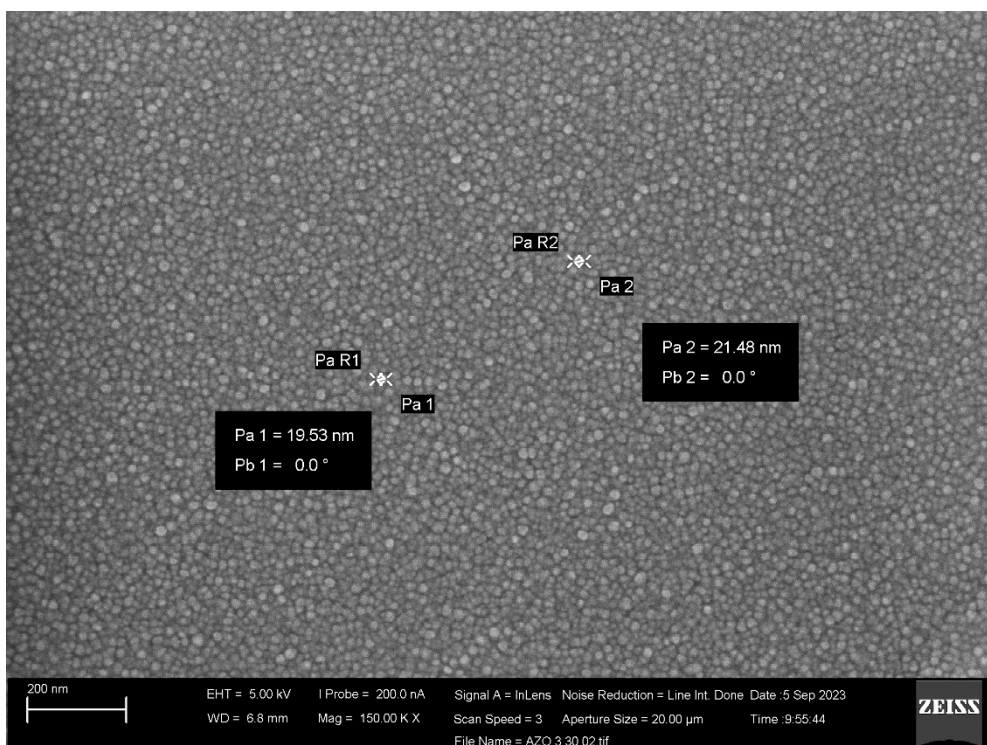


Figura 34: Imagens de MEV AZO3 30 minutos (Fonte: autor)

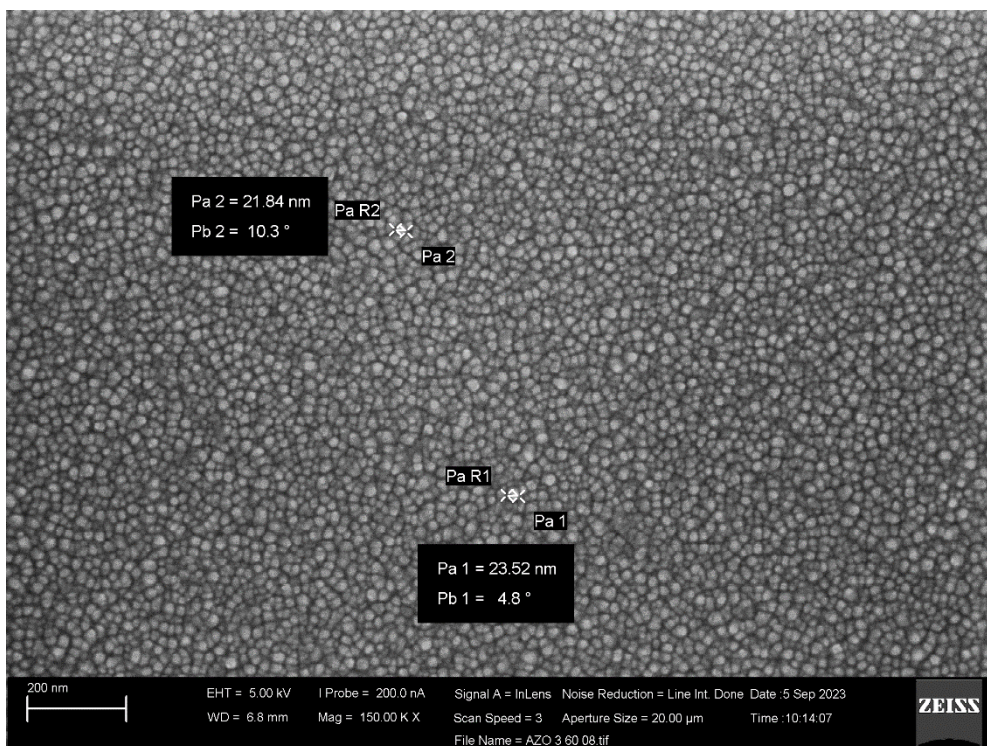


Figura 35: Imagens de MEV AZO3 60 minutos (Fonte: autor)

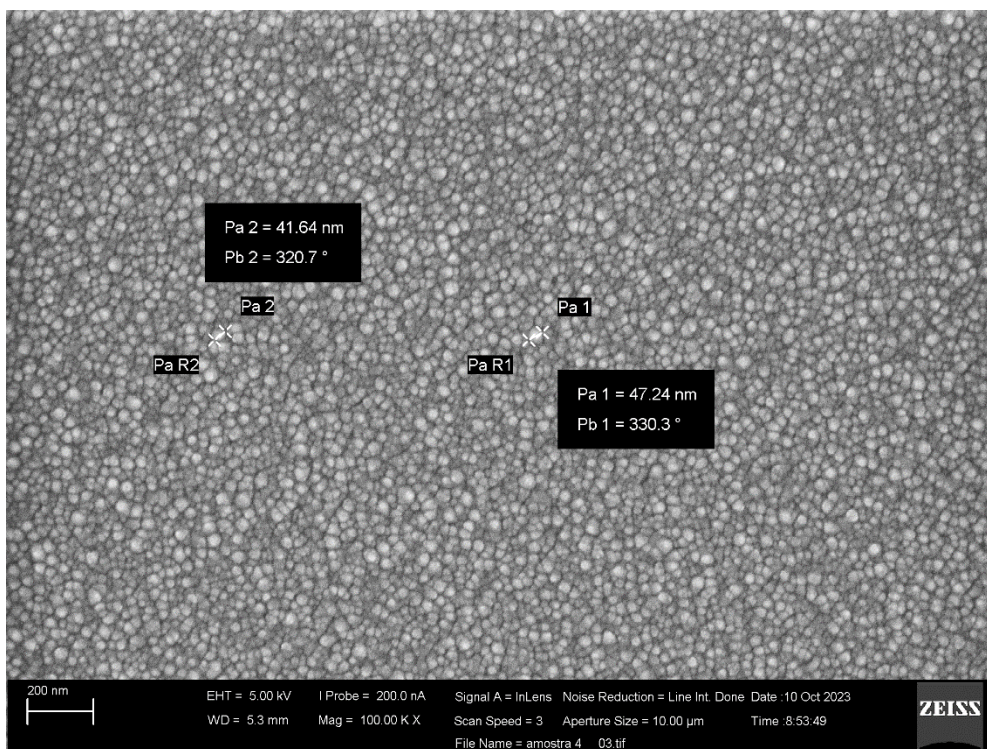


Figura 36: Imagens de MEV AZO3 120 minutos (Fonte: autor)