

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP  
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT  
Departamento de Física

Defesa de mestrado

**Sensor de gás à base de ZnO assistido por  
radiação UV**

**Mayk Rodrigues do Nascimento**  
Discente  
**Prof. Dr. Neri Alves**  
Orientador

PRESIDENTE PRUDENTE

2022

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – UNESP  
Faculdade de Ciências e Tecnologia – FCT  
Departamento de Física

Defesa de mestrado

## **Sensor de gás à base de ZnO assistido por radiação UV**

**Mayk Rodrigues do Nascimento**

Dissertação apresentada como requisito no programa de pós-graduação em Ciências e Tecnologia em Materiais (POSMAT) para obtenção do título de mestrado na Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Faculdade de Ciências e Tecnologia, sob a orientação do Prof. Dr. Neri Alves.

PRESIDENTE PRUDENTE

2022

N244s

Nascimento, Mayk Rodrigues do

Sensor de gás à base de ZnO assistido por radiação UV / Mayk Rodrigues do Nascimento. -- Presidente Prudente, 2022  
77 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista (Unesp),  
Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente  
Orientador: Neri Alves

1. Spray pirólise. 2. Óxido de zinco. 3. PEDOT:PSS. 4. Umidade. 5.  
Sensor. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca da Faculdade de Ciências e Tecnologia, Presidente Prudente. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

**ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE MAYK RODRIGUES DO NASCIMENTO, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS - CÂMPUS DE BAURU.**

Aos 02 dias do mês de setembro do ano de 2022, às 09:00 horas, por meio de Videoconferência, realizou-se a defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de MAYK RODRIGUES DO NASCIMENTO, intitulada **Sensor de gás à base de ZnO assistido por radiação UV**. A Comissão Examinadora foi constituída pelos seguintes membros: Prof. Dr. NERI ALVES (Orientador(a) - Participação Virtual) do(a) Departamento de Física Química e Biologia / UNESP Campus de Presidente Prudente, Prof. Dr. JOSÉ PEDRO MANSUETO SERBENA (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Paraná - UFPR, Profa. Dra. CLARISSA DE ALMEIDA OLIVATI (Participação Virtual) do(a) Departamento de Física / UNESPCampus 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.

  
Prof. Dr. NERI ALVES

## **Agradecimentos**

A todos que me ajudaram de forma direta ou indireta durante esse período de mestrado, fazendo possível a conquista desse título.

A minha Avó Maria, Mãe Célia, Irmã Beatriz e Pai Cidvaldo que mesmo de outra cidade me deram apoio e compartilharam os momentos bons e ruins desse período.

Agradecimento em especial para:

O Prof. Dr. Neri Alves pelos 6 anos de amizade compartilhando experiências profissionais e acadêmicas. Um muito obrigado por todos os conselhos compartilhados e ensinamentos diversos passados, indo da explicação do funcionamento de um diodo a fabricação de cerveja artesanal.

Aos meus amigos do LaDOSr Maíza, Gabriel, Maykel, Luis, Douglas, Diego, Rogério por todas as conversas e ajudas no dia a dia do laboratório.

Aos amigos Prof. Dr. Deuber Lincon da Silva Agostini e Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena por terem aceitado compor a banca de qualificação e contribuírem para o trabalho.

Aos Prof. Dr. José Pedro Mansueto Serbena e Prof. Dra. Clarissa de Almeida Olivati por aceitarem participar da banca de defesa.

Aos meus amigos de república Patrik, Elane, Marcos e Bruno por estarem sempre presentes nos momentos bons, ruins e nos churrascos.

Aos meus amigos de faculdade Kay, Matheusinho, Henry, Aressa, Duda e Bânia por todos os momentos divertidos compartilhados extra faculdade.

Ao Programa de Pós-Graduação de Ciências e Tecnologia de Materiais (POSMAT) pela oportunidade da realização do mestrado.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pelo financiamento através da bolsa de pesquisa referente ao processo 2019/03934-0.

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

## Resumo

A eletrônica impressa apresenta excelente potencial para o desenvolvimento de sensores que possam ser produzidos diretamente em adornos pessoais, cartões, embalagens e outros. Filmes de óxido de zinco (ZnO), obtidos por impressão de soluções de precursores orgânicos ou por impressão de dispersão de nanopartículas, têm sido largamente estudados como sensores de radiação ultravioleta (RUV), gases e vapores. De fato, é grande o interesse para o entendimento de sensores a base de ZnO, e entre eles o sensor de umidade. Por exemplo, seu monitoramento é importante em indústrias de fabricação de peças metálicas para evitar corrosão por parte da umidade muito elevada, ou ainda para ambiente de permanência humana, em que umidade baixa pode causar infecções pulmonares, crises alérgicas, sinusite entre outros. Neste trabalho apresenta o desenvolvimento de fotorresistor e fotodiodo a base de ZnO. Os filmes de ZnO foram produzidos por spray pirólise, sendo essa a camada ativa dos dispositivos. O fotorresistor, utilizou eletrodos paralelos de alumínio e o diodo utilizou alumínio como eletrodo inferior e PEDOT:PSS como eletrodo superior. Ambos os dispositivos foram aplicados como sensor de umidade assistido por RUV. A partir da medida de Ultravioleta-Visível (UV-Vis) para o filme de ZnO, foi obtido uma absorbância máxima em  $\sim 355$  nm, sendo esse o mesmo valor de emissão do *light emission diode* (LED) UV utilizado nas medidas de fotorresposta. No fotorresistor, foi observado que o tempo de relaxação e de decaimento são governados por adsorção e dessorção de espécies de oxigênio. Foi observado que em uma câmara com umidade relativa (UR) de 17% foram obtidos tempo de resposta ( $t_{rep}$ ) e tempo de recuperação ( $t_{rec}$ ) de 11,6 e 21,1 s respectivamente, e ao aumentar a UR para 87% esses tempos passaram para 67,7 e 124,9 s. O fotorresistor ainda apresentou uma alta sensibilidade, chegando em  $6,6 \times 10^3$  quando exposto a alta umidade. O diodo, apresentou uma retificação de apenas 4 vezes para uma câmara seca. Ao aumentar essa umidade, ele apresentou uma retificação de 34 vezes, sendo que o aumento da resistência ocorreu mais significativamente na polarização reversa. Sob a incidência de RUV, o diodo apresentou aumento de condutividade na qual é limitado pela UR. Tanto seu tempo de resposta quanto tempo de recuperação foram maiores que os tempos do fotorresistor, pois mesmo as medidas elétricas mostrando que o PEDOT:PSS não apresenta instabilidade a umidade, ele é um agente que dificulta a adsorção e dessorção de moléculas de gás na superfície do ZnO.

**Palavras-Chave:** ZnO, Ultravioleta, Spray pirólise, Umidade, PEDOT:PSS.

## **Abstract**

The printed electronic shows excellent potential for the development of sensors that can be manufactured in personal adornment, cards and package. Films of zinc oxide (ZnO), obtained by organic precursor solution printed or nanoparticle dispersion, have been widely studied as an ultraviolet radiation (RUV) sensor, gas and vapors. In fact, it is of excellent interest for the understanding of sensors of the base ZnO, among them the humidity sensor. For example, its monitoring is important in metal parts manufacturing industries to prevent corrosion because of the high humidity, or for human permanence environment, in which the low humidity can cause lung infections, allergic crises, sinusitis, among others. In this work shows the development of photoresistor and photodiode based on ZnO. The ZnO films were deposited from the pyrolysis spray technic, this being the active layer of the devices. For the photoresistor, aluminum parallel electrodes were used and the diode used aluminum as an inferior electrode and PEDOT:PSS as a superior electrode. From the measurements of visible-ultraviolet (Uv-Vis) for the ZnO films, a maxima absorption in 355 nm was observed, this being the same emission value of the UV Light emission diode (LED) used in photoresponse measurement. In photoresistors, the relaxation and decay time are controlled by adsorption and desorption of species oxygen. It was observed that in a chamber with a controlled relative humidity of (UR)17%, obtained response time ( $t_{rep}$ ) and recovery time ( $t_{rec}$ ) of 11,6 and 12,1 s respectively and when increasing the UR to 87% these times have reached 67,7 and 124,9 s. The photoresistor showed high sensitivity, reaching  $6,6 \times 10^3$  when exposed to high humidity. The diode showed the rectification only 4 times for a dry chamber. When the humidity is increased, it presents a rectification of 34 times, being that the increase occurred more significantly in reverse polarization. Under RUV, the diode showed an increase in conductivity which is limited by UR. Both the time (response and recovery) were greater than the photoresistor times because even the electrical measurements showed the stability of PEDOT:PSS in enhancing moisture, it is a factor that makes the adsorption and desorption difficult of gas molecules on the surface of ZnO

**Key-Words:** ZnO, Ultraviolet, Spray pyrolysis, Humidity, PEDOT:PSS.

## Lista de Figuras

**Figura 1** – Número de publicações relacionadas com "*printed electronic*".

**Figura 2** – Diagrama dos dispositivos de a) estrutura planar e b) estrutura empilhada.

**Figura 3** – Diagrama ilustrando os estados criados na banda proibida pelos diferentes defeitos.  $V_{zn}$ ,  $V_{zn}^+$ ,  $V_{zn}^{2+}$  são as vacâncias de zinco com carga neutra, simples e dupla respectivamente.  $Zn_i^0$ ,  $Zn_i^+$  é zinco intersticial octaédrico e tetraédrico, enquanto o  $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^{2+}$  são zinco intersticial de carga neutra e dupla.  $V_o$  é referente a vacância de oxigênio neutro enquanto  $V_o^+$ ,  $V_o^{2+}$  representa vacância de oxigênio com carga simples e dupla.  $H_i$  e  $O_i$  são hidrogênio e oxigênio intersticial. Figura adaptada da referência [26].

**Figura 4** – Representação da interação do ZnO com O<sub>2</sub> e b) umidade. Tanto no escuro quanto sob incidência de RUV. Adaptado da referência [32].

**Figura 5** – Curvas característica de Corrente *versus* Tensão na escala semi logarítmica e linear.

**Figura 6** – a) Evaporadora Edwards 306 e b) padrões de eletrodos planares de alumínio obtidos utilizando a máscara de sombra da Ossila.

**Figura 7** – Sistema utilizado para a deposição dos filmes por spray *coating* e spray pirólise.

**Figura 8** – Sistema de fabricação própria utilizando Arduino<sup>®</sup> utilizado para o controle de umidade e acionamento do LED UV. a) imagem real do sistema e b) representação esquemática simplificada do sistema.

**Figura 9** – Representação das amostras fabricadas nesse trabalho sendo a) PEDOT:PSS sobre eletrodo interdigitado; b) fotorresistor tendo o ZnO como camada ativa entre eletrodos paralelos de alumínio e c) diodo Schottky formado com as camadas sobrepostas ficando Vidro/Al/ZnO/PEDOT:PSS

**Figura 10** – Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600.

**Figura 11** – Caracterizador de semicondutores Keithley SCS 4200.

**Figura 12** – Espectroscopia de UV-Vis. Absorbância dos filmes de ZnO depositados pela técnica de spray pirólise com diferentes parâmetros; a) 350 °C para amostras A1, A2 e A3; b) 400 °C para amostras A4, A5 e A6; c) 450 °C para amostras de A7, A8 e A9 e d) Absorbância normalizada em 355 nm para todas as amostras.

**Figura 13** – Espessura × deslocamento para o filme de ZnO depositado pela técnica de spray pirólise a 400 °C.

**Figura 14** – Imagens da superfície do ZnO (amostra A6), com ampliação de a) 100 vezes e b) 70000 vezes.

**Figura 15** – Imagens de microscopia de interferência diferencial da superfície do PEDOT:PSS exposto a diferentes ambientes sendo a) e b) uma ampliação de 20x e 40x respectivamente para ambiente seco e c) e d) para uma ampliação de 20x e 40x respectivamente, mas agora para um ambiente úmido.

**Figura 16** – Curva de I versus V de 5 V a -5 V para o fotorresistor (Vidro/Al/ZnO). O filme de ZnO de 30 camadas e preparado a 400 °C. A Curva preta é a medida feita antes da exposição a RUV e a vermelha para depois da RUV.

**Figura 17** – Medida de Corrente × Tempo da amostra A6. Curva obtida ao longo do tempo mediante a aplicação de pulsos de RUV proveniente de um LED com comprimento de onda de 355 nm. Faixas roxas-representa o período em que o LED UV permanece aceso.

**Figura 18** – Ajuste para a medida de Corrente × Tempo separadamente, sendo a) pulsos de subida ( $I_{RUV}$ ) e b) decaimento (Escuro.).

**Figura 19** – Curvas de Corrente × Tempo para o fotorresistor (amostra A6) para diferentes valores de umidades sob RUV e no decaimento feitas sequencialmente. Faixa roxa semitransparentes representa o-período em que o LED UV permanece aceso.

**Figura 20** – Representação do movimento de carga na superfície do ZnO para diferentes situações, sendo a) um ambiente seco, b) ambiente úmido, c) ambiente seco com a incidência da RUV e d) ambiente úmido com a incidência da RUV. Adaptada da referência [46].

**Figura 21** – Gráfico dos máximos de Corrente × Umidade para subidada (curva vermelha) e decaimento (curva verde).

**Figura 22** – Sensibilidade × umidade para o fotorresistor. No inset da figura é mostrado é mostrado o gráfico de sensibilidade na escala semi logarítmica com o ajuste em vermelho evidenciando uma linearidade na medida.

**Figura 23** – Curvas normalizada da corrente × tempo para as medidas feitas em diferentes umidades. No gráfico ainda é mostrado os valores para os tempos de resposta e recuperação para os extremos de umidade.

**Figura 24** – Corrente *versus* tensão do PEDOT:PSS sobre eletrodo interdigitado de ouro em diferentes UR.

**Figura 25** – Resistência do PEDOT:PSS para diferentes UR.

**Figura 26** – Medida de Corrente × Tensão para o diodo de Al/ZnO/PEDOT:PSS para diferentes umidades sem a incidência de RUV

**Figura 27** – Gráfico de Corrente *versus* Umidade para o diodo, sendo os pontos vermelho para a polarização direta (1V) e os pontos preto para a polarização reversa (1V).

**Figura 28** – - Razão de Retificação × Umidade em uma tensão de 1 V para o Diodo Al/ZnO/PEDOT:PSS.

**Figura 29** – Corrente × tempo para o diodo em polarização reversa (-1V) sob RUV (faixa roxa) durante 180 s, seguido de medida no escuro por outros 180s.

**Figura 30** – Corrente × tempo para o diodo em polarização reversa com UR de 20% a 80%.

**Figura 31** – Corrente normalizada  $\times$  tempo em função da umidade para o diodo em polarização reversa.

**Figura 32** – Corrente  $\times$  tempo para o diodo em polarização direta em diferentes teores de umidade. A faixa roxa mostra o período sob incidência de RUV.

**Figura 33** – Corrente  $\times$  tensão para o diodo após a) incidência RUV e variação da umidade. b) curvas trazidas da Figura 23 para serem comparadas lado a lado.

**Figura 34** – log da corrente  $\times$  log da tensão para as curvas de diodo em função da umidade. Retas em vermelho são os ajustes para obter as inclinações e consequentemente os mecanismos de transporte.

**Figura 35** – Resistência em série  $\times$  UR para o diodo em uma tensão de 0,5 V.

**Figura 36** – Resistência em paralelo  $\times$  UR para o diodo em uma tensão de 0,5 V.

**Figura 37** – Fator m em função da umidade para polarização direta, com tensão de 0.5V, após RUV.

**Figura 38** – Potência do Led normalizada  $\times$  Comprimento de onda.

## **Lista de tabelas**

**Tabela 1** – Parâmetros utilizados para a preparação das amostras.

**Tabela 2** – Tempos de relaxação calculados para a amostra A6.

### **Lista de abreviações**

**UR** - Umidade relativa

**ZnO** - Óxido de Zinco

**LED** - *Light Emission Diode*

**RUV** - Radiação ultravioleta

**UV** – Ultravioleta

**SMO** – Semicondutor de oxido metálico

**CUC** – Câmara com Umidade Controlada

**UV-Vis** – Ultravioleta-Visível

**MEV** – Microscopia eletrônica de varredura

### **Lista de símbolos**

**t<sub>res</sub>** - Tempo de resposta

**t<sub>rec</sub>** - Tempo de recuperação

**I<sub>RUV</sub>** - Corrente Sob incidência de radiação ultravioleta

**I<sub>E</sub>** - Corrente no escuro/sem radiação

**τ** – Tempo de relaxação referente a subida

**τ'** - Tempo de relaxação referente ao decaimento

**S** - Sensibilidade

**R<sub>s</sub>** – Resistência em série

**R<sub>p</sub>** – Resistência em paralelo

**RR** – Razão de Retificação

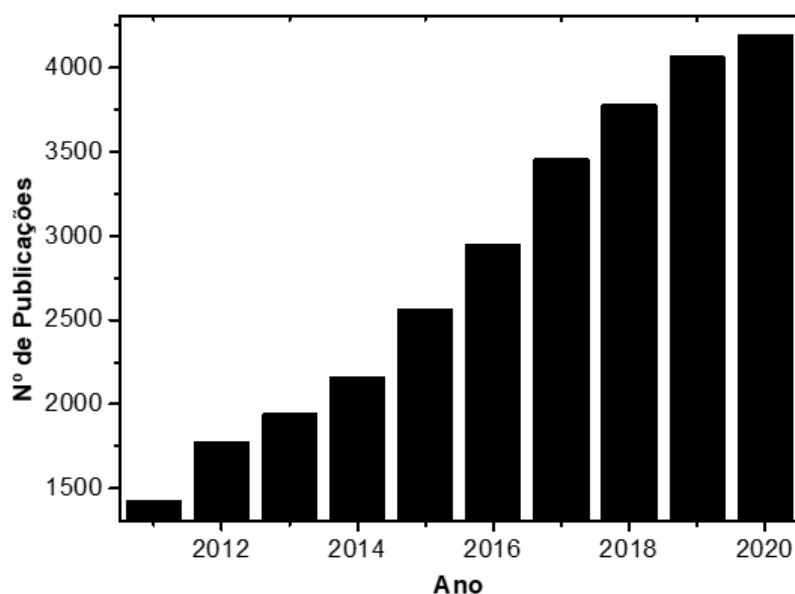
## Sumário

<b>1. Introdução.....</b>	<b>9</b>
1.1 Motivação.....	9
1.2 Objetivos .....	14
<b>2. Aspectos Teóricos .....</b>	<b>15</b>
2.1 Óxido de Zinco.....	15
2.2 Diodo.....	19
2.3 Sensor de umidade .....	21
<b>3. Materiais e métodos .....</b>	<b>23</b>
3.1 Materiais.....	23
3.2 Métodos.....	24
3.2.1 Preparação dos Substratos .....	24
3.2.2 Evaporação do Alumínio.....	25
3.2.3 Sistema de Deposição por Spray .....	26
3.2.4 Deposição por Spray .....	27
3.2.5 Sistema da Câmara de Umidade Controlada .....	29
3.3 Descrição dos dispositivos utilizados.....	30
3.4 Caracterizações.....	31
<b>4. Resultados e discussão .....</b>	<b>33</b>
4.1 Caracterização UV -Vis .....	33
4.1 Caracterização Morfológica dos filmes.....	35
4.2 Caracterização elétrica .....	37
4.2.1 Fotorresistor em câmara ambiente .....	37
4.2.2 Fotorresistor em Câmara com Umidade Controlada .....	42
4.2.3 Corrente elétrica do Diodo em função da umidade e da radiação UV .....	48
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>61</b>
<b>6. Referência .....</b>	<b>63</b>
<b>Apêndice I – Programação utilizada na impressora 3d.....</b>	<b>67</b>
<b>Apêndice II – Programação na câmara de umidade.....</b>	<b>69</b>
<b>Apêndice III – LED UV.....</b>	<b>72</b>

## 1. Introdução

### 1.1 Motivação

O desenvolvimento da eletrônica orgânica, nas últimas décadas, impulsionou a chamada eletrônica impressa, a qual não faz uso somente de material orgânico, mas também de óxidos metálicos na forma de nanopartículas em dispersão ou obtidos a partir de precursores orgânicos. Para mostrar como a eletrônica impressa vem crescendo, na Figura 1 é apresentado um gráfico do número de publicações por ano, referente a uma busca sem filtros, utilizando o termo “*printed electronics*” na barra de pesquisa da *web of Science*.

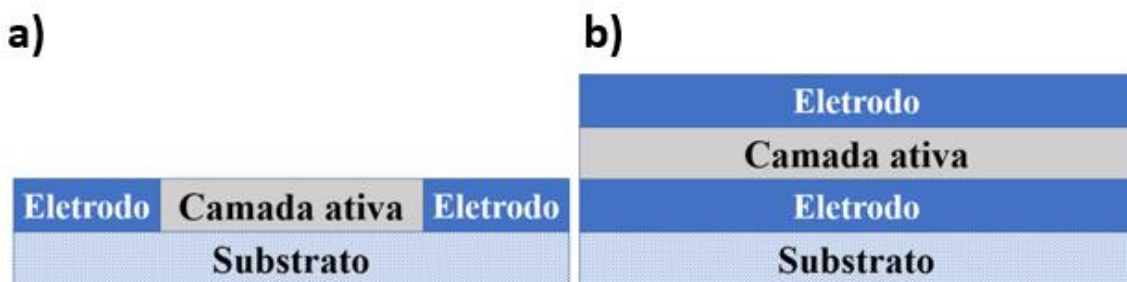


**Figura 1** - Número de publicações relacionadas com "*printed electronic*".

O gráfico acima mostra que o interesse dos pesquisadores pela eletrônica impressa cresce ano após ano. Em 2011 foram publicados um pouco mais de 1400 artigos nessa área, e em 2019 foi ultrapassado o número de 4000 trabalhos. Tal fato acontece devido aos nichos específicos de alto interesse tecnológico e científico. Por exemplo, é muito atrativo o potencial de impressão de sensores em etiquetas [1], embalagens [2], roupas e mesmo adornos pessoais [3, 4]. Contudo, para desenvolver dispositivos totalmente

impressos é necessário que os materiais isolantes, condutores e semicondutores possam ser depositados por alguma técnica de impressão. E para isso é necessário que possam ser preparados numa forma de “tinta”, solução ou dispersão.

A fabricação de dispositivos impressos podem ser feitas depositando os materiais no mesmo plano ou empilhando as camadas umas sobre as outras. Vale ressaltar que a função do dispositivo, e conseqüentemente o seu nome (resistor, capacitor, transistor etc.), é determinada pelas propriedades de cada camada de material que irá compô-lo, pela a arquitetura das mesmas e pelas interfaces. Também, enfatiza-se que as propriedades do dispositivo dependerão criticamente da maneira que os materiais serão depositados. Na Figura 2 mostra-se a representação de um dispositivo planar (Figura 2a) e de um dispositivo vertical com suas camadas empilhadas (Figura 2b).



**Figura 2** – Diagrama dos dispositivos de a) estrutura planar e b) estrutura empilhada.

A escolha da arquitetura e dos materiais a serem utilizados devem ser feitas tendo em vista a aplicação a que se destina o dispositivo. Por exemplo, se a intenção é fabricar um fotodetector ou um sensor de gás, a configuração ilustrada na Figura 2a é adequada. Caso seja escolhida a configuração ilustrada na Figura 2b para estas aplicações, um dos eletrodos deve ser transparente ou permeável ao gás. Isto porque no primeiro caso a camada ativa está exposta diretamente à luz e ao ambiente, enquanto no segundo pode haver uma proteção (encapsulamento) promovido pelas camadas metálicas.

A arquitetura planar pode ser mais interessante especialmente quando se tem dificuldade para formar uma camada ativa intermediária, contínua e sem falhas entre os

eletrodos, o que causaria curto-circuito. Mas em contrapartida, quando se usa a geometria planar, é difícil depositar eletrodos formando um canal muito estreito, de comprimento comparável à espessura da amostra, pois é necessário o uso de processos sofisticados, como fotolitografia ou máscara de sombra. No entanto, na arquitetura vertical a distância entre os eletrodos, é dada pela própria espessura da camada ativa, podendo ter largura na ordem de nanômetros. Deve-se ressaltar ainda que o desempenho de cada uma destas arquiteturas dependerá também das características dos materiais, os quais podem não ser isotrópicos.

Deseja-se que os dispositivos, sejam eles resistor, fotorresistor, diodo, ou transistor, apresentem boa estabilidade elétrica quando exposto ao ambiente. Ou seja, que mantenham a estabilidade mesmo quando está sujeito a diferentes teores de umidade, diferente de intensidade de radiação e temperaturas ou de outras variáveis do ambiente. Por exemplo, quando se faz medidas elétricas é possível obter resultados que tenham a indesejável influência da UR (umidade relativa) e seria importante buscar formas de reduzir esta influência. Porém, ressalta que se uma curva característica de um dispositivo sofre a influência da umidade, ela pode ser utilizada para mensurar a variação da própria umidade naquele ambiente. Portanto, tem-se, que alternativamente é possível a aplicação deste dispositivo como um sensor de umidade. Desta forma pode-se referir ao sensor como sendo um dispositivo com seu comportamento ideal modificado por um analito.

Quando se interessa por um sensor de gás ou umidade, um dos dispositivos interessantes é um diodo de barreira Schottky. Para ser aplicado como sensor de gás o diodo Schottky deve ser fabricado numa arquitetura convencional, onde as suas camadas são empilhadas conforme foi mostrado na Figura 2b. Neste caso é necessário que o eletrodo superior seja permeável aos gases e vapores. Assim, as moléculas dos diferentes

componentes presentes na atmosfera podem ser adsorvidas na superfície e se difundir até a camada semicondutora.

A partir do exposto acima, constata-se que para desenvolver um sensor é necessário o estudo dos materiais, das interfaces e da interação do dispositivo com o ambiente e, evidentemente, analisando a influência da grandeza de interesse sobre ele. Enfatiza-se que este estudo deve ter como ponto de partida um material ativo, sendo essa a camada do dispositivo que irá interagir com as moléculas presentes no ambiente. No caso de dispositivos fotossensíveis e diodos, o material ativo é geralmente um semicondutor.

Dentro do espectro da eletrônica impressa um dos materiais semicondutores que mais se destaca é o óxido de zinco (ZnO), semicondutor tipo-n com uma banda proibida com energia de  $\sim 3,4$  eV, sensível à radiação ultravioleta (RUV), que pode ser obtido através de um *Light Emitting Diode* (LED). Assim, no presente trabalho apresenta-se o estudo de dispositivos a base de ZnO para sua aplicação como sensor de umidade ativado pela radiação. Ressalta-se que para a aplicação em sensor é muito atrativa a produção de filmes de ZnO por spray pirólise, uma técnica de deposição compatível com a eletrônica impressa e compatível com a fabricação em larga escala [5].

O estudo apresentado, está dividido em três partes. A primeira refere-se à fabricação e caracterização de um sensor fotorresistivo preparado em arquitetura planar, na qual foi verificado se os parâmetros utilizados na deposição do ZnO, modifica a interação dele com a RUV. Com isso, analisaram-se as melhores condições de preparação de filmes para ser usado como camada sensível a RUV. A segunda parte trata-se da aplicação deste dispositivo (fotorresistor) como sensor de umidade. A terceira parte trata-se da fabricação de um diodo Schottky à base de ZnO com os mesmos parâmetros de deposição do ZnO do fotorresistor, no qual utiliza-se o poli(3,4-etilenodioxitiofeno) –

poli(estirenosulfonato) (PEDOT:PSS) como eletrodo superior e, sua caracterização em função da UR e combinada com a incidência de RUV. O PEDOT:PSS é um polímero condutor orgânico com função trabalho de  $\sim 5,0$  eV [6], em que é formada uma barreira Schottky com o ZnO e é permeável aos gases e vapores presentes do ambiente. Além disso, o PEDOT:PSS depositado por spray apresenta alta transmitância na região do ultravioleta [7]

## 1.2 Objetivos

Este estudo tem como objetivo geral “desenvolver um sensor de umidade ativado por radiação UV usando o ZnO depositado por spray pirólise como material ativo”.

São objetivos específicos deste projeto:

- Encontrar os melhores parâmetros (fluxo, temperatura e número de camadas) para a deposição dos filmes de ZnO por spray pirólise;
- Preparar sensores resistivos a base de ZnO depositado por spray pirólise e caracterizá-los em função da incidência da RUV em condições ambientes;
- Preparar diodos Schottky a base de ZnO depositado por spray pirólise, com eletrodos de PEDOT:PSS e caracterizá-los em condições ambiente;
- Caracterizar os diodos Schottky a base de ZnO depositado por spray pirólise, com eletrodos de PEDOT:PSS em função da UR visando sua aplicação como sensor;
- Caracterizar os diodos Schottky a base de ZnO depositado por spray pirólise, com eletrodos de PEDOT:PSS em função da UR juntamente com a incidência de RUV, visando sua aplicação como sensor.

## 2. Aspectos Teóricos

### 2.1 Óxido de Zinco

O ZnO faz parte da família dos óxidos metálicos semicondutores e tem sido estudado desde 1935 [8]. É um material barato, não tóxico, de fácil síntese e que pode ser usado em várias aplicações, como por exemplo em dispositivos fotoeletrônicos, células solares, sensores de pressão e diodos [9, 10]. Devido a sua larga banda proibida de energia de ~3,4 eV, é adequado para as aplicações na região do Ultravioleta (UV). Também, é largamente usado como sensor de gás e umidade devido às suas propriedades relacionadas à adsorção<sup>1</sup> e dessorção<sup>2</sup> [11 - 13].

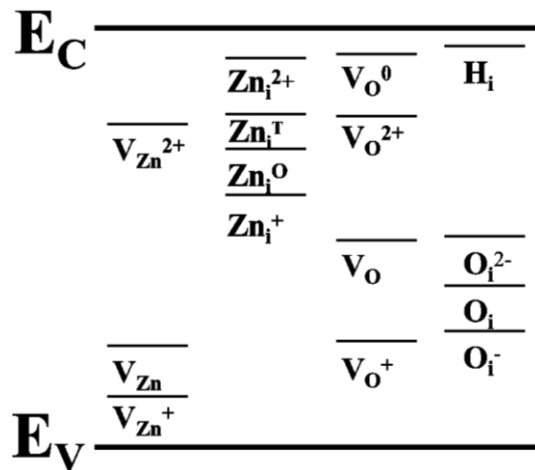
Há uma grande variedade de dispositivos à base de ZnO usando diferentes nanoestruturas tais como nanobastão [14]; nanofolha [15]; nanofio [16]; nanopartícula [17] e filmes finos [18]. Para cada uma destas nanoestruturas há uma dependência das características morfológicas com os métodos de preparo. Por exemplo, Krunk et al, realizou um estudo mostrando que ao depositar uma solução de ZnO com concentração de 0,05 mol/l a 560 °C se tem nanobastões com diâmetro entre 100 e 300 nm e 1500 nm de comprimento. Para a mesma técnica, ele relatou que ao dobrar a concentração e diminuir a temperatura para 500 °C, a variação do nanobastão diminui, ficando entre 200 e 300 nm, mas em contrapartida, o seu comprimento também diminui, ficando em 800 nm [19], mostrando que as características morfológicas dependem criticamente das condições de preparo. O formato de filme fino pode ser obtido utilizando a técnica de spray pirólise, que se trata de uma de técnica de impressão de baixo custo e compatível com a produção em larga escala.

---

<sup>1</sup> Processo químico ou físico que ocorre na superfície.

<sup>2</sup> Processo de retirada de elementos adsorvidos ou absorvidos.

O ZnO é um semiconductor que se apresenta naturalmente dopado no tipo n. Entre as possíveis causas para esta dopagem estão, principalmente vacâncias de oxigênio existente em sua estrutura cristalina. Na Figura 3 mostra-se a distribuição de defeitos na banda proibida de energia do ZnO onde, além das vacâncias de oxigênio, existem zinco intersticial, hidrogênio intersticial e outros defeitos [20 – 24]. As vacâncias de oxigênio, constituem defeitos pontuais na estrutura cristalina que atuam como doadores de carga [25], fornecendo elétrons livres na banda de condução. Portanto, o desempenho de dispositivos à base de ZnO dependem do controle da densidade de defeitos, os quais são fortemente relacionados à técnica de deposição, ao tratamento térmico [26] e consequentemente à morfologia.



**Figura 3** - Diagrama ilustrando os estados criados na banda proibida pelos diferentes defeitos.  $V_{zn}$ ,  $V_{zn}^+$ ,  $V_{zn}^{2+}$  são as vacâncias de zinco com carga neutra, simples e dupla respectivamente.  $Zn_i^0$ ,  $Zn_i^1$  é zinco intersticial octaédrico e tetraédrico, enquanto o  $Zn_i^+$ ,  $Zn_i^{2+}$  são zinco intersticial de carga neutra e dupla.  $V_o$  é referente a vacância de oxigênio neutro enquanto  $V_o^+$ ,  $V_o^{2+}$  representa vacância de oxigênio com carga simples e dupla.  $H_i$  e  $O_i$  são hidrogênio e oxigênio intersticial. Figura adaptada da referência [27].

As vacâncias de oxigênio do tipo  $V_o^0$  e  $V_o^{2+}$  na rede cristalina são consideradas as principais responsáveis pela alta concentração de elétrons, os portadores tipo n, existente no ZnO, preparado por spray pirólise, como mostra a seguinte equação.



Onde  $O_0$  é o oxigênio neutro.

A equação citada acima, refere-se à formação do filme de ZnO, durante o processo de deposição. Uma vez com o filme preparado, a passivação destes defeitos pode ser promovida pelo tratamento térmico em atmosfera rica em oxigênio ( $O_2$ ) produzindo a reação inversa, de incorporação de oxigênio neutro, dada por,



que reduz drasticamente o número de portadores livres [28], pois diminui o número de doadores com energia próxima da banda de condução.

O fenômeno de adsorção de  $O_2$  molecular no ZnO, bem como de outros gases e vapores, podem ocorrer quando o filme é exposto à atmosfera. O ZnO dopado perde um elétron livre ao adsorver uma molécula de  $O_2$ , então ele “perde defeitos”, e assim fica mais estável e menos condutivo. As espécies de  $O_2$  adsorvidas geram cargas negativas conforme a equação.



ou



No entanto, quando o filme é exposto à RUV, pares de elétrons-buracos são gerados, e assim, os buracos ( $h^+$ ) recombinaem com os elétrons ( $e^-$ ) do  $O_2$  adsorvidos liberando as moléculas de volta para o ar, conforme a equação,



ou

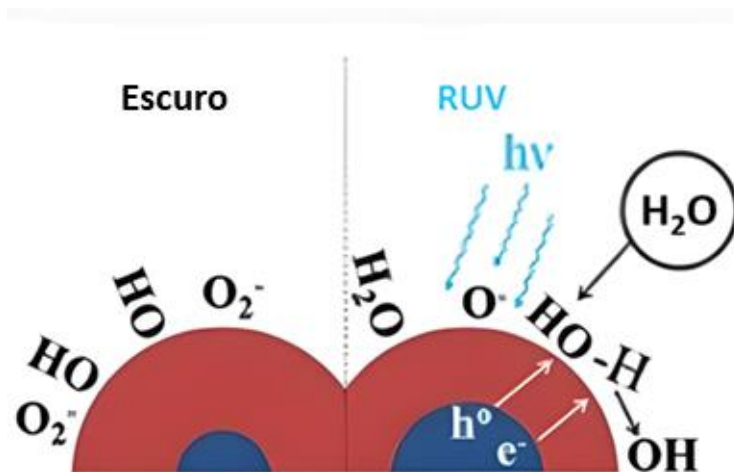


e, nesse processo tem-se o saldo de um elétron livre na banda de condução, aumentando o nível de defeito, e conseqüentemente terá um aumento em sua condutividade [20, 29 - 31].

Quando o ZnO é exposto a uma atmosfera com espécies de oxigênio, e submetido à RUV, ocorre a fotogeração, que contribui para o aumento de forma rápida da condutividade. No entanto, ao mesmo tempo ocorre também a recombinação dos portadores fotogerados, causando assim a diminuição da condutividade. Esse processo gera uma competição entre adsorção e dessorção de oxigênio na qual a velocidade com que a condutividade varia, irá depender da concentração dessas espécies de oxigênio. [32].

Dispositivos que tem o ZnO como camada ativa, podem apresentar variações nos seus parâmetros característicos quando exposto à atmosfera e/ou a radiação UV, devido as interações supracitadas. Essa característica é indesejável quando se visa a estabilidade do dispositivo em relação a variação do ambiente, mas em contrapartida, há a possibilidade de explorá-lo como sensor de radiação, gás e umidade.

Na Figura 4 mostra-se a interação de moléculas de água com o ZnO. Quando ele é exposto a vapor de água, ocorre a fisissorção dessas moléculas em sua superfície, que contribui para diminuição da resistividade. Na incidência de RUV, as moléculas de água fisissorvidas causam uma ionização nas moléculas vizinhas formando hidroxilas e hidrônios. Dessa maneira, a interação ocorre tanto com os buracos quanto com os elétrons que foram fotogerados pela RUV. Por conta do O<sub>2</sub> e da H<sub>2</sub>O partilhar do mesmo mecanismo de interação, isso dificulta na diferenciação da contribuição de cada molécula para a resistência [33].



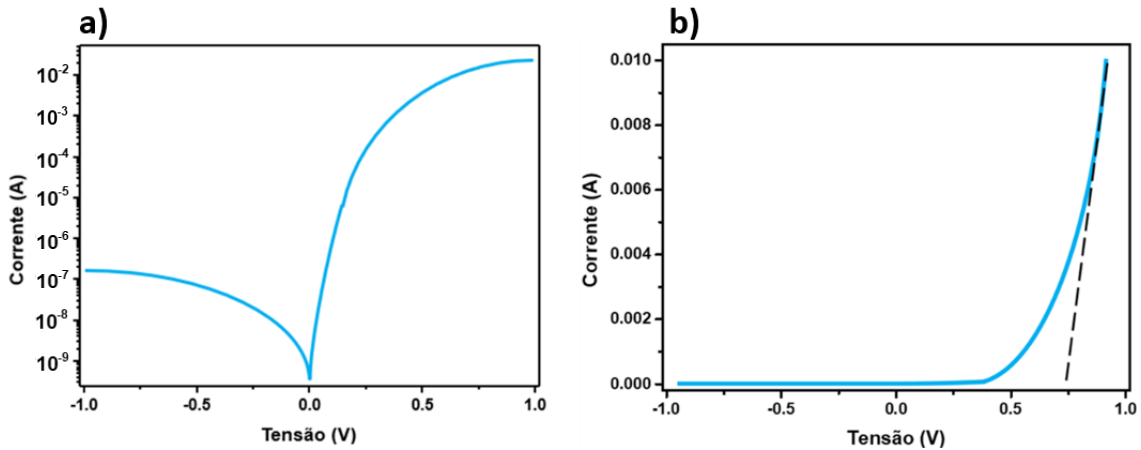
**Figura 4** – Representação da interação do ZnO com O<sub>2</sub> e b) umidade. Tanto no escuro quanto sob incidência de RUV. Adaptado da referência [33].

## 2.2 Diodo

O diodo é um dispositivo eletrônico de dois eletrodos, os quais são separados por um material semicondutor. Existem vários tipos de diodos, tais como: diodo Zener, diodo túnel, diodo Schottky entre outros [34]. Cada um deles tendo suas características, tanto de fabricação quanto de aplicação.

No caso de um diodo Schottky, a sua fabricação é feita a partir de um semicondutor (tipo n ou tipo p) que é depositado entre dois condutores, seja no mesmo plano ou empilhando os materiais uns sobre os outros. Para que esse dispositivo funcione corretamente, esse material semicondutor tem que formar contato ôhmico com um condutor e contato Schottky com o outro condutor. Em outras palavras, a afinidade eletrônica do semicondutor tem que ser próxima da função trabalho de um eletrodo ao mesmo tempo em que deve apresentar uma diferença da função trabalho do outro eletrodo.

Na Figura 5 mostra-se uma curva característica<sup>3</sup> da Corrente × Tensão para o diodo Schottky do tipo n. Na Figura 5.a mostra-se a curva em escala semi logarítmica, e na Figura 5b mostra-se a curva em escala linear. Para esse tipo de dispositivo, a polarização reversa é a região negativa, e nesse quadrante a corrente é tão baixa que pode ser negligenciável.



**Figura 5** – Curvas característica de Corrente × Tensão na escala semi logarítmica e linear.

O parâmetro que é utilizado para calcular se realmente essa corrente é baixa o suficiente para ser negligenciável, é a razão retificação (RR). A RR é calculada a partir da divisão entre a corrente da polarização direta e reversa conforme a Equação 7:

$$RR = \frac{I_{direta}}{I_{Reversa}} \quad (7)$$

Caso fosse possível fabricar um diodo ideal, ele seria um dispositivo na qual não se têm resistências extrínsecas. Porém, ao derivar a curva de corrente do diodo real em função da tensão, é obtido um platô em cada quadrante. Na parte positiva é tirado o valor da resistência em série ( $R_s$ ), sendo esse dado proveniente do volume do semiconductor [35]. Já para o quadrante negativo, é possível extrair a resistência em paralelo ( $R_p$ ) do

<sup>3</sup> Trata-se de uma curva típica, a qual foi obtida com um diodo Schottky de ZnO, com contatos de Al e PEDOT:PSS como descrito em materiais e métodos.

dispositivo, sendo essa proveniente da contribuição de processos não ideais no semicondutor.

### **2.3 Sensor de umidade**

Os sensores mais simples são os compostos por um par de eletrodos separados por uma camada sensitiva/ativa que, geralmente, é um semicondutor. Comumente os sensores de umidade utilizam semicondutores de óxidos metálico (SMOs), tais como  $\text{SnO}_2$  [36],  $\text{TiO}_2$  [37],  $\text{ZnO}$  [38, 39]. Nos SMOs, muitas das vezes é necessária uma energia de ativação para ocorrer a ionização de espécies de oxigênio em sua superfície, e assim possibilitar uma interação efetiva das moléculas presente no ambiente com a camada ativa. Muitos estudos reportam a utilização de energia térmica para essa ativação [40, 41].

O  $\text{ZnO}$  é um bom candidato para ser empregado como camada ativa em sensores de umidade. Uma vantagem importante do  $\text{ZnO}$  é que devido a sua banda proibida de  $\sim 3,4$  eV é possível utilizar a RUV para ser a fonte de energia necessária para ionizar espécies de oxigênio em sua superfície [42, 43], ou seja, é possível usar RUV para fornecer energia de ativação ao invés de energia térmica.

Os gases e/ou vapores ao adsorver na sua superfície, podem agir de maneira distintas, pois depende das propriedades da camada sensitiva e das moléculas de análise. Tomando um semicondutor tipo n, quando se tem um analito que diminui a resistência do dispositivo, chamamos esse analito de agente redutor. Quando ocorre o contrário (aumenta a resistência) chamamos de agente oxidante [44].

Em sensores de umidade à base de SMO que operam em baixa temperatura (menor que  $100$  °C), moléculas de água ao adsorver na superfície metálica, contribui para a diminuição da resistência [9]. Uma maneira usual para a caracterização desse tipo de sensor, é mensurar a variação de um dos parâmetros que é modificado quando exposto a

diferentes níveis de UR. Para dispositivos que utilizam o ZnO como material ativo, como explicado anteriormente, a interação com o gás se dá por adsorção e dessorção de espécies de oxigênio na sua superfície e, no caso de um fotorresistor, produz uma variação na corrente que flui pelo filme, ou seja, modifica a resistência do mesmo [33].

A variação da resistência do sensor de gás ao detectar a presença do gás analito, não é instantânea. Adota-se como tempo de reposta<sup>4</sup>, referido como  $t_{res}$ , o tempo necessário para o sensor atingir 90% do valor máximo de corrente, ou seja, chegar a 10% do seu valor mínimo de resistência. De maneira análoga, o tempo de recuperação<sup>5</sup>, referido com  $t_{rec}$ , é o tempo necessário para o sensor retornar a apresentar um valor de corrente igual a 10% do valor mínimo que, em outras palavras, retornar 90% do valor da resistência do início da medida. Espera-se que ambos os tempos apresente menores valores possíveis para possibilitar realizar novas medidas nos mesmos dispositivos, o mais rapidamente possível.

---

<sup>4</sup> Para o nosso caso, o analito é um agente redutor, essa resposta dará um incremento na corrente.

<sup>5</sup> Tempo de recuperação neste item refere-se ao tempo após o qual poderá ser iniciado uma nova medida.

### **3. Materiais e métodos**

O desenvolvimento deste estudo, foi fundamentado na influência da umidade sob incidência de RUV nas medidas elétricas. Para isso foram desenvolvidos dois dispositivos, sendo um fotorresistor e um diodo Schottky. A seguir será descrito os materiais e métodos utilizados.

#### **3.1 Materiais**

- **Óxido de Zinco**

Os filmes de ZnO, foram obtidos por spray pirólise utilizando o precursor orgânico acetato de zinco dihidratado com peso molecular de 219,51 g/mol. Esse material foi adquirido da Sigma Aldrich. Preparou-se uma solução precursora de ZnO com concentração de 0,1 mol/L. Para isso, adicionou 0,439 g do acetato de zinco a um Erlenmeyer contendo 20 mL do solvente metanol. Essa solução permaneceu em agitação magnética por 60 minutos, antes de ser utilizada para a deposição.

#### **PEDOT:PSS**

PEDOT:PSS foi adquirido comercialmente da Sigma Aldrich em solução de água deionizada com concentração de 1,3% em massa. Para a deposição, essa solução foi redispersa em álcool etílico em uma proporção de 1:10, mantido em agitação magnética por 60 minutos em temperatura ambiente e depositada sobre o filme de ZnO por spray pirólise para formar o diodo.

## 3.2 Métodos

### 3.2.1 Preparação dos Substratos

Antes da deposição de qualquer material sobre o vidro, seguimos um processo padrão de limpeza dessa superfície conforme descrito abaixo:

- Primeiro passo – Lavou-se as lâminas com movimentos em um único sentido utilizando detergente não iônico da Nionlab. Elas foram enxaguadas com água deionizada. Esse processo é repetido por três vezes.
- Segundo passo – Coloca-se as lâminas em banho ultrassônico aquecido a 60 °C por 30 minutos dentro de um porta vidro no qual é adicionado água deionizada e detergente Nionlab.
- Terceiro passo – Aplica-se um novo enxague a cada lâmina individualmente em água deionizada e aplica-se um novo banho ultrassônico por 30 min a 60 °C, com o porta vidro contendo somente água deionizada. Repete esse processo por mais duas vezes. Essa etapa elimina os vestígios de detergente, evitando possíveis manchas no vidro ao secá-lo.
- Quinto passo – Finaliza-se a limpeza dos substratos secando-as com ar comprimido e aplicando um novo banho ultrassônico em acetona por 30 min.

As lâminas limpas são armazenadas em recipientes fechados contendo álcool etílico absoluto, evitando que poeira ou umidade adsorva na sua superfície.

Previamente a deposição dos filmes de ZnO por spray ou a metalização dos eletrodos, tratou-se as lâminas de vidro com plasma por 1 minuto, num sistema de plasma caseiro, com o objetivo de tornar a superfície do vidro mais hidrofílica e para melhorar a adesão dos materiais. Com isso, ao depositar o ZnO sobre ela, terá uma melhor afinidade

das gotículas do spray com o substrato e conseqüentemente uma melhor formação do filme semicondutor.

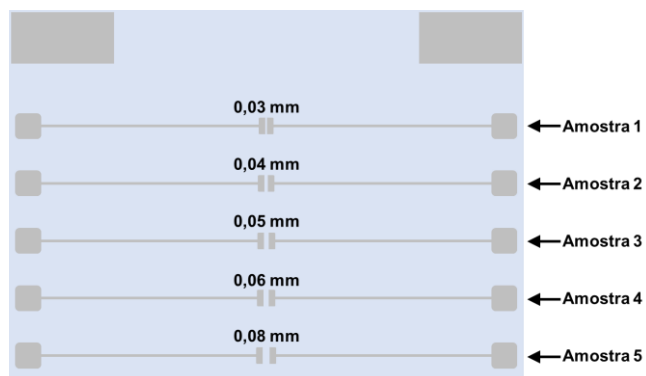
### 3.2.2 Evaporação do Alumínio

Eletrodos metálicos de alumínio foram depositados por evaporação térmica a vácuo utilizando uma evaporadora da marca Edwards 306, com pressão de aproximadamente  $10^{-5}$  Torr. Para a metalização posicionou-se a lâmina de vidro sob uma máscara de sombra com os padrões de eletrodos desejados, a uma distância de 140 mm do filamento, e utilizou-se uma taxa de evaporação de 0,5 nm/s até alcançar a espessura de 60 nm. Utilizou-se máscara de sombra de alta densidade adquirida comercialmente da Ossila. Com ela obteve-se slides de 15 mm  $\times$  20 mm, em que cada um deles contém cinco pares de eletrodos paralelos. Esses eletrodos possuem canal que varia de 0,03 a 0,08 mm. A cada par de eletrodos pode se preparar um diodo, ou seja, uma amostra. Na Figura 5a é mostrado a evaporadora, e na Figura 5b os eletrodos obtidos.

a)



b)

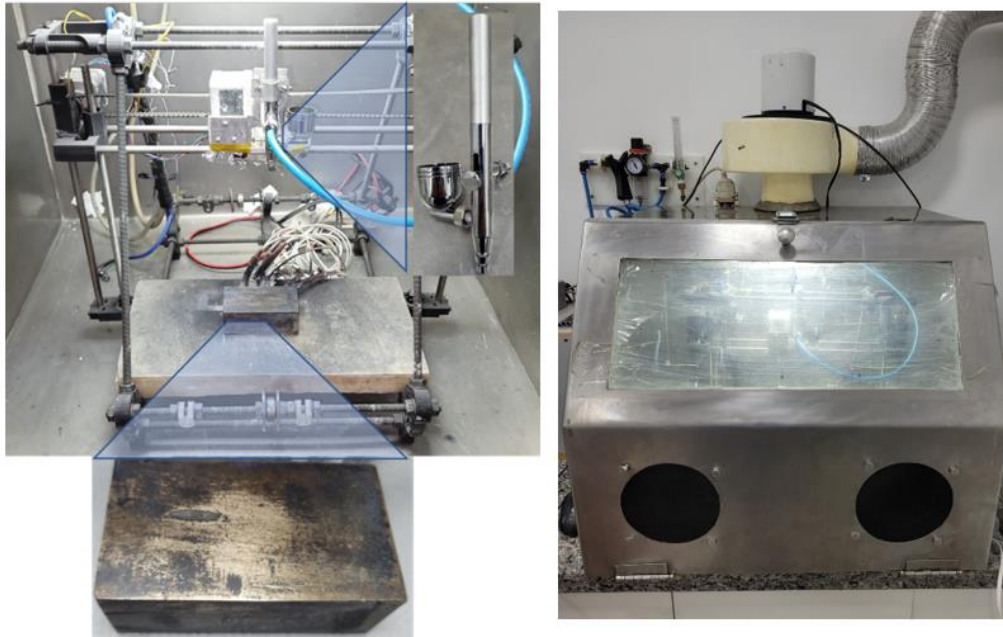


**Figura 6** - a) Evaporadora Edwards 306 e b) padrões de eletrodos planares de alumínio obtidos utilizando a máscara de sombra da Ossila.

### 3.2.3 Sistema de Deposição por Spray

Utilizou-se um sistema de fabricação própria para a deposição de filmes pela técnica de spray pirólise, o qual foi desenvolvido a partir de uma impressora 3D. A cabeça de impressão foi substituída por um aerógrafo que é colocado sobre um bloco aquecido, onde coloca-se o substrato. O aerógrafo pode ser aproximado e afastado do substrato ou mover-se horizontalmente na região de impressão com velocidade controlada pelos comandos da impressora. Esse sistema fica dentro de uma “*glove box*” que está ligada a um exaustor na parte superior conforme ilustra a Figura 6. Desse modo, se torna seguro realizar deposição de solução mesmo quando contém solvente tóxico, pois o ambiente em que é feita a preparação de amostra é vedado. O processo é todo automatizado e não necessita interferência do usuário exceto quando para colocar e retirar o substrato.

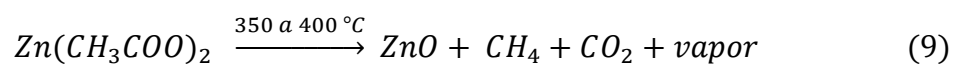
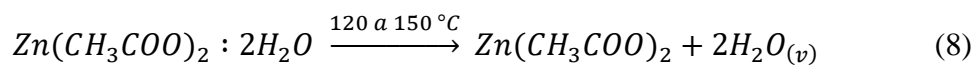
O software da impressora 3D foi programado para controlar os motores de passo na qual está acoplado o aerógrafo. Usa-se a linguagem de programação Código G (*G-code*) com a qual é possível controlar todo o sistema, e assim variar os parâmetros de preparação das amostras. Os parâmetros de controle são velocidade do spray, distância do spray até a amostra, número de camadas e acionamento da exaustão. A programação utilizada nesse trabalho juntamente com sua explicação encontra-se no Apêndice I.



**Figura 7** – Sistema utilizado para a deposição dos filmes por *spray coating* e *spray pirólise*.

### 3.2.4 Deposição por Spray

Para a deposição de filmes de ZnO pela técnica *spray pirólise* parte-se de uma solução de um precursor orgânico em solvente adequado, a qual é pulverizada sobre um substrato aquecido. Neste estudo usou-se acetato dihidratado de zinco dissolvido em metanol. Quando gotículas dessa solução são depositadas no substrato aquecido ocorre a degradação do acetato através da seguinte reação química *in situ*,



formando assim o filme de ZnO.

Foram preparados nove slides com filmes de ZnO usando substratos aquecidos a 350, 400 e 450 °C e fazendo deposições com três “números de camadas<sup>6</sup>” 10, 20 e 30. No

<sup>6</sup> Refere-se a número de camada a quantidade de vezes que o spray executa um movimento longitudinal sobre o slide.

primeiro momento, não houve a necessidade de eletrodos previamente evaporados sobre o slide, pois nesta etapa, foi investigado a sua resposta ótica devido a incidência de radiação, em especial na região do UV utilizando a técnica de espectroscopia UV-Vis. Posteriormente, para a formação do fotorresistor o ZnO foi depositado sobre os eletrodos de Al. Para a preparação do diodo, foi depositado o ZnO sobre o alumínio e o PEDOT:PSS sobre o ZnO.

O PEDOT:PSS foi depositado<sup>7</sup> utilizando o mesmo sistema de deposição do ZnO, mas como não há aquecimento denomina-se de técnica de *spray coating*<sup>8</sup>. Ele foi depositado sobre o Al/ZnO formando assim o diodo Schottky. Tanto para o ZnO, quanto para o PEDOT:PSS utilizou-se os mesmos valores da distância da amostra ao aerógrafo (12 cm), velocidade de deslocamento (3,5 cm/s) e o fluxo do gás de arraste (7 L/min). O estudo inicial, apresentado neste trabalho foi realizado com um conjunto de amostras, as quais foram preparadas usando os parâmetros de deposição por *spray* mostrados na Tabela 1.

---

<sup>7</sup> O filme de PEDOT:PSS foi mensurado em volume ao invés de N° de camada, pois a solução não é homogênea, e as camadas podem ser diferentes umas das outras.

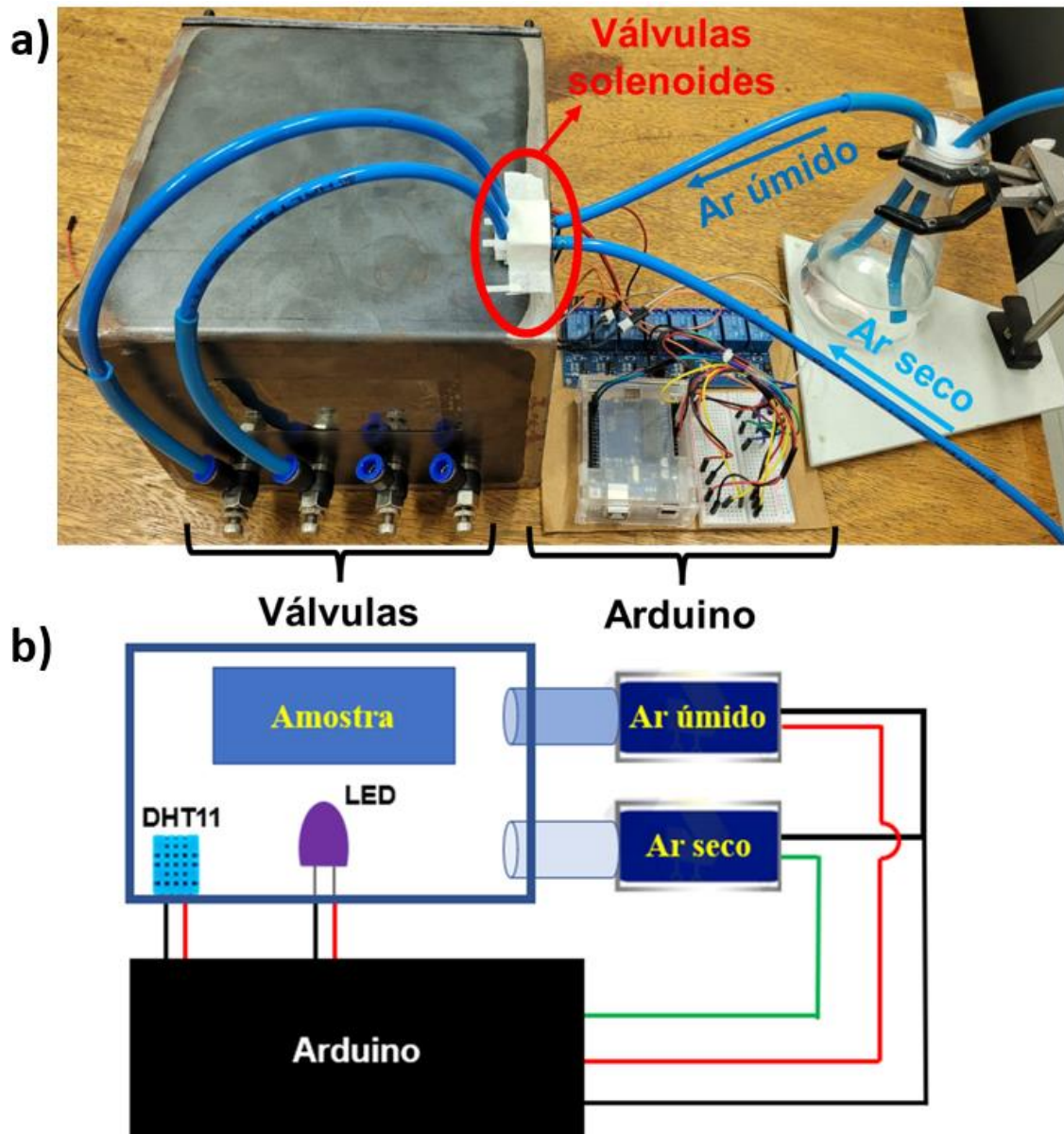
<sup>8</sup> *Spray coating* trata-se de uma técnica de impressão muito semelhante à de *spray pirólise*, em que a diferença está no fato de não ocorrer reação química durante a deposição do PEDOT:PSS, pois a utiliza a temperatura somente para evaporar o solvente.

**Tabela 1** - Parâmetros utilizados para a preparação das amostras.

Amostra	Temp. (° C)	Nº de camadas	Volume (ml)
A1	350	10	-
A2	350	20	-
A3	350	30	-
A4	400	10	-
A5	400	20	-
A6	400	30	-
A7	450	10	-
A8	450	20	-
A9	450	30	-
PEDOT:PSS	100	-	7

### 3.2.5 Sistema da Câmara de Umidade Controlada

Foi desenvolvido um sistema automatizado no qual um Arduino® controla válvulas solenoides que permitem a entrada e saída de gases numa câmara fechada a partir da leitura de dados de sensores para fazer o controle dos parâmetros da atmosfera na qual as medidas elétricas são realizadas. Nesta fase inicial, usou-se o sistema para monitorar a temperatura e controlar o teor de umidade através da liberação/obstrução de ar seco/úmido para dentro da câmara. O controle da incidência da RUV é feito também pelo Arduino ligando e desligando um LED dentro da câmara. Na Figura 8a mostra-se a foto da câmara com as válvulas solenoides e do circuito eletrônico incluindo o Arduino® para o acionamento das válvulas solenoides, do LED e leitura do sensor de umidade. Usou-se o sensor de umidade comercial DHT11. Na Figura 8b mostra-se uma representação esquemática simplificada do sistema ilustrando as interligações elétricas e mecânicas. A programação utilizada para este controle é apresentada no Apêndice II.

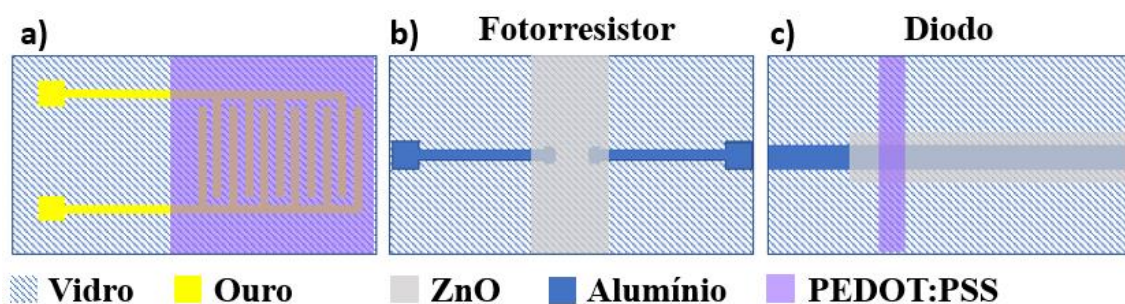


**Figura 8** – Sistema de fabricação própria utilizando Arduino® utilizado para o controle de umidade e acionamento do LED UV. a) imagem real do sistema e b) representação esquemática simplificada do sistema.

### 3.3 Descrição dos dispositivos utilizados.

As amostras usadas neste trabalho são divididas em três tipos. Ou seja, foram estudados três tipos de amostras: i) PEDOT:PSS depositados sobre eletrodos interdigitados; ii) fotorresistor e; iii) diodo Schottky. A Figura 9 mostra a ilustração destes dispositivos. Medidas de corrente  $\times$  tensão em filmes de PEDOT:PSS sobre eletrodos

interdigitados de ouro<sup>9</sup> foram usadas para investigar o comportamento deste material na mesma condição que foi submetido o diodo. Como esse material foi utilizado como eletrodo superior no diodo que foi empregado como sensor de gás é necessário saber se ele apresenta variação em sua resistência quando submetido a diferentes níveis de umidade.



**Figura 9** – Representação das amostras fabricadas nesse trabalho sendo a) PEDOT:PSS sobre eletrodo interdigitado; b) fotorresistor tendo o ZnO como camada ativa entre eletrodos paralelos de alumínio e c) diodo Schottky formado com as camadas sobrepostas ficando Vidro/Al/ZnO/PeDOT:PSS.

### 3.4 Caracterizações

O presente estudo baseia-se em medidas de propriedades elétricas. Mas, de forma complementar usou-se também medidas de espectrometria de UV-Vis. Todas medidas elétricas foram realizadas usando o equipamento denominado “Sistema de Caracterização de Semicondutores” fabricado pela Keithley, especificado como SCS 4200. Para a espectroscopia de UV-Vis utilizou-se Espectrofotômetro Shimadzu UV-2600<sup>10</sup>. A Figura 10 mostra o espectrofotômetro UV-2600.e o sistema SCS 4200 e na Figura 11.

<sup>9</sup> Esse eletrodo tem 100 nm de espessura, 3 mm de comprimento, 20 μm de largura e contém 50 pares de dígitos espaçados a 10 μm.

<sup>10</sup> Equipamento pertencente ao LaCOM Laboratório de Catálise Organometálicos (LaCOM) que é coordenado pelos professores Dra. Beatriz Eleutério Goi e Dr. Valdemiro Pereira de Carvalho Junior.



**Figura 10** - Espectrofotômetro UV-Vis Shimadzu UV-2600.



**Figura 11** - Caracterizador de semicondutores Keithley SCS 4200.

## 4. Resultados e discussão

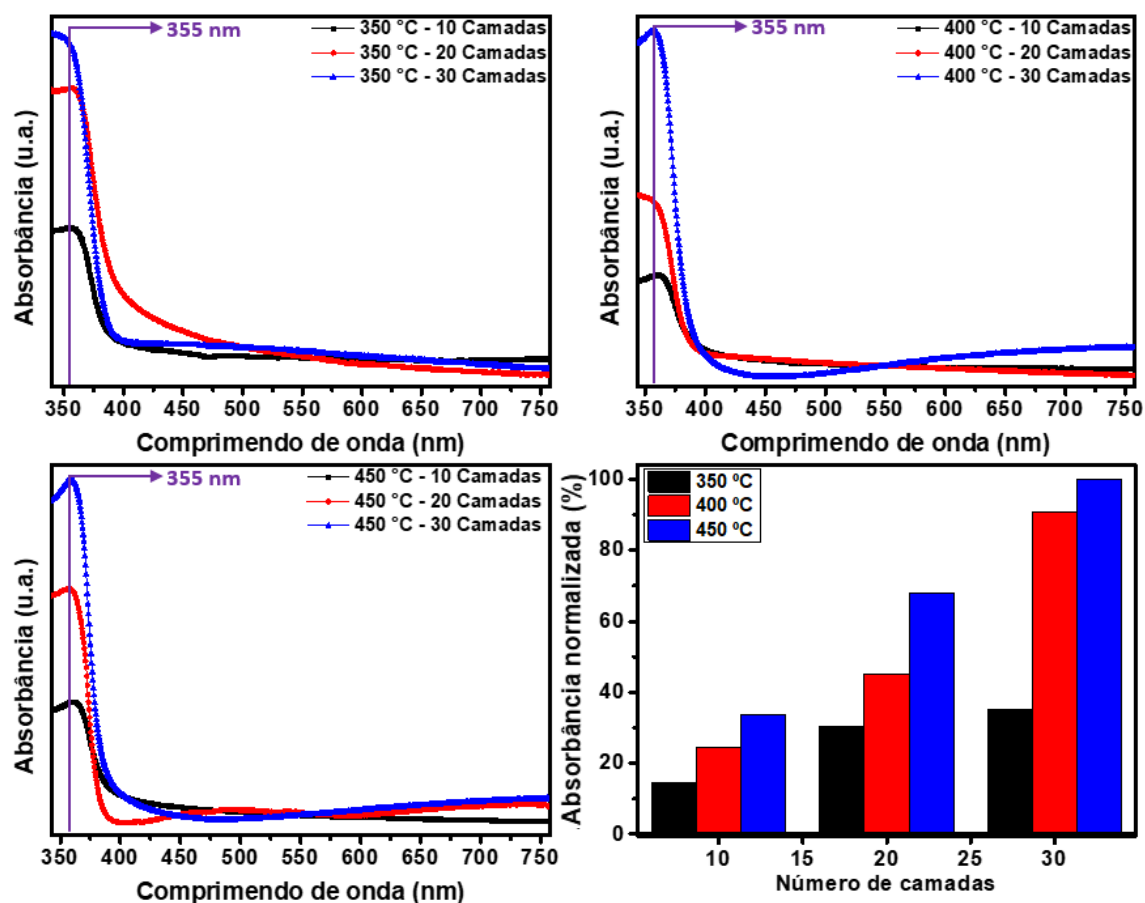
Os resultados apresentados nesta dissertação, se referem aos estudos em dois tipos de dispositivos, o fotorresistor e o diodo Schottky. Inicialmente, na seção 4.1, apresenta uma caracterização ótica dos filmes em função dos parâmetros de preparação. A seguir apresenta se o estudo com o fotorresistor exposto ao ambiente<sup>11</sup> do laboratório (item 4.2.1), o estudo com o fotorresistor umidade controlada (item 4.2.2). O diodo Schottky foi caracterizado eletricamente em função da variação da UR somente e sob incidência de RUV para diferentes UR (item 4.2.3).

### 4.1 Caracterização UV -Vis

Para investigar a influência dos parâmetros de deposição na absorbância do filme de ZnO, foi utilizado a técnica de espectroscopia de Uv-Vis. Além disso, também foi analisado em qual região do UV se tem o pico de absorbância, para que assim, fosse escolhido o LED UV mais adequado. Nas Figura 12a, b e c mostram-se as medidas de Absorbância  $\times$  Comprimento de onda para as amostras preparadas sob diferentes temperaturas e tendo diferentes números de camadas. Na Figura 12d mostra-se um gráfico de barras de absorbância  $\times$  número de camadas para o comprimento de onda de 355 nm  $\times$  número de camadas para as amostras preparadas em diferentes temperaturas. No comprimento de onda de 355 nm, tem aproximadamente a máxima absorção da radiação. Ressalta-se que este valor coincide com o pico de emissão do LED comercial que será utilizado para as medidas elétricas sob a incidência de RUV, no Apêndice III é disposto o *data sheet* do LED.

---

<sup>11</sup> Aqui refere-se que a uma amostra que não foi submetida a altas/baixas umidades e nem submetida a RUV.



**Figura 12** - Espectroscopia de Uv-VIs. Absorbância dos filmes de ZnO depositados pela técnica de spray pirólise com diferentes parâmetros; a) 350 °C para amostras A1, A2 e A3; b) 400 °C para amostras A4, A5 e A6; c) 450 °C para amostras de A7, A8 e A9 e d) Absorbância normalizada em 355 nm para todas as amostras.

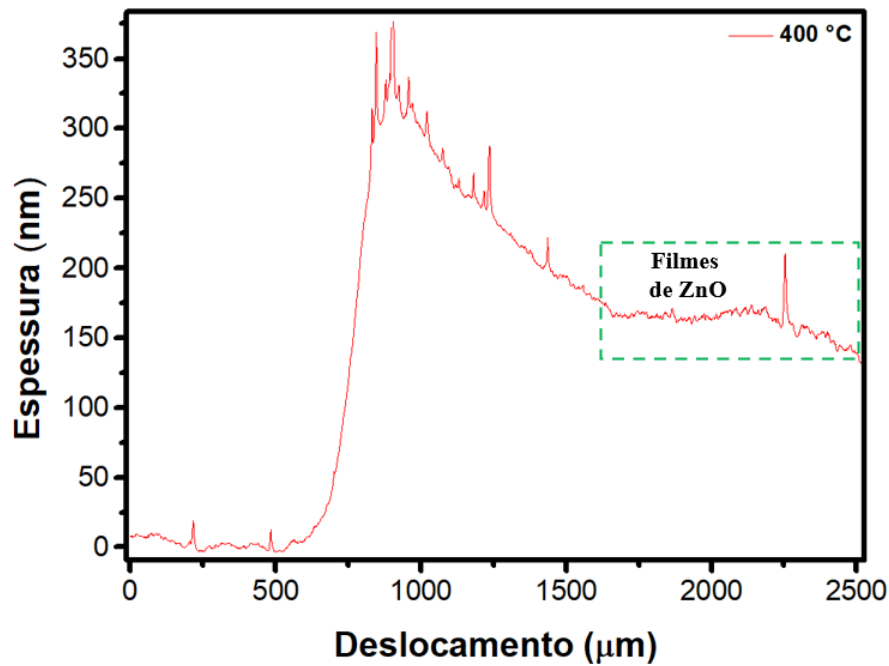
Nas Figura 12a, b e c, é possível perceber que todos os filmes de ZnO apresentaram um pico de absorbância em aproximadamente 355 nm, pertencente a região do UVA (315 nm a 400 nm). Figura 12d, vemos que as menores absorbância, foram apresentadas pelos filmes de ZnO preparados a 350 °C (A1, A2, A3). Os filmes de 30 camadas preparados a 400 e 450 °C (A6 e A9) apresentaram valores maiores e mais próximos entre si de absorbância. Os valores das absorbâncias para essas amostras são maiores por conta de dois motivos principais. O primeiro é que os filmes são mais espessos (maior número de camadas), e conseqüentemente a RUV terá que percorrer um caminho maior no interior da amostra, logo, a absorbância é intensificada. O segundo motivo é o fato de que para fazer filmes mais espessos, o ZnO fica um tempo maior sob

aquecimento à temperatura usada na pirólise, pois o tempo necessário para fazer a deposição é maior. Isso pode favorecer para uma a formação de uma morfologia e estrutura mais organizada, com grânulos maiores dos filmes, e assim também terá uma contribuição para o aumento da absorbância.

Tendo como ponto de partida a discussão anterior, o fotorresistor e o diodo Schottky foram preparados utilizando os parâmetros utilizados na amostra A6, ou seja, o filme de ZnO contendo 30 camadas e depositado a uma temperatura de 400 °C. Justifica-se essa escolha, pois foram essas as condições que apresentaram uma boa relação entre absorbância e temperatura de preparo, e assim, espera-se que ela tenha uma boa resposta sob a incidência de RUV. Sendo assim, na próxima seção será mostrado medidas de perfilometria e imagem de microscopia eletrônica de varredura (MEV) para a amostra A6.

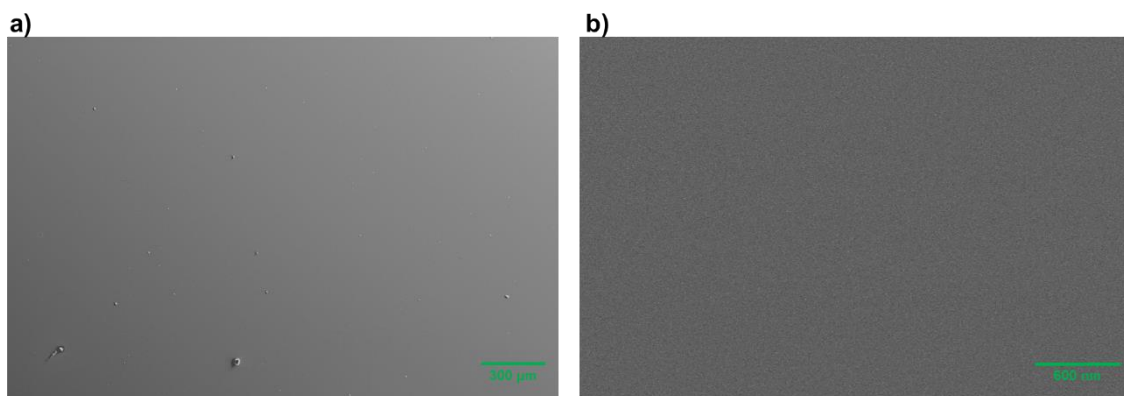
#### **4.1 Caracterização Morfológica dos filmes**

Para investigar a espessura do filme de ZnO depositado pela técnica de spray pirólise foi realizado a medida de perfilometria. Na Figura 13 é mostrado a espessura × deslocamento. A medida apresenta um salto na espessura seguido de um decaimento na região entre 575 e 1500 μm. Isso acontece por conta de a máscara de sombra utilizada na deposição por spray contribuir para a espessura devido ao acúmulo de material nessa região. Na área em destaque do gráfico, mostra-se a região pertencente de fato ao ZnO, e ele apresentou uma espessura média de 162 nm.



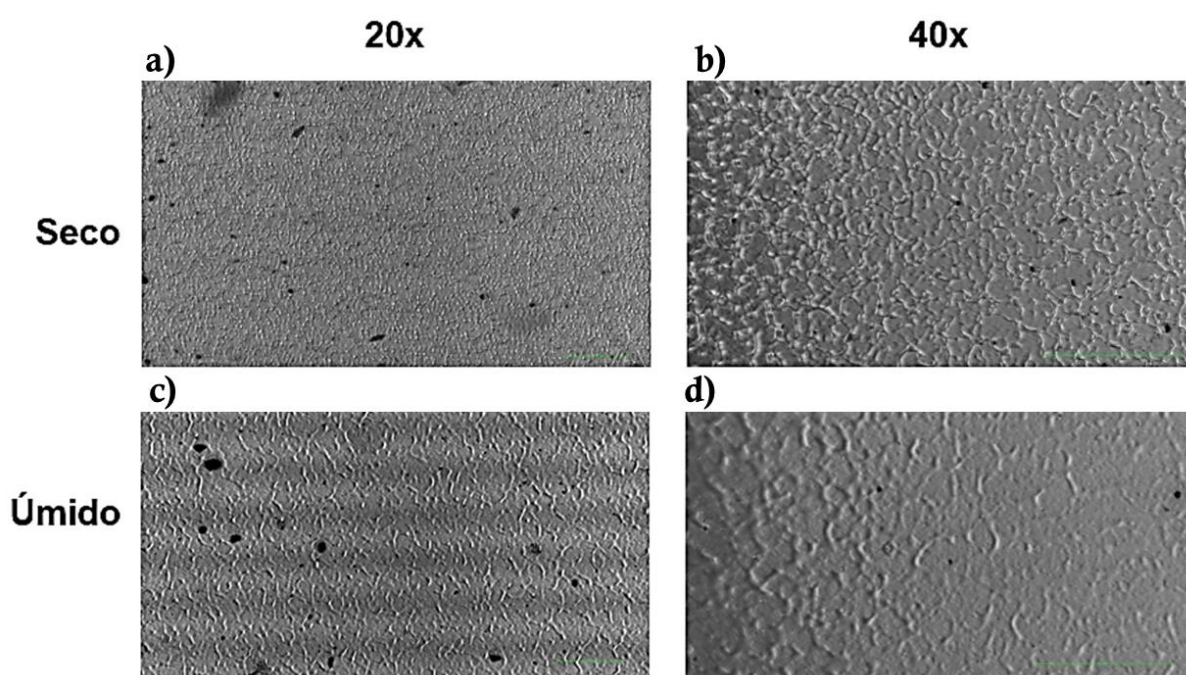
**Figura 13** – Espessura × deslocamento para o filme de ZnO depositado pela técnica de spray pirólise a 400 °C.

Na Figura 14 é apresentada uma imagem de microscopia eletrônica de varredura para o filme de ZnO. Na Figura 14a é mostrado o filme com ampliação de 100 vezes e na Figura 14b com ampliação de 70000 vezes. Na primeira imagem ainda é possível ver pequenos particulados, que podem ser aglomerados de ZnO formados durante a deposição por spray. Na segunda imagem, o filme apresenta uma alta uniformidade sem apresentar particulados.



**Figura 14** – Imagens da superfície do ZnO (amostra A6), com ampliação de a) 100 vezes e b) 70000 vezes.

Na Figura 15 é mostrado uma imagem de microscopia de interferência diferencial do PEDOT:PSS. Na Figura 15a e b é para uma ampliação de 20x e 40x respectivamente quando exposto a um ambiente seco. Na Figura 15c e d também se tem uma ampliação de 20x e 40x respectivamente, porém agora para exposição a um ambiente úmido. Em ambas as situações o PEDOT:PSS apresenta várias trilhas, mas quando o ambiente está úmido, essas trilhas ficam maiores, como se tivesse absorvido água.



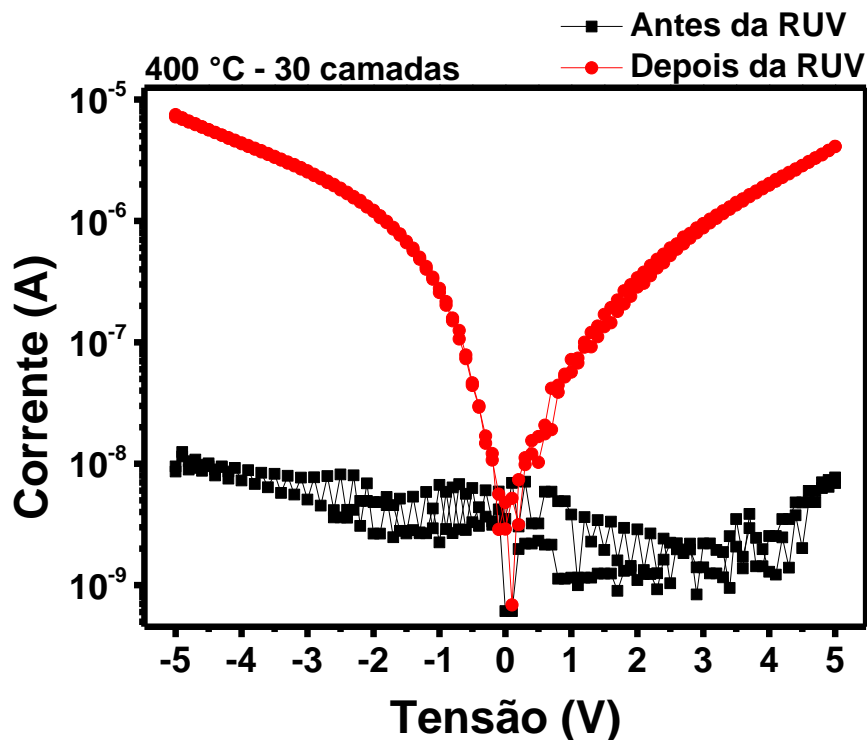
**Figura 15** – Imagens de microscopia de interferência diferencial da superfície do PEDOT:PSS exposto a diferentes ambientes sendo a) e b) uma ampliação de 20x e 40x respectivamente para ambiente seco e c) e d) para uma ampliação de 20x e 40x respectivamente, mas agora para um ambiente úmido.

## 4.2 Caracterização elétrica

### 4.2.1 Fotorresistor em câmara ambiente

Na Figura 16 mostram-se duas curvas de corrente  $\times$  tensão no intervalo de 5 V a -5 V, para a amostra A6 (Vidro/Al/ZnO). A primeira curva (preta), foi obtida com medida realizada com a amostra no escuro (Antes da RUV) apresentando corrente da ordem de 0,1 nA. A curva vermelha corresponde a medida sob incidência de RUV quando a

corrente na amostra passa a ser da ordem de  $10 \mu\text{A}$ . Isso nos mostra que sob a incidência da RUV, o filme de ZnO aumenta a condutividade em três ordens de grandeza.

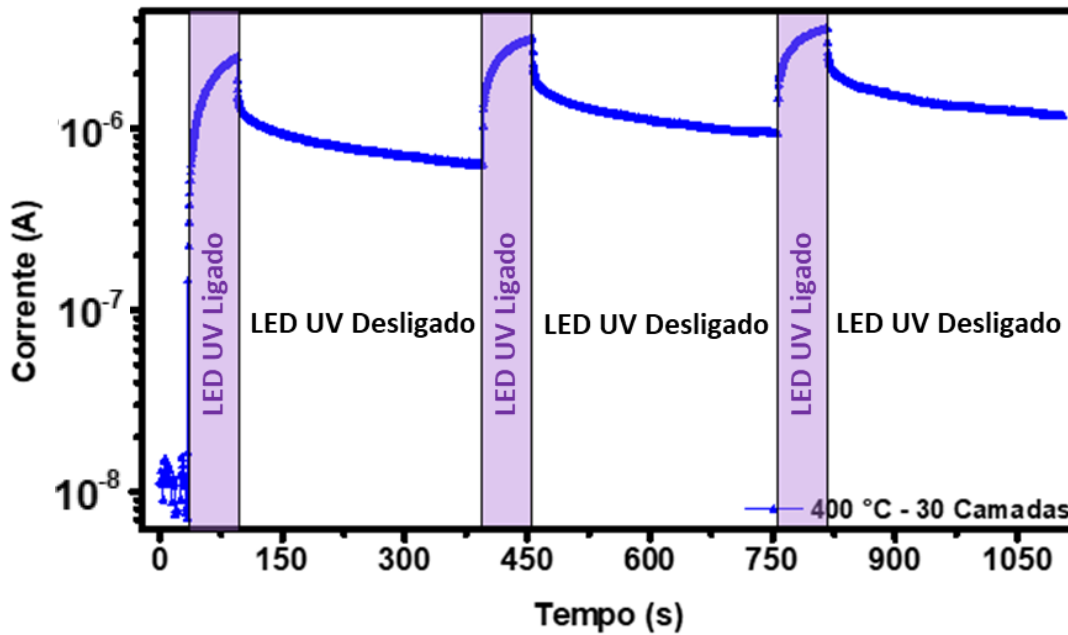


**Figura 16** - Curva de corrente  $\times$  tensão de 5 V a -5 V para o fotorresistor (Vidro/Al/ZnO). O filme de ZnO de 30 camadas e preparado a 400 °C. A Curva preta é a medida feita antes da exposição a RUV e a vermelha para depois da RUV.

Na Figura 17, mostra-se uma medida de corrente  $\times$  tempo para um fotorresistor em que foi aplicado uma tensão constante de 5 V e mediu a corrente em função do tempo durante períodos regulares de exposição à RUV e sem exposição à radiação. Observa-se que o valor inicial de corrente para a amostra no escuro<sup>12</sup>, antes de ser submetida a qualquer radiação, é muito baixo, da ordem de  $10^{-8}$  A. A seguir incidiu RUV de 355 nm sobre a amostra ( $I_{RUV}$ ), e como pode-se observar na primeira faixa roxa, a corrente aumenta mais de duas ordens de grandeza muito rapidamente e tende a uma estabilização. O valor máximo no fim do ciclo é referido como sendo a corrente  $I_{RUV}$ . Ao cessar a radiação (Escuro) a corrente decai para um valor aproximadamente estacionário, maior

<sup>12</sup> Neste trabalho refere-se a escura, uma situação que a amostra não recebe incidência de nenhum tipo de radiação. Em todos os casos, a amostra encontra-se em um sistema de medida tampado.

que o inicial ( $I_E$ ). As faixas roxas indicam períodos de 60 segundos em que a amostra ficou submetida a RUV seguido de períodos de 300 segundos sem a incidência de radiação (escuro), cujo controle é feito pelo sistema descrito na seção 3.2.5 ligando e desligando o LED UV, que fornece radiação de 355 nm. Nesta parte denomina-se de pulso  $10^2$  RUV o tempo de 60 s em que o LED permanece ligado.



**Figura 17** - Medida de Corrente  $\times$  Tempo da amostra A6. Curva obtida ao longo do tempo mediante a aplicação de pulsos de RUV proveniente de um LED com comprimento de onda de 355 nm. Faixas roxas-representa o período em que o LED UV permanece aceso.

Ao incidir o 1º pulso de RUV sobre o fotorresistor, a corrente elétrica medida aumenta aproximadamente 350 vezes. A razão entre a corrente sob irradiação  $I_{RUV}$  pela corrente no escuro  $I_E$  é denominada de razão  $I_{RUV}/I_E$ . Para os dois pulsos subsequentes, essa mesma razão é muito menor, de apenas aproximadamente 5 vezes. A diminuição dessa razão para os pulsos de RUV subsequentes ao primeiro, ocorre devido à chamada fotocondutividade persistente do ZnO [45]. O aumento da corrente elétrica pode ser explicado pelo fenômeno de adsorção e dessorção de oxigênio em sua superfície. No início da medida, há poucas cargas disponíveis para a condução, pois o oxigênio ao ser adsorvido captura um elétron livre do ZnO, e conseqüentemente, se tem uma

condutividade baixa. Ao incidir a RUV, ocorre a geração de pares elétrons buracos no filme de ZnO. Esses buracos se combinam com íons de oxigênio adsorvidos, liberando-os na forma de oxigênio molecular, e assim aumenta a quantidade de elétrons disponíveis para a condução e em consequência aumenta também a corrente elétrica. Ao cessar a RUV, o oxigênio presente na atmosfera é reabsorvido no ZnO, e aprisionar uma parte dos elétrons que estavam disponíveis para a condução, formando  $O_2^-$  e assim diminui a condutividade elétrica. No entanto este processo de reabsorção do oxigênio é mais lento que o processo de dessorção, e por essa razão há o efeito denominado de fotocondutividade persistente referido acima.

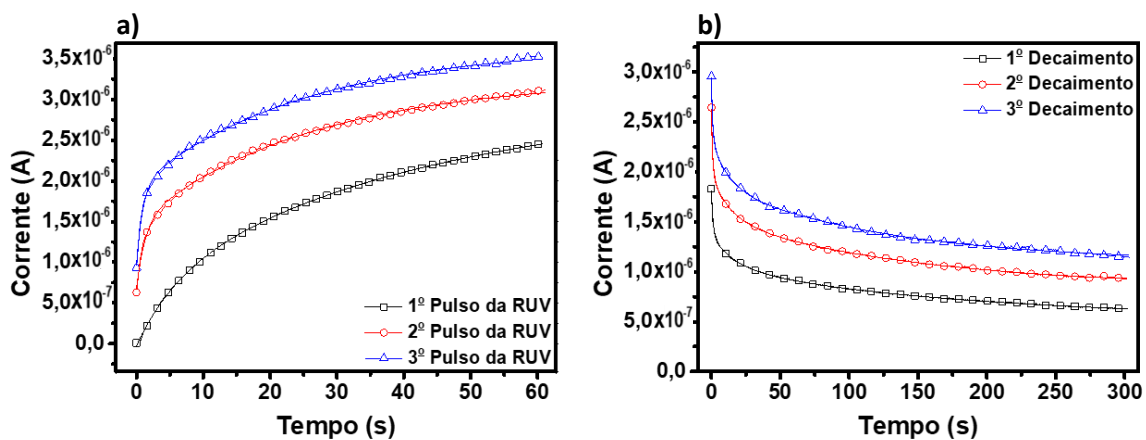
A corrente elétrica em função do tempo sob efeito da RUV, isto é, a fotocorrente devido a RUV, pode ser descrita empiricamente por uma equação proporcional a exponencial do tempo na forma  $I \propto e^{-\frac{t}{\tau}}$ , onde  $\tau$  é a constante de tempo que denominaremos de tempo de relaxação. Observa-se que para ajustar as curvas da corrente sob a incidência da RUV, são necessários dois termos exponenciais com dois tempos relaxação. Para o decaimento, no escuro são necessários três termos exponenciais. De forma geral pode-se dizer que a expressão que descreve a corrente sob RUV e sob escuro são dadas pelas equações 10 e 11 respectivamente

$$I = I_0 + I_1 e^{-\frac{t}{\tau_1}} + I_2 e^{-\frac{t}{\tau_2}} \quad (10)$$

$$I = I'_0 + I'_1 e^{-\frac{t}{\tau'_1}} + I'_2 e^{-\frac{t}{\tau'_2}} + I'_3 e^{-\frac{t}{\tau'_3}} \quad (11).$$

O termo  $I$  que multiplica as exponenciais são constantes, e  $\tau$  e  $\tau'$  são os tempos de relaxação referente a subida quando sob incidência de RUV e decaimento quando ocorre a recuperação da condição anterior na ausência de RUV. Ressalta-se que a corrente sob RUV tem um aumento e que a corrente no escuro tem um decaimento.

Na Figura 18a mostra-se as curvas experimentais de corrente elétrica durante a incidência da RUV e o ajuste (linha vermelha contínua) usando dois termos exponenciais (equação 10) realizado no software Origin. De maneira análoga, na Figura 18b também foram feitos os ajustes para as curvas de recuperação, ou seja, corrente obtida quando o LED é desligado, só que agora foi necessário utilizar a equação com três termos exponenciais (equação 10). Todas essas curvas mostradas na Figura 18 são relativos aos três ciclos de medidas feito na Figura 17. Observa-se em todas as curvas um bom ajuste tanto sob incidência RUV quanto na recuperação (decaimento) após cessar radiação, ou seja, as equações 10 e 11 descrevem bem a fotocorrente. Observa-se também, que as correntes sob incidência da RUV para todos os pulsos subsequentes aumentam, no entanto, as curvas mantem o mesmo formato, e de maneira análoga, esse comportamento também é visto para a recuperação. Se as curvas forem transladadas, elas se superpõem de forma aproximada. Ou seja, os tempos de relaxação são aproximadamente iguais em todos os ciclos. O que muda em cada ciclo é condição inicial indicando que a espera de 300 s não é suficiente para que a amostra retorne à condição inicial. Assim, o segundo o efeito de fotocorrente se superpõe aos efeitos residuais ou persistentes devido aos ciclos anteriores.



**Figura 18** - Ajuste para a medida de Corrente  $\times$  Tempo separadamente, sendo a) pulsos de subida ( $I_{RUV}$ ) e b) decaimento (Escuro.).

Na Tabela 2 mostram-se os parâmetros obtidos ajustes das curvas mostrados na Figura 18.

**Tabela 2** - Tempos de relaxação calculados para a amostra A6.

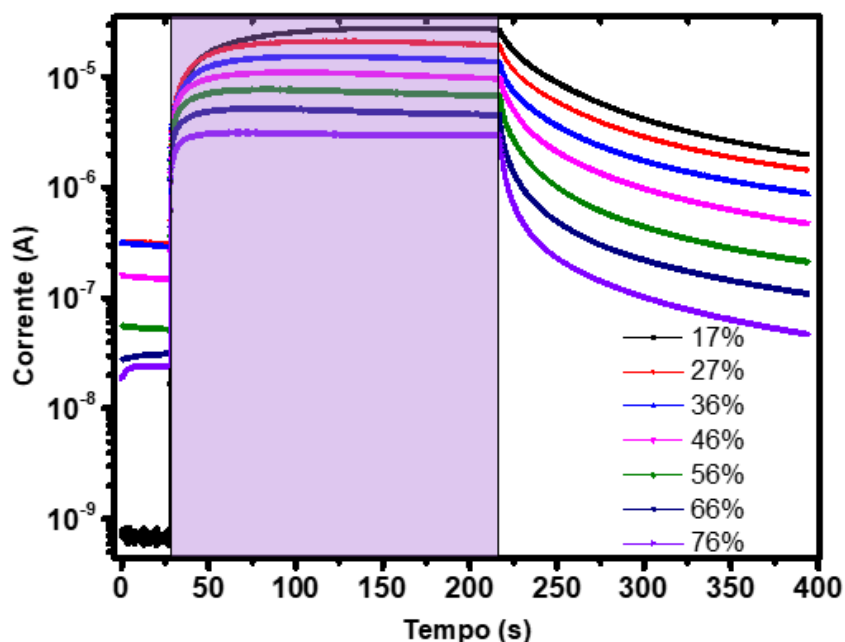
Amostra A6 – 400 °C – 30 Camadas					
1º Ciclo		2º Ciclo		3º Ciclo	
$I_{RUV}$	$I_E$	$I_{RUV}$	$I_E$	$I_{RUV}$	$I_E$
$\tau_1 = 4,0 \text{ s}$	$\tau'_1 = 0,9 \text{ s}$	$\tau_1 = 0,9 \text{ s}$	$\tau'_1 = 0,6 \text{ s}$	$\tau_1 = 0,7 \text{ s}$	$\tau'_1 = 0,6 \text{ s}$
$\tau_2 = 28,9 \text{ s}$	$\tau'_2 = 11,8 \text{ s}$	$\tau_2 = 18,1 \text{ s}$	$\tau'_2 = 9,2 \text{ s}$	$\tau_2 = 17,4 \text{ s}$	$\tau'_2 = 8,2 \text{ s}$
-	$\tau'_3 = 120,8 \text{ s}$	-	$\tau'_3 = 99,3 \text{ s}$	-	$\tau'_3 = 86,7 \text{ s}$

Sob RUV encontra-se um tempo de relaxação rápido e outro mais lento. Tendo o segundo ciclo como referência, observa-se que a corrente sob a RUV apresenta um primeiro decaimento com  $\tau_1 = 0,9 \text{ s}$  (rápido) e um segundo decaimento com  $\tau_2 = 18,1 \text{ s}$  (lento). No escuro também há relaxações distintas, sendo  $\tau'_1 = 0,6 \text{ s}$ ,  $\tau'_2 = 9,2 \text{ s}$  e  $\tau'_3 = 99,3 \text{ s}$ . Observa-se que os tempos de relaxação para subida ( $I_{RUV}$ ) são menores que os tempos de decaimento ( $I_E$ ). Isso nos mostra que a adsorção de oxigênio no ZnO, tem um processo mais demorado que o fenômeno de dessorção [46]. Os mecanismos responsáveis por estas variações nos tempos de relaxação da corrente estão relacionados com a adsorção e dessorção de espécies de oxigênio no ZnO. A constante de tempo rápida, está relacionado a fenômenos que ocorrem no volume, enquanto o tempo lento está relacionado a superfície [47].

#### 4.2.2 Fotorresistor em Câmara com Umidade Controlada

Na Figura 19 mostra-se curvas de corrente  $\times$  tempo para o fotorresistor (amostra A6) sob RUV e após cessar a radiação. Cada curva corresponde a uma umidade diferente, variando entre 17% (curva preta) até 76% (curva roxa). Ao iniciar a medida, foi esperado

um tempo de 27 s antes de incidir RUV na amostra. Todas as curvas foram obtidas com a aplicação de tensão fixa de 5 V sob aplicação de um pulso de RUV de 180 s seguido de outros 180 s sem a incidência de radiação, durante o qual se observa a recuperação parcial da corrente. Todas essas medidas foram feitas na mesma amostra e sequencialmente da menor UR à maior UR.

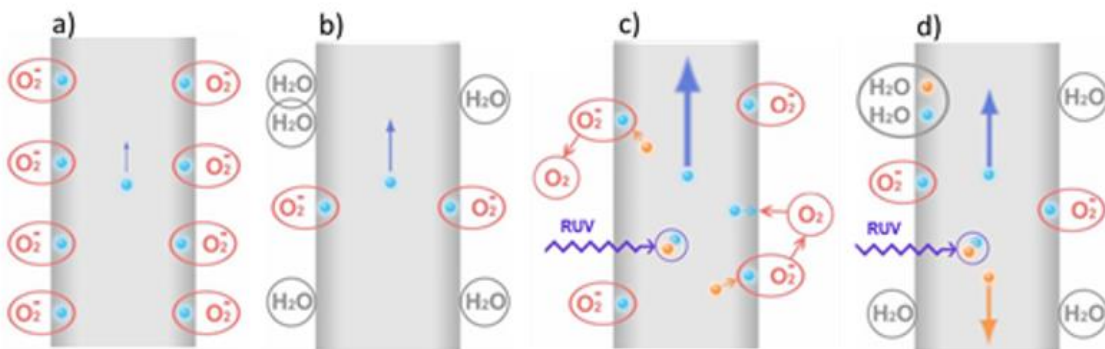


**Figura 19** - Curvas de Corrente  $\times$  Tempo para o fotorresistor (amostra A6) para diferentes valores de umidades sob RUV e no decaimento feitas sequencialmente. Faixa roxa semitransparentes representa o-período em que o LED UV permanece aceso.

Observa-se que a primeira medida, realizada com UR em 17%, apresenta um valor inicial de corrente, antes de incidir a radiação, muito baixo da ordem de  $10^{-9}$  A. Por se tratar da primeira medida, não há efeitos condutividade persistentes, remanescentes de mediadas anteriores. Ao incidir a RUV, temos um aumento abrupto de mais de quatro ordens de grandeza, em que a corrente sai de aproximadamente  $10^{-9}$  A e indo para mais de  $10^{-5}$  A. Nas medidas subsequentes, observa-se uma corrente inicial maior, devido a fotocondutividade persistente, remanescente da medida anterior.

Para explicar melhor os fenômenos que ocorre nessa situação, na Figura 20, temos a representação do filme de ZnO (cor cinza), íons de oxigênio, moléculas de oxigênio e

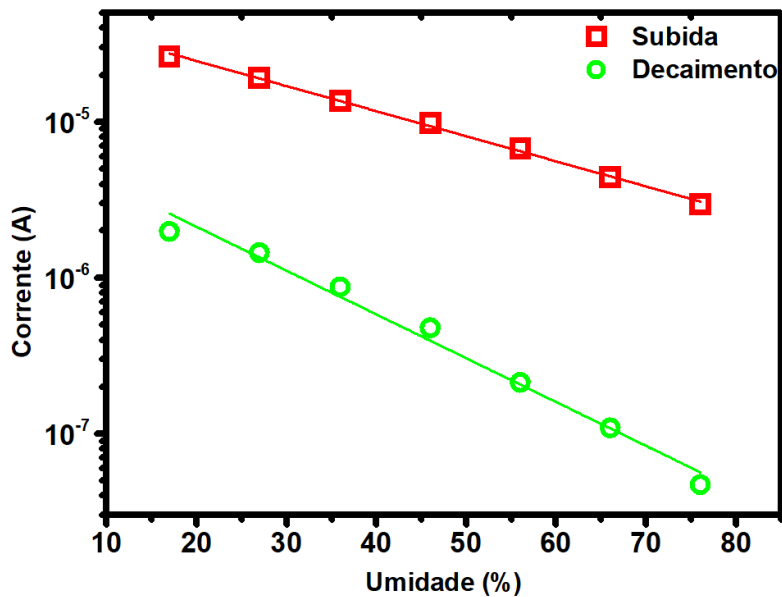
água e a RUV. Em um ambiente seco, o ZnO dispõe de poucos elétrons para a condução (Figura 20a) tendo uma resistência elétrica alta. Quando aumenta a umidade, moléculas de água são adsorvidas na sua superfície (Figura 20b) ocupando o lugar do íon de oxigênio, liberando mais elétrons para a condução. Quando é incidido a RUV sobre o ZnO em ambiente seco, ocorre um aumento abrupto da corrente devido a geração de pares elétron-buraco, os buracos combinam com íons de oxigênio deixando mais elétrons livres para a condução (Figura 20c). Na presença de umidade, ao incidir a RUV, as moléculas de água dificultam essa combinação e aprisionam esses elétrons (Figura 20d), que por conta disto a resposta é mais lenta em teores de umidade mais alta.



**Figura 20** – Representação do movimento de carga na superfície do ZnO para diferentes situações, sendo a) um ambiente seco, b) ambiente úmido, c) ambiente seco com a incidência da RUV e d) ambiente úmido com a incidência da RUV. Adaptada da referência [49].

Não se observa na Figura 19 uma relação direta entre a corrente inicial (antes do primeiro ciclo de exposição à radiação) e o teor de umidade. Isso deve estar associado ao tempo de espera entre as medidas e a demora para a umidade ser ajustada no novo valor. No entanto essa variação é desprezível para corrente sob RUV, quando a corrente elétrica é, em média, três ordens de grandeza maior que a corrente inicial. Por isso analisa-se os valores de corrente do final do ciclo sob RUV e do final do ciclo de decaimento da Figura 19, em função da umidade. Mostra-se na Figura 21 o gráfico da corrente no final do ciclo sob RUV e no final do ciclo de decaimento em função do teor de umidade na

câmara. Observa-se que tanto para subida quanto para o decaimento, o aumento da UR contribui para uma diminuição da corrente do fotorresistor.



**Figura 21** - Gráfico dos máximos de Corrente × Umidade para subidada (curva vermelha) e decaimento (curva verde).

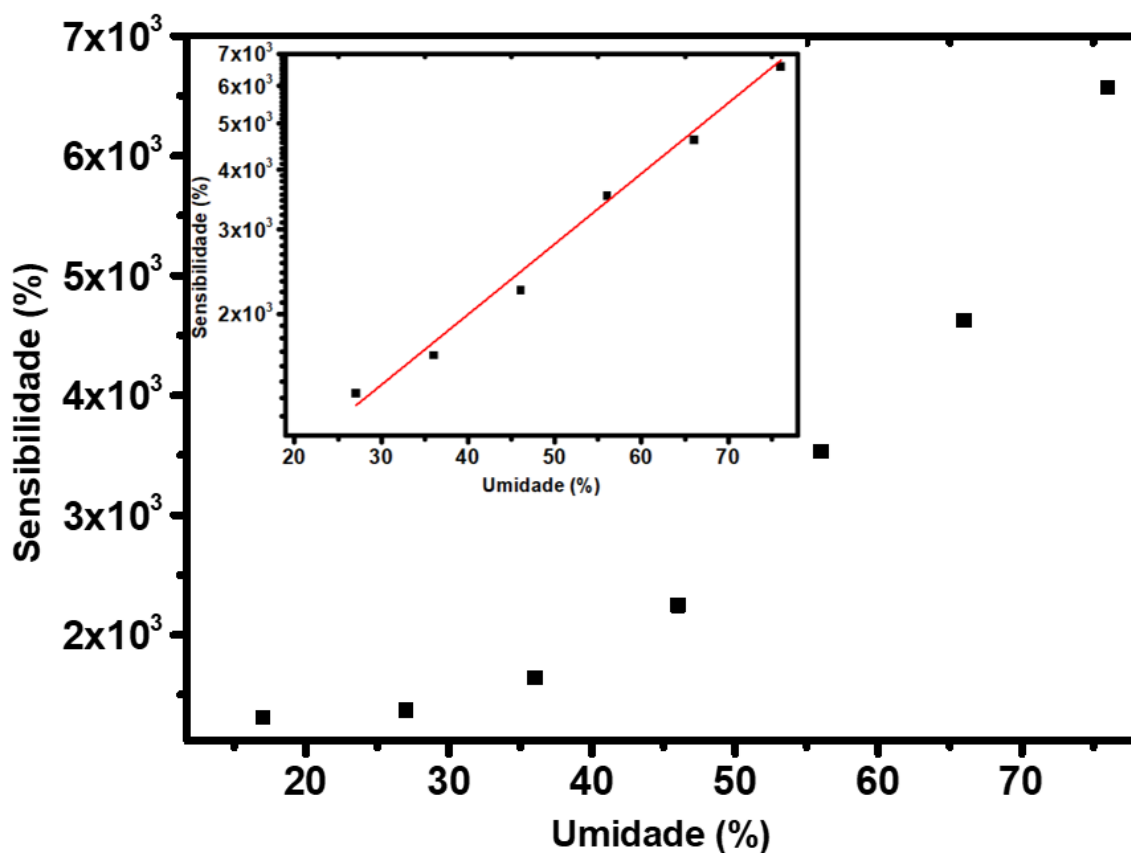
Por conta de ser um fotorresistor, é possível calcular a sensibilidade do dispositivo. Esse cálculo é feito através da relação da corrente no escuro e sob RUV. Para esse cálculo foi utilizado a seguinte equação:

$$S = \frac{I_{RUV} - I_E}{I_E} \times 100\% \quad (12)$$

sendo S a sensibilidade,  $I_{RUV}$  a corrente sob incidência RUV e  $I_E$  a corrente a corrente no escuro [49].

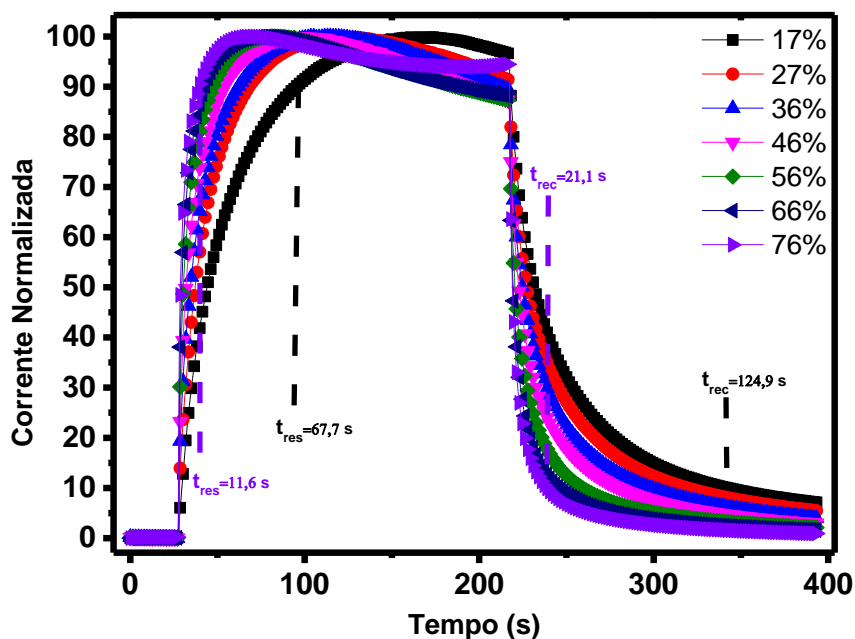
A partir da equação 12 foi feito o gráfico de Sensibilidade × Umidade que é mostrado na Figura 22. Os valores  $I_{RUV}$  foram retirados no instante em que o LED é desligado (~220 s) e os valores de  $I_E$  foram utilizados o do final da medida. Quando não considerado o primeiro ponto (UR 17%), a sensibilidade para o fotorresistor apresenta

um aumento exponencial com o incremento da umidade. Ela parte de  $1,3 \times 10^3$  para uma umidade de 17% chegando em  $6,6 \times 10^3$  com 76% de umidade.



**Figura 22** - Sensibilidade  $\times$  umidade para o fotoresistor. No *inset* da figura é mostrado o gráfico de sensibilidade na escala semi logarítmica com o ajuste em vermelho evidenciando uma linearidade na medida.

Um parâmetro importante para analisar a eficiência de um sensor de umidade, é o tempo de resposta. Usualmente é utilizado o tempo de resposta como o tempo necessário para que a corrente atinja 90% da saturação e 10% da recuperação. Utilizando novamente as curvas da Figura 19, foi plotado o gráfico apresentado na Figura 23 em que é mostrado as curvas das correntes normalizadas  $\times$  tempo para as diferentes umidades. Nele está discriminado os tempos de resposta para as curvas de 17% e 76%, que são os dois extremos de umidade para esta medida.



**Figura 23** - Curvas normalizada da corrente  $\times$  tempo para as medidas feitas em diferentes umidades. No gráfico ainda é mostrado os valores para os tempos de resposta e recuperação para os extremos de umidade.

Com essas curvas normalizadas, pode-se constatar que em todas elas tem um máximo de corrente sob RUV. Este máximo é proveniente de dois processos exponenciais em competição. Um relacionado a exponencial crescente com o tempo, devido a fotogeração (geração de elétrons pela RUV) que faz a corrente aumentar abruptamente assim que a RUV incide na amostra. A outra é uma exponencial decrescente que corresponde a adsorção das moléculas oxigênio ou de água que aprisionam elétrons fotogerados. Então quando a adsorção vence a fotogeração, é o ponto de máximo de corrente. Observa-se que esses máximos variam com a umidade e deslocam para a esquerda, ou seja, quanto mais úmido estiver o ambiente, mais rápido ele ocorre. De fato, esse é o comportamento esperado, pois em ambiente mais úmidos, se tem mais moléculas no ambiente, logo essa adsorção ocorre de maneira mais rápida. Este efeito corresponde a variação no tempo de resposta, onde que para um ambiente mais seco, é necessário 67,7

s para a corrente atingir 90% do máximo, enquanto para o ambiente mais úmido, basta 11,6 s para que isso aconteça.

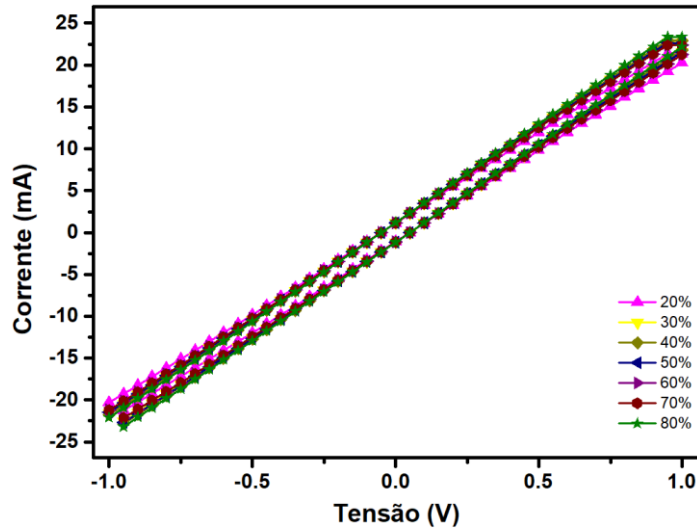
Na recuperação, quando é analisado o decaimento da corrente, ou seja, a passivação de defeitos no ZnO, novamente observa-se tempos de resposta que variam ao mudar a umidade. De maneira análoga ao aumento da corrente, o decaimento da corrente também sofre influência do ambiente no qual a amostra está exposta. Ao analisar os extremos de umidade 17% e 76% os tempos de recuperação são de 21,1 s e 124,9 s respectivamente. Estes valores são coerentes, pois, em uma atmosfera com muitas moléculas de água, ao ser cessada a fotogeração proveniente da RUV, haverá uma rápida adsorção delas na superfície do ZnO. Quando a medida é realizada em uma atmosfera seca, ou seja, com umidade baixa, tem-se poucas moléculas de água para serem adsorvidas no ZnO, e conseqüentemente um decaimento mais lento, sendo assim, tem-se um tempo de recuperação mais lento.

#### **4.2.3 Corrente elétrica do Diodo em função da umidade e da radiação**

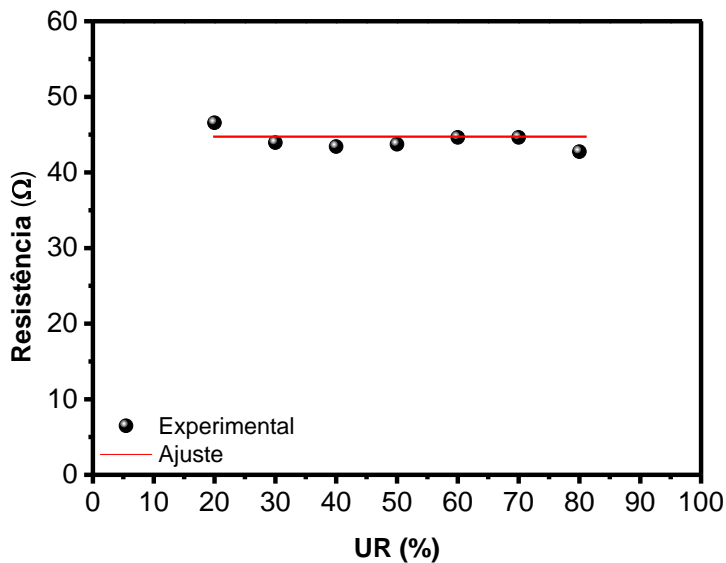
##### **UV**

Inicialmente foi avaliado o comportamento do PEDOT:PSS em função da umidade. Isto porque o intuito do trabalho é estudado o comportamento elétrico do diodo a base de ZnO e PEDOT, como mostrado no item 3.3. A Figura 24 mostra a corrente  $\times$  tensão medida no filme de PEDOT:PSS depositados sobre eletrodo indigitado de ouro, em diferentes níveis de UR. Ressalta que a escolha do ouro como eletrodo nessa medida, é por conta de ele apresentar uma função trabalho próxima ao do PEDOT:PSS, e assim minimiza a resistência de contato. A partir do gráfico de  $I \times V$  calculou-se a resistência do filme de PEDOT:PSS para as diferentes umidades, como mostrado na Figura 25. Não

foi observada uma dependência da resistência com a umidade e, portanto, assumindo que é independente da umidade calcula-se que a resistência do PEDOT:PSS sobre os eletrodos interdigitados é de  $45 \pm 2 \Omega$ .



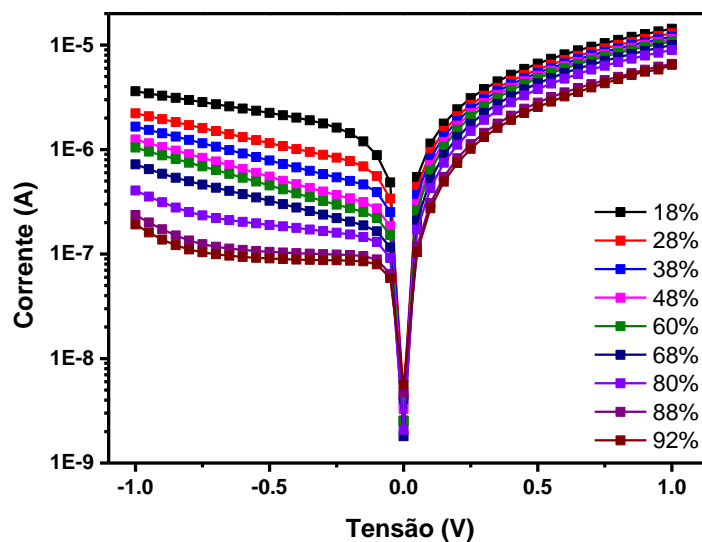
**Figura 24** – Corrente  $\times$  tensão do PEDOT:PSS sobre eletrodo interdigitado de ouro em diferentes UR.



**Figura 25** – Resistência do PEDOT:PSS para diferentes UR.

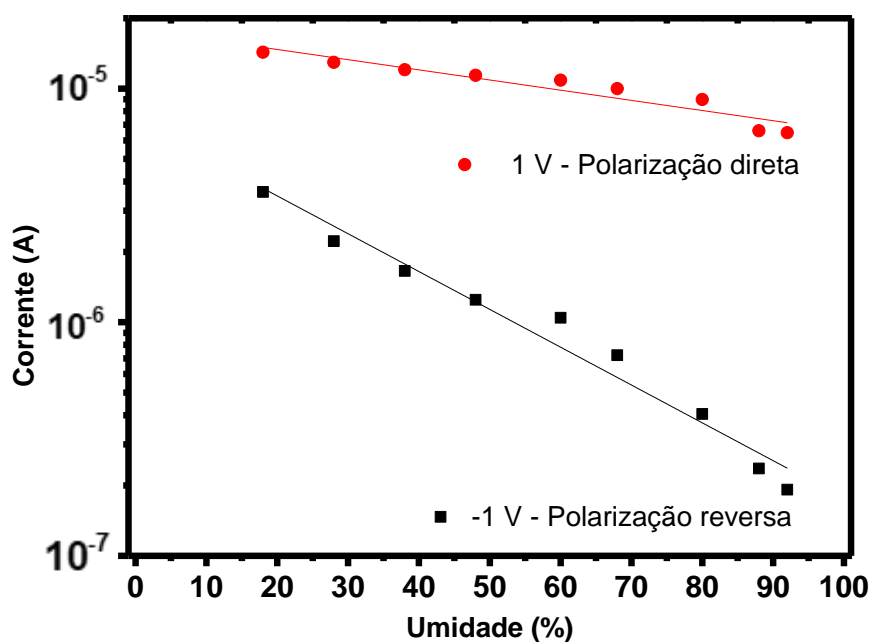
Na Figura 26 mostra-se as curvas de corrente em função da tensão para o diodo exposto na câmara de umidade controlada com a umidades variando entre 18% e 92%. A primeira medida, foi realizada em um ambiente com umidade de 18%. Nesta condição o diodo apresenta uma retificação baixa, aproximadamente 4 vezes e valores de corrente elevados tanto para polarização reversa quanto a direta, sendo de  $\sim 3,5 \mu\text{A}$  e  $\sim 14 \mu\text{A}$ ,

respectivamente. Com o aumento da umidade, a corrente na polarização reversa diminui acentuadamente enquanto na polarização direta há uma variação menor. Observa-se, portanto, um aumento na razão de retificação que alcança o valor de 34 vezes em 1V. Como na Figura 24 mostrou-se que a UR produz pequena variação no filme de PEDOT:PSS, pode se inferir que as mudanças observadas para o diodo, na Figura 26 sejam provenientes de uma interação das moléculas do ambiente com o ZnO ou na interface do ZnO com o PEDOT:PSS.



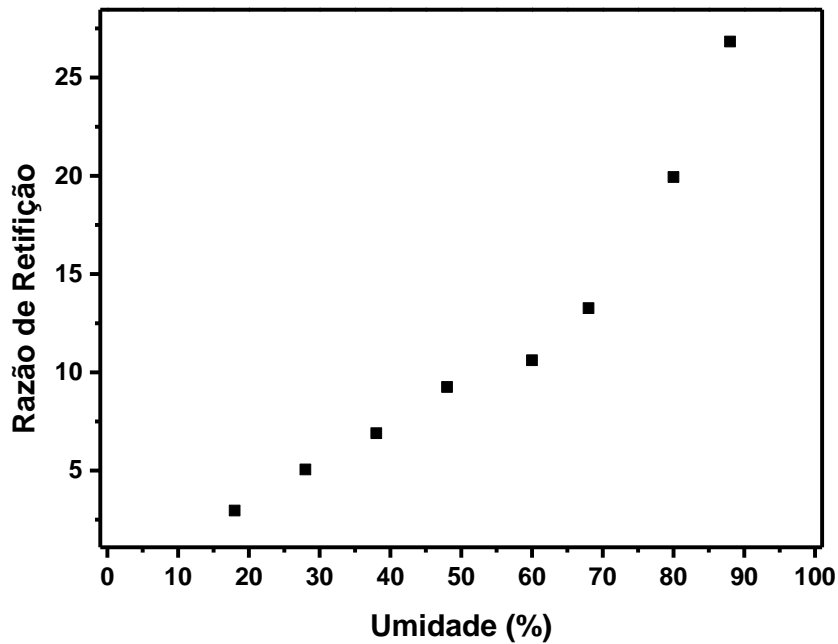
**Figura 26** - Medida de Corrente  $\times$  Tensão para o diodo de Al/ZnO/PEDOT:PSS para diferentes umidades sem a incidência de RUV.

Na Figura 27, apresenta-se os valores de corrente em polarização direta (1 V) e polarização reversa (- 1 V) em função da umidade. Observa-se que a corrente no diodo decresce com o aumento da umidade, tanto para a polarização direta quanto para a polarização reversa, porém o decréscimo em polarização reversa é muito mais acentuado.



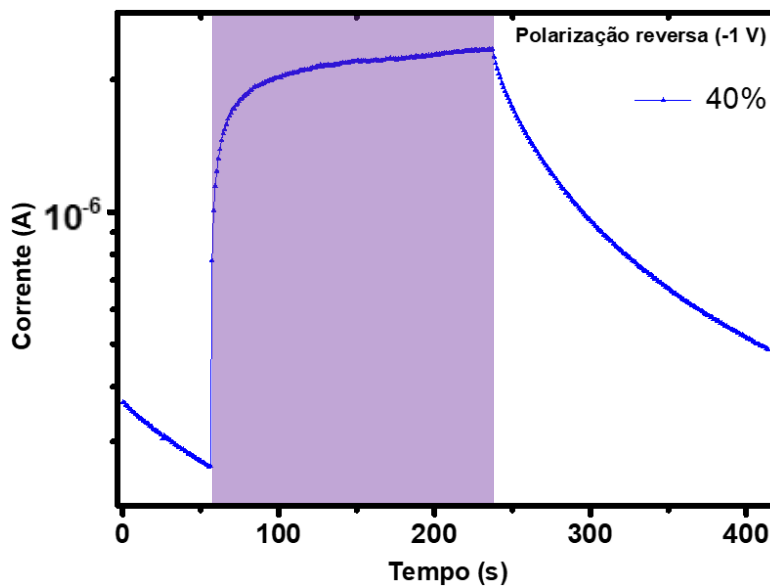
**Figura 27** – Gráfico de Corrente × Umidade para o diodo, sendo os pontos vermelho para a polarização direta (1V) e os pontos preto para a polarização reversa (1V).

Na Figura 28 mostra-se o gráfico de razão de retificação × umidade. Ressalta-se que a razão de retificação corresponde à divisão dos valores de corrente direta pela corrente reversa mostrada na Figura 27. A razão de retificação aumenta junto com a umidade, indo de 4 vezes em 17% de umidade e passando de 25 vezes em 86% de umidade.



**Figura 28** - Razão de Retificação  $\times$  Umidade em uma tensão de 1 V para o Diodo Al/ZnO/PEDOT:PSS.

Na Figura 29 é apresentada a medida de corrente  $\times$  tempo para o diodo na polarização reversa, com tensão constante de -1 V, em ambiente com 40% de UR, mostrando o efeito da Radiação UV. Inicia-se a medida no escuro e a seguir liga-se o LED para incidir RUV sobre a amostra. A corrente proveniente da fotogeração é bem definida e causa um grande aumento na corrente. Observa-se que ao incidir RUV a curva a corrente aumenta rapidamente. No entanto o decréscimo da corrente quando cessa a incidência de RUV é muito mais lento. Como a medida foi realizada durante 180s sob radiação seguida de 180s no escuro, a corrente não decai para os valores iniciais.

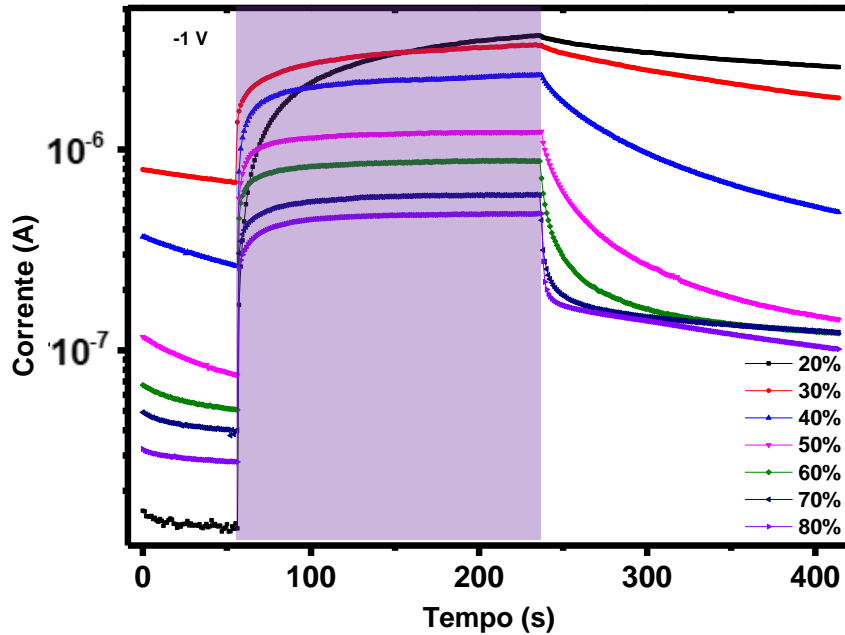


**Figura 29** – Corrente  $\times$  tempo para o diodo em polarização reversa (-1V) sob RUV (faixa roxa) durante 180s, seguido de medida no escuro por outros 180s.

Na Figura 30 é apresentada a medida de corrente  $\times$  tempo para o diodo na polarização reversa, com tensão constante de -1 V, em diferentes valores de UR. Quanto mais seco o ambiente maior é a corrente medida sob radiação, ou seja, maior é a contribuição da fotocorrente. Quando se tem UR de 20% a corrente no escuro é de  $\sim 13$  nA, chegando em  $\sim 3,6$   $\mu$ A quando irradiado. Para esta condição de baixa umidade a corrente decai muito lentamente, chegando em  $2,6$   $\mu$ A após 180 s no escuro. Quando se tem UR de 80% o dispositivo apresenta um aumento de corrente de  $\sim 17$  vezes (de 28 nA para 480 nA) sob RUV e sua recuperação é muito mais significativa, chegando a até 100 nA.

Observa-se na Figura 30 que a corrente inicial, no escuro, para a umidade de 20% é da ordem de 10 nA. Este valor inicial aumenta muito para os outros valores de umidade. Isto porque não foi esperado o tempo suficiente para que toda a fotocorrente persistente decaísse. Inclusive, pode se notar que a corrente inicial no escuro é, para todos os valores de umidade, “ligeiramente” inferior à corrente final da curva anterior. Neste ponto é

importante ressaltar que a ordem das medidas corresponde aos em valores crescentes de umidade.



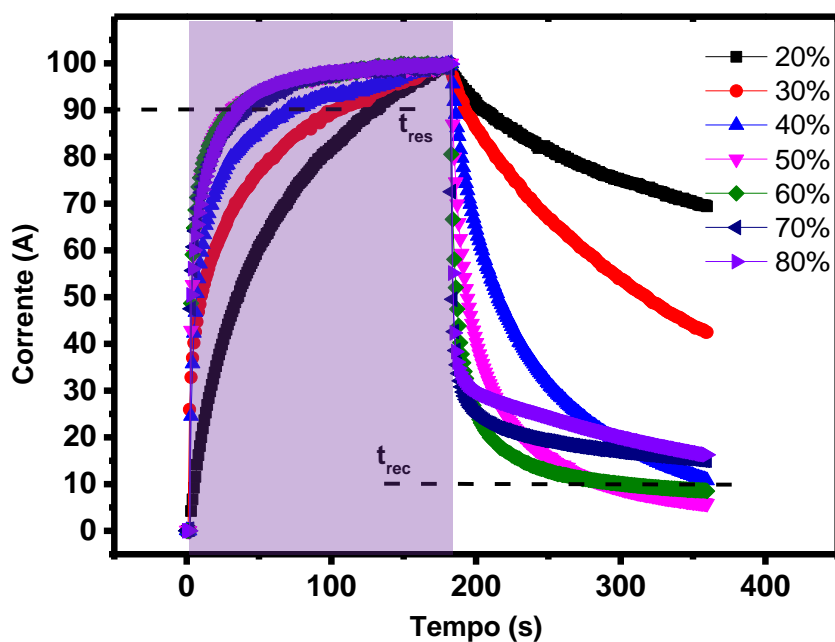
**Figura 30** – Corrente  $\times$  tempo para o diodo em polarização reversa com UR de 20% a 80%.

Para avaliar a velocidade com qual o diodo responde a RUV para as diferentes umidades, as curvas de corrente  $\times$  tempo foram normalizadas em função dos valores máximos de corrente<sup>13</sup>, para poder ser extraídos os tempos de resposta e recuperação. Na Figura 31 são mostradas essas curvas normalizadas em escala linear. Observa-se que, de forma similar ao fotorresistor, o diodo também apresenta uma resposta mais lenta para umidades menores.

O lado direito da Figura 31 mostra a corrente é normalizada pelo valor máximo, isto é, pelo valor do início do período de decaimento durante a recuperação. Nota-se que os tempos de relaxação do decaimento são bastante diferentes daqueles observados sob RUV, apresentando uma taxa de decaimento mais acentuada quando a umidade é mais

<sup>13</sup> Os valores em cada curva de corrente foram divididos pelo valor máximo no final do período sob RUV.

elevada de modo geral, as repostas no diodo, são mais lentas que no fotorresistor. Esse caso já era esperado, pois nesse dispositivo, mesmo tendo o PEDOT:PSS como eletrodo superior que é um material permeável a gás, ele apresenta uma resistência tanto para adsorção quanto para dessorção de moléculas, justificando essas respostas mais lentas.

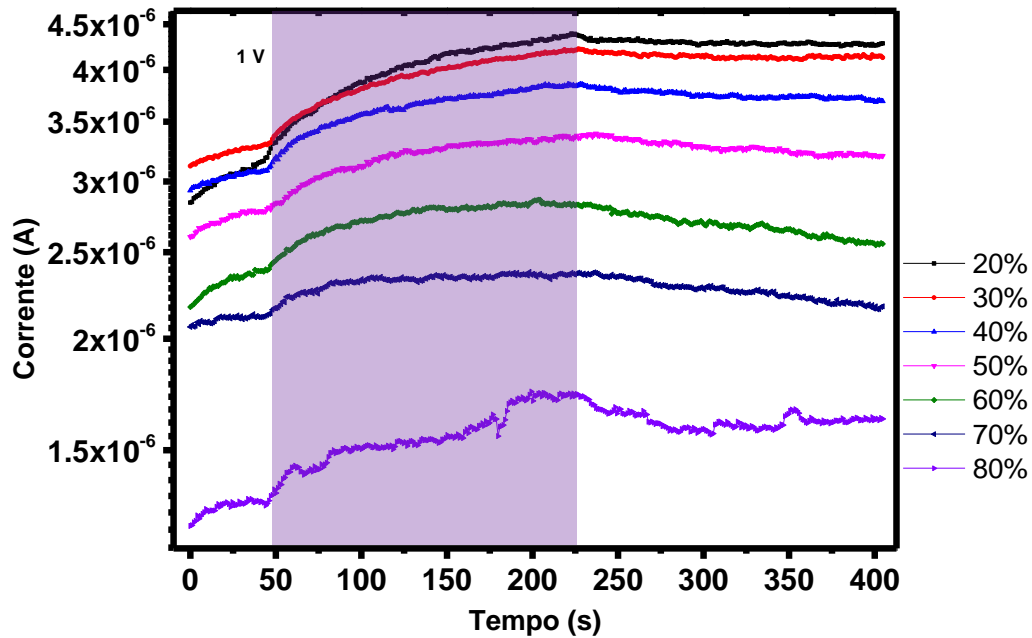


**Figura 31** – Corrente normalizada  $\times$  tempo em função da umidade para o diodo em polarização reversa.

Na Figura 32 mostra-se as curvas de corrente  $\times$  tempo para a polarização direta, ou seja, em 1 V. Nota-se que: i) não há uma transição tão abrupta ao incidir ou cessar a RUV, quanto a que se observa na polarização reversa; ii) a corrente diminui quando aumenta a umidade; iii) o tempo de relaxação ao incidir RUV e no decaimento parece variar ligeiramente com a umidade; e iv) a variação na corrente é muito menor ao comparar com corrente na polarização reversa.

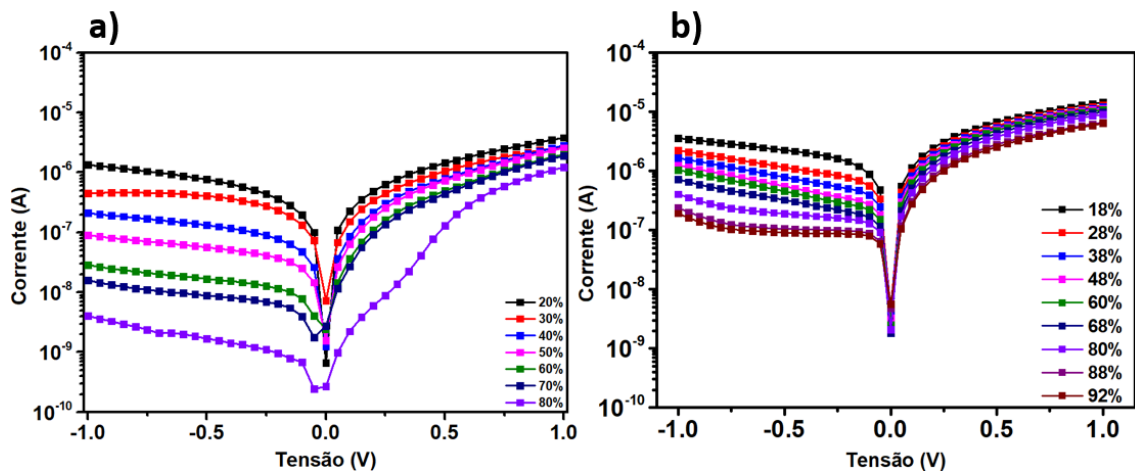
Na Figura 32 a região da curva medida sob iluminação está sombreada em azul. Sem esta marcação é difícil distinguir o momento em que é incidindo a RUV e o momento que ela é cessada, pois as variações são pequenas. Esse fenômeno se dá por conta de que

a fotocorrente é muito menor que a corrente medida em polarização direta, ao passo que em polarização reversa ela é bastante significativa.



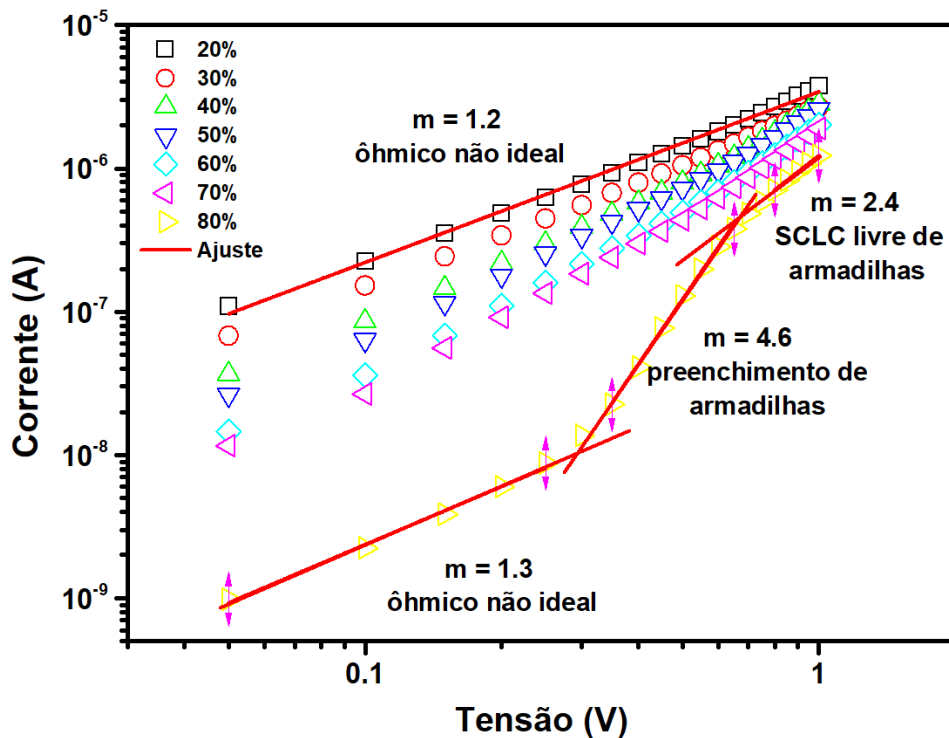
**Figura 32** – Corrente  $\times$  tempo para o diodo em polarização direta em diferentes teores de umidade. A faixa roxa mostra o período sob incidência de RUV.

Na Figura 33a é mostrado as curvas de corrente  $\times$  tensão medida após incidência de RUV. Na Figura 33b é apresentado novamente o gráfico mostrado anteriormente na Figura 26, que é obtido antes de incidir RUV no dispositivo, para facilitar a comparação. Observa uma diminuição tanto na corrente em polarização reversa quando em polarização direta. Isto devido à fotocondutividade persistente. Nota-se que na polarização direta, o diodo apresenta uma diferença de apenas 3 vezes nas curvas ao variar a umidade, enquanto na polarização reversa, essa diferença é mais acentuada, chegando a mais de 340 vezes.



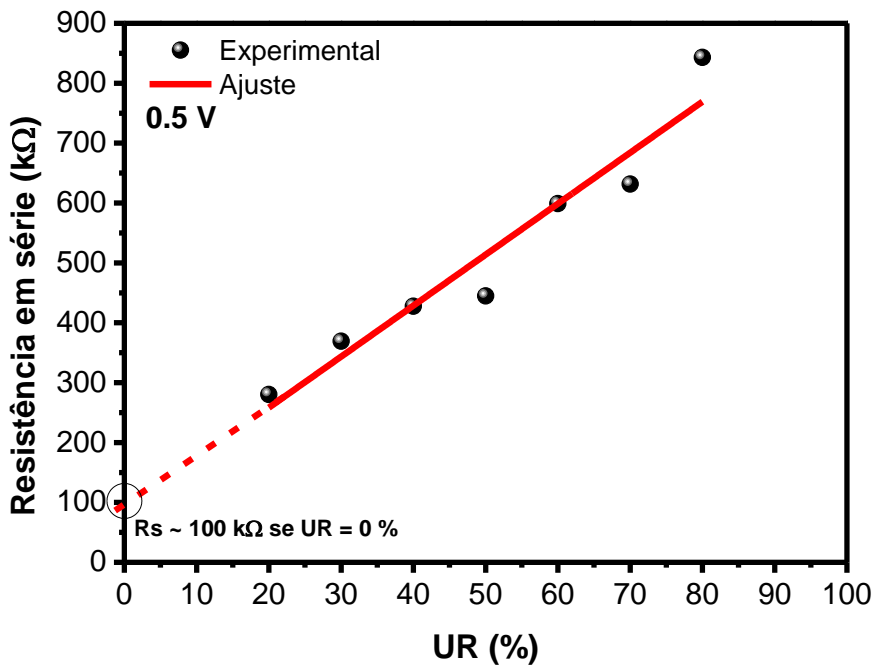
**Figura 33** – Corrente  $\times$  tensão para o diodo após a) incidência RUV e variação da umidade. b) curvas trazidas da Figura 26 para serem comparadas lado a lado.

A partir do gráfico da Figura 33a, é possível extrair vários parâmetros do diodo, como resistência em série ( $R_s$ ) e resistência em paralelo ( $R_p$ ) e estudar os mecanismos de transporte dominante. Na Figura 34 é mostrado um gráfico de  $\log$  da corrente  $\times$   $\log$  da tensão para as medidas realizadas após a irradiação e variando a umidade. Nas curvas é possível analisar que somente a curva com UR em 80% aparentou características típicas esperadas para um diodo, pois ela iniciou com uma corrente limitada por cargas espaciais, passando por uma corrente de preenchimento de armadilhas chegando até um comportamento ôhmico não ideal. Nessa situação, a umidade contribuiu efetivamente para eliminar os efeitos da RUV no ZnO, comportamento que também é visto na medida de Corrente  $\times$  tempo para a umidade de 80% em que se tem um decaimento acentuado. Quando analisa o outro extremo, UR de 20% é observado um comportamento aproximadamente ôhmico para todas as curvas. Aparentemente tem-se um comportamento livre de efeito de armadilhas e ainda longe de atingir a limitação pelo acúmulo de cargas espaciais. Isto porque, as armadilhas estão preenchidas devido a incidência da RUV.

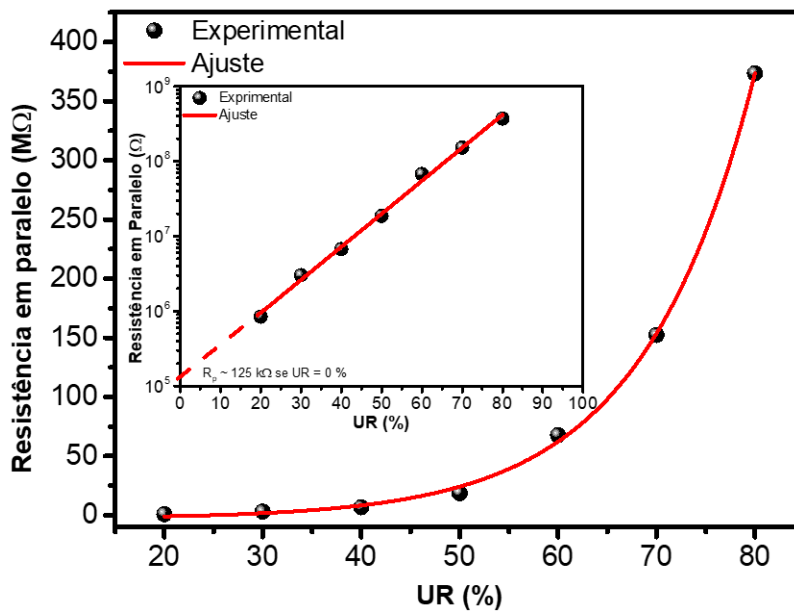


**Figura 34** – log da corrente  $\times$  log da tensão para as curvas de diodo em função da umidade. Retas em vermelho são os ajustes para obter as inclinações e consequentemente os mecanismos de transporte.

Ao derivar curva de corrente  $\times$  tensão, é possível obter os valores de  $R_s$  e  $R_p$ . Na Figura 35 é mostrada a  $R_s \times UR$  para a tensão de 0,5 V. Observa-se uma dependência aproximadamente linear, que ao extrapolar para uma UR 0 %, ou seja, sem a presença de umidade, obtém um valor de  $R_s$  de  $\sim 100$  K $\Omega$ . Na polarização reversa, tem-se o valor da resistência em paralelo,  $R_p$ , a qual é mostrado na Figura 36. Observa-se que  $R_p$  varia exponencialmente com a UR pois como mostrado no da figura, o valor  $R_p \times$  tensão nos dá uma reta, sendo esse um comportamento desejado para sensores.



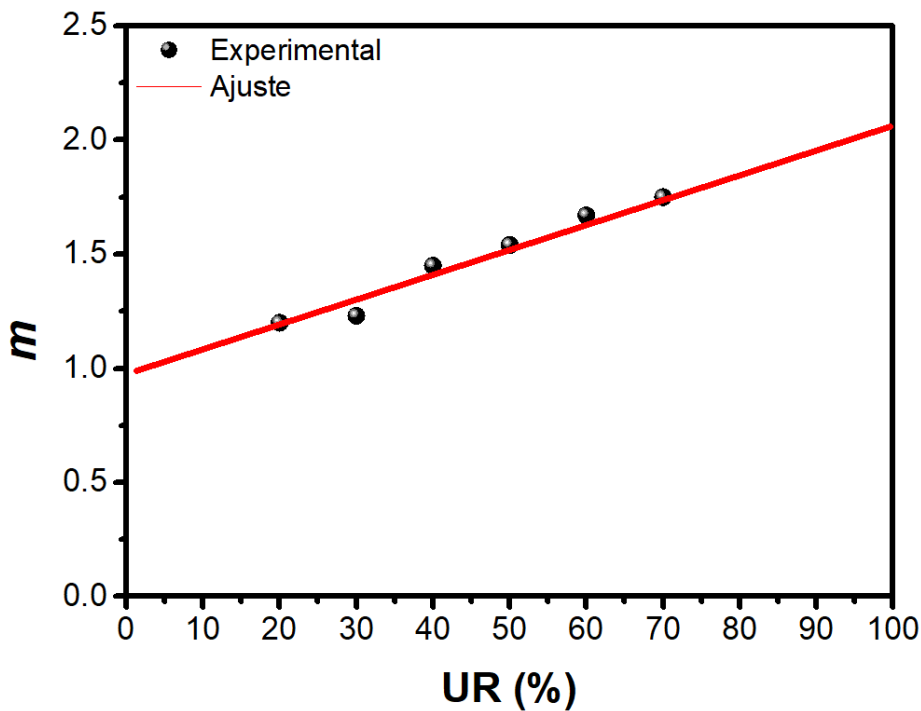
**Figura 35** – Resistência em série  $\times$  UR para o diodo em uma tensão de 0,5 V.



**Figura 36** – Resistência em paralelo  $\times$  UR para o diodo em uma tensão de 0,5 V. No inset da figura é mostrado o mesmo gráfico na escala semi logarítmica.

Na Figura 38 mostra-se o fator  $m$ , que corresponde à inclinação do gráfico de corrente em função da voltagem para os diferentes valores de umidade, obtido para a tensão de 0.5 V (observe a Figura 31). Quando  $m$  é igual a 1 tem-se um regime de

condução ôhmica e quando  $m = 2$  tem-se o regime denominado de corrente limitada por cargas espaciais.



**Figura 37** – Fator  $m$  em função da umidade para polarização direta, com tensão de 0.5V, após RUV.

O valor de  $m$  mostrado na Figura 37 foi obtido em polarização direta, com tensão de 0.5V, após RUV. Observa-se uma variação linear deste fator de forma que ao extrapolar a reta para uma condição que representaria o ambiente completamente seco, isto é, UR=0, tem-se um regime Ôhmico ( $m = 1$ ), e ao extrapolar para uma condição de 100% de umidade relativa tem-se um regime de condução dominado pelas cargas espaciais ( $m=2$ ). Ressalta-se que  $m$  é a derivada da corrente em função da tensão ( $m = \frac{d \log I}{d \log V}$ ) e assim este resultado é interessante porque variando a tensão nesta condição de polarização, medindo a corrente e fazendo a derivada tem-se uma medida em regime dinâmico da umidade. No entanto ressalta-se que esta análise é resultado de medidas preliminares e mais estudos devem ser feitos para explorar o indicativo aqui apresentado.

## 5. Conclusão

Com o estudo realizado até o momento, foi possível obter bons filmes de ZnO através da técnica de deposição por spray pirólise. Para isso utilizou um sistema de deposição de fabricação própria a partir do acoplamento de um aerógrafo a uma impressora 3D, em que o jato de spray é direcionado a uma base previamente aquecida. Com esse sistema foi possível depositar o ZnO sobre os eletrodos paralelos de alumínio para formar o fotorresistor e depositou o PEDOT:PSS sobre o Al/ZnO para formar o Diodo.

O filme de ZnO apresentou o máximo de absorbância em torno de 355 nm. Notou-se que filmes de ZnO depositados a 350 °C, não chegou nem a 30% de absorbância dos filmes depositados a 400 e 450 °C. Para essas duas últimas temperaturas, a diferença foi de menos de 10% na absorbância nas amostras de ZnO contendo 30 camadas. Por conta dessa pequena diferença, e exigir menos do sistema, foi escolhido a amostra de 30 camadas depositada a 400 °C para compor o fotorresistor e o diodo.

O fotorresistor apresentou uma boa resposta a RUV, tendo uma razão entre  $I_{RUV}/I_E$  de quase 3 ordens de grandeza, saindo de 0,1 nA indo a ~10  $\mu$ A. Com os ajustes das curvas de  $I \times t$ , foi visto que os tempos de relaxação obtidos, nos mostram que o fenômeno de adsorção de espécies de oxigênio no ZnO é mais rápido que a dessorção dele. Mas em contrapartida a sensibilidade aumenta exponencialmente com a umidade, alcançando valores de  $1,3 \times 10^3$  e  $6,6 \times 10^3$  para uma umidade de 17% e 76% de umidade respectivamente.

A partir da normalização da medida de corrente  $\times$  tempo, foi possível comparar as curvas em relação a umidade. Concluiu-se que ambos os tempos são diretamente proporcionais a umidade. Em um ambiente com umidade de 17% os valores de  $t_{rep}$  e  $t_{rec}$

foram de 11,6 e 21,1 s respectivamente. Já para uma umidade de 87% os teve-se os tempos de 67,7 e 124,9 s.

As medidas elétricas realizadas no PEDOT:PSS em diferentes UR, mostrou que ele tem uma boa estabilidade a essas variações. Para o ZnO, foi observado mudança em suas curvas de corrente  $\times$  tensão em relação a umidade. Para umidade mais baixas (18%), o diodo apresentou uma retificação de apenas 4 vezes. Para maiores umidades (92%), a retificação aumentou para 34 vezes, sendo que a corrente na polarização direta permaneceu quase a mesma e teve uma mudança maior na polarização reversa.

Nesse estudo foi mostrado que os tempos de resposta e decaimento para o diodo sob RUV, são mais lentos que para o fotorresistor. Esse fato se dá por conta de que mesmo o PEDOT:PSS não estar interagindo com a umidade, ele atua como um agente que dificulta os processos de adsorção e dessorção molecular no ZnO.

As  $R_s$  e  $R_p$  do diodo em função da umidade apresentaram comportamentos linear e exponencial respectivamente em 0,5 V. Quando extrapolado para uma UR de 0%, a  $R_s$  converge para  $\sim 100 \text{ k}\Omega$  e a  $R_p$  para um valor de  $\sim 125 \text{ k}\Omega$ . Quando analisado a influência da umidade no mecanismo de condução para o mesmo dispositivo, verificou-se que a inclinação ( $m$ ) varia linearmente em função da umidade, partindo de uma condução ôhmica em ambiente mais seco, e chegando a uma condução limitada por carga espacial em ambiente mais úmido.

## 6. Referência

- [1] CATARINUCCI, L., TEDJINI, S., COLELLA, R., CHIETERA, F. P., ZANNAS, K., & KADDOUR, D. (2020). 3D-Printed Barcodes as RFID Tags. 2020 International Workshop on Antenna Technology (iWAT). doi:10.1109/iwat48004.2020.1570613640.
- [2] Fernández-Ramos, M. D., Pageo-Cabrera, M., Capitán-Vallvey, L. F., & Pérez de Vargas-Sansalvador, I. M. (2021). Inkjet-printed O<sub>2</sub> gas sensors in intelligent packaging. *The Analyst*, 146(10), 3177–3184. doi:10.1039/d1an00295c.
- [3] Lozitskaya, A. V., Kondratov, A. P., Baranov, V. A., & Cherkasov, E. P. (2020). Printed Load Cells on Clothing Made of Fire-Protective Fabric. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 714, 012017. doi:10.1088/1757-899x/714/1/012017.
- [4] Vu, C. C., Nguyen, T. T., Kim, S., & Kim, J. (2021). Effects of 3D Printing-Line Directions for Stretchable Sensor Performances. *Materials*, 14(7), 1791. doi:10.3390/ma14071791
- [5] Hembram, K., Sivaprakasam, D., Rao, T. N., & Wegner, K. (2013). Large-scale manufacture of ZnO nanorods by flame spray pyrolysis. *Journal of Nanoparticle Research*, 15(2). doi:10.1007/s11051-013-1461-4.
- [6] Li, Z., Liang, Y., Zhong, Z., Qian, J., Liang, G., Zhao, K., ... Tian, W. (2015). A low-work-function, high-conductivity PEDOT:PSS electrode for organic solar cells with a simple structure. *Synthetic Metals*, 210, 363–366. doi:10.1016/j.synthmet.2015.11.006.
- [7] Vieira, Douglas Henrique Desenvolvimento de um fotodetector UV usando um diodo Schottky e um transistor à base de ZnO por spray pyrolysis / Douglas Henrique Vieira. -- Presidente Prudente, 2020 132 p
- [8] Özgür, Ü., Alivov, Y. I., Liu, C., Teke, A., Reshchikov, M. A., Doğan, S., ... Morkoç, H. (2005). A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, 98(4), 041301. doi:10.1063/1.1992666.
- [9] Fortunato, E., Barquinha, P., & Martins, R. (2012). Oxide Semiconductor Thin-Film Transistors: A Review of Recent Advances. *Advanced Materials*, 24(22), 2945–2986. doi:10.1002/adma.201103228.
- [10] Gómez-Pozos, H., Karthik, T. V. K., de la L. Olvera, M., Barrientos, A. G., Cortés, O. P., Vega-Pérez, J., Rodríguez-Lugo, V. (2017). ZnO thin films as propane sensors: Band structure models to explicate the dependence between the structural and morphological properties on gas sensitivity. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 106, 16–28. doi:10.1016/j.jpics.2017.02.012.
- [11] Leonardi, S. (2017). Two-Dimensional Zinc Oxide Nanostructures for Gas Sensor Applications. *Chemosensors*, 5(2), 17. doi:10.3390/chemosensors5020017.

- [12] Yawale, S. P., Yawale, S. S., & Lamdhade, G. T. (2007). Tin oxide and zinc oxide based doped humidity sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 135(2), 388–393. doi:10.1016/j.sna.2006.08.001.
- [13] Jacobs, C. B., Maksov, A. B., Muckley, E. S., Collins, L., Mahjouri-Samani, M., Ievlev, A., ... Ivanov, I. N. (2017). UV-activated ZnO films on a flexible substrate for room temperature O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O sensing. *Scientific Reports*, 7(1). doi:10.1038/s41598-017-05265-5.
- [14] Chauhan, M., Singh, V. K. (2022) Hydrothermally grown ZnO nanorods based optical fiber sensor for salinity detection, *Measurement*, 203, doi.org/10.1016/j.measurement.2022.111913.
- [15] Rani, M.; Iqbal, J.; Israr, M.; Asim, M.; Javaria, Athar, T. (2022) CuO-decorated ZnO nanosheets with enhanced dielectric characteristics and visible light-driven photocatalytic activity towards organic pollutants, *Journal of Nanoparticle Research*, 24, doi.org/10.1007/s11051-022-05559-4.
- [16] Zhang, B.; Xia, Y.; Zhang, S.; Xu, Y.; Dong, Y.; Yu, P.; Ni, Y.; Wei, Q.; Guo, L.; Wang, J. (2022) ZnO Nanowires with Increasing Aspect Ratios for Room-Temperature NO<sub>2</sub> Gas Sensing, 5, *ACS Applied Nano Materials*, doi.org/10.1021/acsnm.2c01941.
- [17] Das, S.; Kumar, S.; Singh, J.; Kumar, M. (2022) Decoration of laser-ablated ZnO nanoparticles over sputtered deposited SnO<sub>2</sub> thin film based formaldehyde sensor, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 367, doi.org/10.1016/j.snb.2022.132114.
- [18] Fasquelle, D.; Deputier, S.; Bouquet, V.; Guilloux-Viry, M. (2022) Effect of the Microstructure of ZnO Thin Films Prepared by PLD on Their Performance as Toxic Gas Sensors, *Chemosensors*, 10, doi.org/10.3390/chemosensors10070285.
- [19] Krunk, M., Dedova, T., & Oja Açıık, I. (2006). Spray pyrolysis deposition of zinc oxide nanostructured layers. *Thin Solid Films*, 515(3), 1157–1160. doi:10.1016/j.tsf.2006.07.134.
- [20] A. J. Gimenez and J. M. Ya, “ZnO - Paper Based Photoconductive UV Sensor,” vol. 2, no. 3, pp. 282–287, 2011.
- [21] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, “Intrinsic n-type versus p-type doping asymmetry and the defect physics of ZnO,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 63, no. 7, pp. 1–7, 2001.
- [22] S. S. Shinde and K. Y. Rajpure, “High-performance UV detector based on Ga-doped zinc oxide thin films,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 22, pp. 9595–9599, 2011.
- [23] L. Tsai, S. Chiu, and J. G. Lu, “Electrical conduction mechanisms in natively doped ZnO nanowires ( II ),” no. ii, 2010.
- [24] L. Schmidt-mende and J. L. Macmanus-driscoll, “ZnO - nanostructures, defects, and devices,” *Mater. Today*, vol. 10, no. 5, pp. 40–48, 2007.
- [25] Z. Ke, Z. Yang, M. Wang, M. Cao, Z. Sun, and J. Shao, “Low temperature annealed ZnO film UV photodetector with fast photoresponse,” *Sensors Actuators, A Phys.*, vol. 253, pp. 173–180, 2017.

- [26] J. K. Gomes, Tiago Carneiro, Dinesh Kumar, Lucas Fugikawa dos Santos, Neri Alves, “Application of screening to optimise the anodization processing for aluminium oxide gate dielectrics in ZnO thin film transistors.” *ACS Combinatorial Science*. doi:10.1021/acscombsci.8b00195.
- [27] J. Wang, R. Chen, L. Xiang, and S. Komarneni, “Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 7, pp. 7357–7377, 2018.
- [28] S. W. Cho, C. H. Ahn, M. G. Yun, S. H. Kim, and H. K. Cho, “Effects of growth temperature on performance and stability of zinc oxide thin film transistors fabricated by thermal atomic layer deposition,” *Thin Solid Films*, vol. 562, pp. 597–602, 2014.
- [29] P. Liu, C. Chang, and C. Fuh, “Enhancement of reliability and stability for transparent amorphous indium-zinc-tin-oxide thin film transistors,” *RSC Adv.*, vol. 6, pp. 106374–106379, 2016.
- [30] S. Wilken, J. Parisi, and H. Borchert, “Role of Oxygen Adsorption in Nanocrystalline ZnO Interfacial Layers for Polymer – Fullerene Bulk Heterojunction Solar Cells,” vol. 2, 2014.
- [31] G. Chai, O. Lupan, L. Chow, and H. Heinrich, “Crossed zinc oxide nanorods for ultraviolet radiation detection,” vol. 150, pp. 184–187, 2009.
- [32] P. M. Wojcik, L. D. Bastatas, N. Rajabi, P. V. Bakharev and D. N. McIlroy, “The effects of sub-bandgap transitions and the defect density of states on the photocurrent response of a single ZnO-coated silica nanospring,” *Nanotechnology*, vol 32, 035202.
- [33] Jacobs, C. B., Maksov, A. B., Muckley, E. S., Collins, L., Mahjouri-Samani, M., Ievlev, A., Ivanov, I. N. (2017). UV-activated ZnO films on a flexible substrate for room temperature O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O sensing. *Scientific Reports*, 7(1). doi:10.1038/s41598-017-05265-5.
- [34] Boylestad, Robert L. *Dispositivos eletrônicos e teoria de circuitos / Robert L. Boylestad, Louis Nashelsky; tradução Sônia Midori Yamamoto; revisão técnica Alceu Ferreira Alves. – 11. ed. – São Paulo: Pearson Education do Brasil, 2013.*
- [35] Ayyildiz, E., Türüt, A., Efeoğlu, H., Tüzemen, S., Sağlam, M., & Yoğurtçu, Y. K. (1996). Effect of series resistance on the forward current-voltage characteristics of Schottky diodes in the presence of interfacial layer. *Solid-State Electronics*, 39(1), 83–87. doi:10.1016/0038-1101(95)00093-9.
- [36] Kuang, Q., Lao, C., Wang, Z. L., Xie, Z., & Zheng, L. (2007). High-Sensitivity Humidity Sensor Based on a Single SnO<sub>2</sub> Nanowire. *Journal of the American Chemical Society*, 129(19), 6070–6071. doi:10.1021/ja070788m.
- [37] Wang, Z., Shi, L., Wu, F., Yuan, S., Zhao, Y., & Zhang, M. (2011). The sol–gel template synthesis of porous TiO<sub>2</sub> for a high performance humidity sensor. *Nanotechnology*, 22(27), 275502. doi:10.1088/0957-4484/22/27/275502.

- [38] Qiu, Y., & Yang, S. (2007). ZnO Nanotetrapods: Controlled Vapor-Phase Synthesis and Application for Humidity Sensing. *Advanced Functional Materials*, 17(8), 1345–1352. doi:10.1002/adfm.200601128.
- [39] Ates, T., Tatar, C., & Yakuphanoglu, F. (2013). Preparation of semiconductor ZnO powders by sol–gel method: Humidity sensors. *Sensors and Actuators A: Physical*, 190, 153–160. doi:10.1016/j.sna.2012.11.031.
- [40] Zhang, M., Yuan, Z., Song, J., & Zheng, C. (2010). Improvement and mechanism for the fast response of a Pt/TiO<sub>2</sub> gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 148(1), 87–92. doi:10.1016/j.snb.2010.05.001.
- [41] Aguir, K., Lemire, C., & Lollman, D. B. . (2002). Electrical properties of reactively sputtered WO<sub>3</sub> thin films as ozone gas sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 84(1), 1–5. doi:10.1016/s0925-4005(02)00003-5.
- [42] Hsu, C.-L., Chang, L.-F., & Hsueh, T.-J. (2017). Light-activated humidity and gas sensing by ZnO nanowires grown on LED at room temperature. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 249, 265–277. doi:10.1016/j.snb.2017.04.083.
- [43] A. S. Mokrushin, I. A. Nagornov, T. L. Simonenko, N. P. Simonenko, P. Yu. Gorobtsov, I. A. Arkhipushkin, E. P. Simonenko, Vladimir G. Sevastyanov, Nikolay T. Kuznetsov, "Gas-sensitive nanostructured ZnO films praseodymium and europium doped: Electrical conductivity, selectivity, influence of UV irradiation and humidity,". *Applied Surface Science*, Vol. 589, 2022, ISSN 0169-4332, doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.152974.
- [44] Khojier, K. (2017). Investigation of ZnO Thin Film Synthesized by Spray Pyrolysis Method as a Toxic Gases Sensor. *Journal of Electronic Materials*, 46(10), 5889–5894. doi:10.1007/s11664-017-5583-9
- [45] Heuser, T. A., Chapin, C. A., Holliday, M. A., Wang, Y., & Senesky, D. G. (2022). Effect of proton irradiation temperature on persistent photoconductivity in zinc oxide metal-semiconductor-metal ultraviolet photodetectors. *Journal of Applied Physics*, 131(15), 155701. doi.org/10.1063/5.0077210.
- [46] Wang, C.-J., Yang, X., Zang, J.-H., Chen, Y.-C., Lin, C.-N., Liu, Z.-X., & Shan, C.-X. (2020). Ultraviolet Irradiation Dosimeter Based on Persistent Photoconductivity Effect of ZnO. *Chinese Physics B*. doi:10.1088/1674-1056/ab8891.
- [47] Yadav, H. K., & Gupta, V. (2012). A comparative study of ultraviolet photoconductivity relaxation in zinc oxide (ZnO) thin films deposited by different techniques. *Journal of Applied Physics*, 111(10), 102809. doi:10.1063/1.4714715.
- [48] Li, Y., Della Valle, F., Simonnet, M., Yamada, I., & Delaunay, J.-J. (2009). Competitive surface effects of oxygen and water on UV photoresponse of ZnO nanowires. *Applied Physics Letters*, 94(2), 023110. doi:10.1063/1.3073042.
- [49] Ben Elkamel, I., Hamdaoui, N., Mezni, A., Ajjel, R., & Beji, L. (2019). Synthesis and characterization of Cu doped ZnO nanoparticles for stable and fast response UV photodetector at low noise current. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. doi:10.1007/s10854-019-01276-2.

## Apêndice I – Programação utilizada na impressora 3d

Como mencionado no texto, a linguagem de programação utilizada nesse trabalho foi a .gcode. Cada linha da programação tem a função de setar parâmetro e/ou comandar um movimento do motor de passo. O programa manda o sinal para os *hardwares* na ordem da leitura do código, que é de cima para baixo e da esquerda para a direita. Logo abaixo é mostrado a programação geral que fui utilizado nas deposições dos materiais pela técnica de spray.

G21 - Seta as unidades em milímetros

G91 - Usa coordenadas incrementais

;1° camada

G1 Y2.4 F500 – Pulveriza a solução do aerógrafo

G1 X70 F2000 – Movimenta o aerógrafo para a direita

G1 Y-2.4 F800 – Interrompe a pulverização

M140 S1000 - Liga o exaustor

G4 P15000 - Espera 15 segundos

M140 S0 - Desliga o exaustor

G4 P5000 - Espera 10 segundos

;2° camada

G1 Y2.4 F500 – Pulveriza a solução do aerógrafo

G1 X70 F2000 – Movimenta o aerógrafo para a esquerda (retorna na posição inicial)

G1 Y-2.4 F800 – Interrompe a pulverização

M140 S1000 - Liga o exaustor

G4 P15000 – Espera 15 segundos

M140 S0 – Desliga o exaustor

G4 P5000 - Espera 10 segundos

- ; F - Taxa de velocidade dos motores
- ; G4 - Comando de tempo
- ; P - Taxa de tempo em milissegundos

A execução da programação até o final da segunda camada, constitui um ciclo. Essa foi a programação base para todos os filmes depositados pela técnica de spray. A quantidade de camadas constitui em aumentar o número de camadas.

## Apêndice II – Programação na câmara de umidade

Abaixo é mostrado a programação em linguagem C++ que foi utilizada no trabalho tanto para controlar a umidade quanto para ligar e desligar o LED UV dentro da câmara.

```
1. #define ar_úmido 2 //PINO DIGITAL UTILIZADO PELO MÓDULO RELÉ
2. #define ar_seco 3
3. #define LED 4
4. int tempo = 20;
5. int i = 0;

6. unsigned long time;
7. int umidade = 0;
8. #include "dht.h" //INCLUSÃO DE BIBLIOTECA
9. const int pinoDHT11 = A2; //PINO ANALÓGICO UTILIZADO PELO DHT11
10. dht DHT; //VARIÁVEL DO TIPO DHT

11. void setup() {
12. pinMode(ar_úmido, OUTPUT); //DEFINE O PINO COMO SAÍDA
13. pinMode(ar_seco, OUTPUT); //DEFINE O PINO COMO SAÍDA
14. pinMode(LED, OUTPUT); //DEFINE O PINO COMO SAÍDA
15. Serial.begin(9600); //INICIALIZA A SERIAL
16. delay(2000); //INTERVALO DE 2 SEGUNDO ANTES DE INICIAR
17. digitalWrite(LED, LOW); //Garante que o LED inicie desligado

18. Serial.println();
19. Serial.println("* ----- *");
20. Serial.println("* Camara de umidade - LaDSOr 2020 *");
21. Serial.println("* ----- *");
22. Serial.println();
23. Serial.println("Informe a % da umidade desejada ");

24. while(umidade == 0)
25. {
26. if(Serial.available() > 0)
27. {
28. umidade = Serial.parseFloat();
29. Serial.println();
30. Serial.print("Você digitou: ");
31. Serial.print(umidade);
```

```

32. Serial.println(" Aguarde o sinal");
33. Serial.println();
34. }
35. }
36. }

37. void loop() {

38. DHT.read11(pinoDHT11); //LÊ AS INFORMAÇÕES DO SENSOR

39. if(DHT.humidity > umidade) // diminuir a umidade
40. {
41. Serial.print("Umidade: "); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
42. Serial.print(DHT.humidity); //IMPRIME NA SERIAL O VALOR DE
    UMIDADE MEDIDO
43. Serial.print("%"); //ESCREVE O TEXTO EM SEGUIDA
44. Serial.print(" / Temperatura: "); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
45. Serial.print(DHT.temperature, 0); //IMPRIME NA SERIAL O VALOR DE
    UMIDADE MEDIDO E REMOVE A PARTE DECIMAL
46. Serial.println("*C"); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
47. digitalWrite(ar_seco, HIGH); // abre a passagem de ar seco
48. digitalWrite(ar_úmido, LOW); // fecha a passagem de ar úmido
49. delay(1000); //INTERVALO DE 2 SEGUNDOS
50. Serial.print("Time: ");
51. time = millis();
52. Serial.println(time); // imprime o tempo desde que o programa iniciou
53. }

54. if (DHT.humidity < umidade) //aumentar a umidade
55. {
56. Serial.print("Umidade: "); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
57. Serial.print(DHT.humidity); //IMPRIME NA SERIAL O VALOR DE
    UMIDADE MEDIDO
58. Serial.print("%"); //ESCREVE O TEXTO EM SEGUIDA
59. Serial.print(" / Temperatura: "); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
60. Serial.print(DHT.temperature, 0); //IMPRIME NA SERIAL O VALOR DE
    UMIDADE MEDIDO E REMOVE A PARTE DECIMAL
61. Serial.println("*C"); //IMPRIME O TEXTO NA SERIAL
62. digitalWrite(ar_úmido, HIGH); // abre a passagem de ar úmido
63. digitalWrite(ar_seco, LOW); // fecha a passagem de ar seco
64. delay(1000); //INTERVALO DE 2 SEGUNDOS
65. Serial.print("Time: ");
66. time = millis();
67. Serial.println(time); // imprime o tempo desde que o programa iniciou

```

```

68. }

69. else if (DHT.humidity == umidade)
70. {
71. for (int i = 0; i<180; i=i+2)//repete esse pedido abaixo 90 vezes
72. {
73. digitalWrite(LED, HIGH);
74. Serial.print(DHT.humidity); //IMPRIME NA SERIAL O VALOR DE
    UMIDADE MEDIDO
75. Serial.print("%"); //ESCREVE O TEXTO EM SEGUIDA
76. delay(2000); //espera 2 segundos
77. }
78. digitalWrite(LED, LOW); // Desligar o LED
79. }

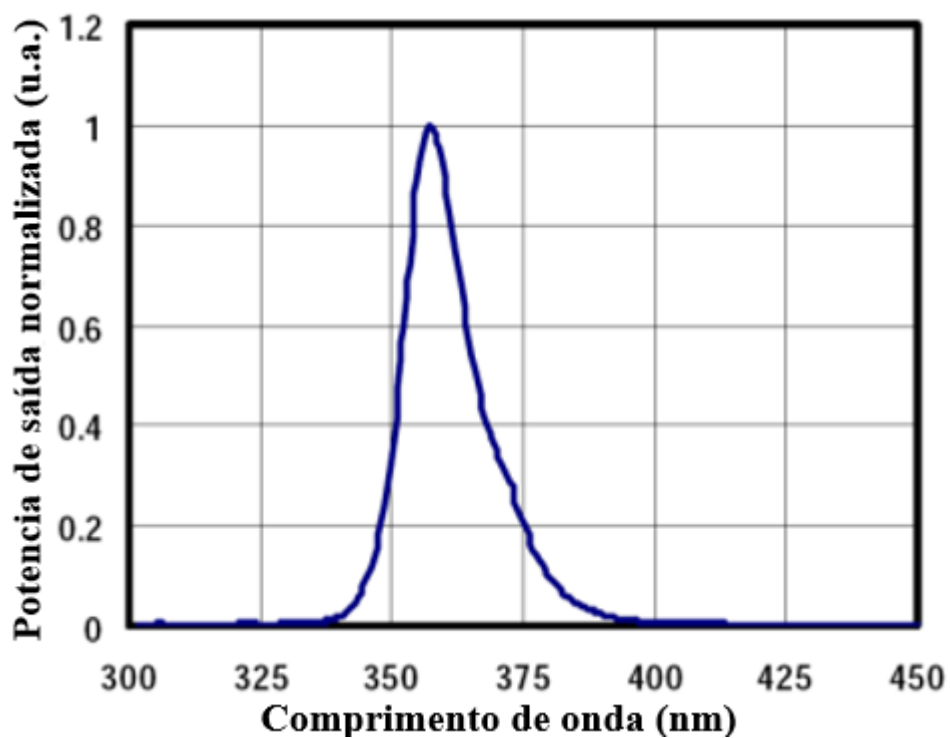
80. }

```

Da linha 1 à 36 foram declarados as variáveis e escolha da umidade desejada. Da linha 39 a 68 é verificado se a umidade está acima ou abaixo do valor escolhido, e sistema controla a entrada de ar seco ou úmido para dentro da câmara. Quando a umidade escolhida é alcançada, o programa entra na linha 71 e o LED é ligado. Para esse estudo o LED ficou ligado por 180 s. Ao passar esse tempo, o arduino desliga o LED e a medida é encerrada

### Apêndice III – LED UV

Na Figura 38 é mostrado a potência de emissão em relação ao comprimento de onda. Essa curva foi retirada do próprio *data sheet* fornecido pela fabricante Roithner. A emissão tem o pico em 355 nm e em  $\pm 20$  nm a potência do mesmo é menor que 20%.



**Figura 38** – Potência do Led normalizada *versus* Comprimento de onda.