

MELHORIA DA SENSIBILIDADE EM FILMES DE ZnO:Al OBTIDOS PELA TÉCNICA DE SPRAY PIRÓLISE PARA UTILIZAÇÃO COMO SENSOR RESISTIVO DE VAPOR DE ETANOL*

Sandro Alberto Ibarra Sanchez¹
Herval Ramos Paes Jr²

Resumo

Filmes de óxido de zinco intrínsecos (ZnO) e dopados com alumínio (ZnO:Al) em concentrações de até 2%at., foram depositados sobre substratos de vidro pela técnica de *spray*-pirólise, visando sua aplicação como sensor resistivo de vapor etanol. Os efeitos das condições de deposição e dopagem sobre as propriedades estruturais, morfológicas e de reação dos filmes de ZnO como sensor na presença do vapor etanol foram investigados. As análises por difração de raios X mostraram que os filmes são policristalinos e possuem a estrutura hexagonal da *wurtzita*, com orientação preferencial no plano (002). Apresentando uma mudança na orientação dependendo da concentração da dopagem com alumínio. O menor tamanho de cristalito com valor de 32,33nm foi obtido nos filmes de ZnO:Al(1%at.). Os resultados da caracterização morfológica indicam que o fluxo da solução precursora de 1,5 mL/min e temperatura de substrato entre 450 e 500 °C são as condições mais adequadas para se obter filmes com melhor aderência e uniformidade. Os resultados para a resposta dos filmes de ZnO como sensor de gás na presença de vapor etanol, em especial a influência da dopagem com Al, mostraram que a redução do tamanho do cristalito permitiu uma maior adsorção de oxigênio com valores de resposta de aproximadamente 93,0%.

Palavras-chave: ZnO, Alumínio, Sensor de gás, Spray pirólise, Etanol.

IMPROVING SENSITIVITY IN ZnO:Al THIN FILMS DEPOSITED FOR SPRAY PYROLYSIS BY THE RESISTIVE SENSOR VAPOR ETHANOL

Abstract

Intrinsic zinc (ZnO) and aluminum doped (ZnO:Al) films in concentrations up to 2at% were deposited on glass substrates by the spray-pyrolysis technique, aiming at their application as resistive gas sensors for ethanol. The effects of deposition and doping conditions on the structural, morphological properties and the reaction of the ZnO films as a gas sensor in the presence of ethanol vapor were investigated. X-ray diffraction analyzes showed that the films are polycrystalline and have the *wurtzite* hexagonal structure, with preferred orientation in the plane (002) and exhibiting a change in orientation depending on the concentration of aluminum doping. The smallest crystallite size with a value of 32.33nm was obtained in ZnO:Al(1at%) films. The results for the reaction of the ZnO films as a gas sensor in the presence of ethanol vapor, in particular the influence of the doping with Al, showed that the reduction of the crystallite size allowed a greater oxygen adsorption with response values of up to 93.0%.

Keywords: ZnO, Aluminum, Gas sensor, Pyrolysis spray, Ethanol

¹ Engenheiro Mecânico, Doutor em Ciência dos Materiais, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

² Engenheiro Eletrônico, Doutor em Ciências em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Professor Associado, LAMAV/CCT/UENF, Universidade Estadual do Norte Fluminense Darcy Ribeiro, Campos dos Goytacazes, RJ, Brasil.

1 INTRODUÇÃO

Alcoóis como o metanol, etanol e propano-2-ol são Compostos Orgânicos Voláteis (COVs) amplamente utilizados em inúmeras aplicações. O metanol é um solvente orgânico útil e amplamente utilizado na fabricação de corantes, cores, aromas, formaldeído, etc. No entanto, o etanol é altamente tóxico e muitas vezes fatal para o ser humano por sua transformação em ácido fórmico pelo fígado. O etanol é o álcool mais comumente utilizado por pessoas de todo o mundo no dia a dia de sua vida social ao ingerir bebidas alcoólicas [1].

Refletindo sobre os efeitos dos COVs e outros poluentes quanto à toxicidade e no risco a vida sobre a terra em especial com os seres humanos, se faz necessário pesquisas sobre a utilização do ZnO como candidato ideal para substituir materiais tóxicos e de alto custo como o dióxido de Titânio (TiO₂), dióxido de estanho (SnO₂) etc., utilizados como sensores de gás [2]. A utilização de filmes de ZnO como sensores de gás é uma das formas mais adequadas, já que as propriedades dos óxidos metálicos para o controle e monitoramento da presença do gás na atmosfera ambiente está relacionada com adsorção dos gases na superfície do material sensor [3].

1.1 Sensor de Gás

O sensor de gás como é o caso do sensor tipo químico semiconductor tem como princípio de operação a transformação do “valor” da adsorção de espécies do gás de interesse diretamente em sinal elétrico. Dito sinal corresponde à quantidade de partículas adsorvidas desde o médio circundante ou depositadas sobre a superfície do elemento operacional (“filme”) devido a reações químicas heterogêneas, ver figura 1. Isto acontece porque os compostos químicos da superfície obtidos como resultado da quimissorção são substancialmente estáveis e capazes sobre inúmeras ocasiões de intercambiar cargas com as bandas do adsorvente ou interatuar diretamente com os defeitos ativos eletricamente do semiconductor, o qual permite mudanças diretas na concentração dos portadores livres e em alguns casos, o estado de carga da superfície [4].

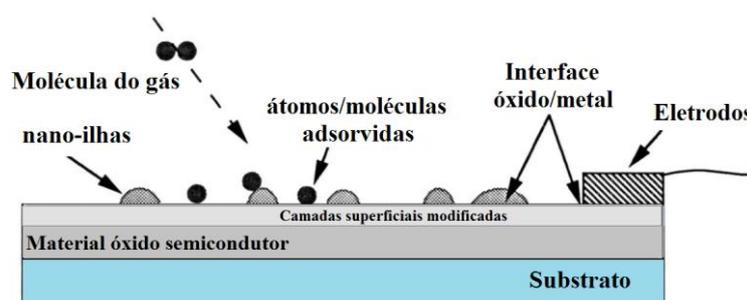


Figura 1 Princípios gerais para monitoramento de Sensores de Gás de Estado Solido (SGES) [4].

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os filmes de ZnO:Al foram depositados sobre substratos de vidro (10x25x2mm) com o uso da técnica de *spray*-pirólise. Antes da deposição foi realizada à limpeza prévia dos substratos, que consiste em lavagem com água destilada e sabão neutro, seguida de 10 minutos de fervura em água destilada. Depois, os substratos mergulhados em álcool isopropílico (C₃H₈O) P.A, são submetidos à limpeza por

ultrassom (Altsonic Clean 3IA) por 15 minutos e secagem com sopro de ar filtrado. A solução precursora usada foi acetato de zinco di-hidratado de alta pureza [$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$] (Sigma-Aldrich, Brasil) na concentração de 0,1 M, usando uma mistura de álcool etílico absoluto ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) 95% P.A e água deionizada na proporção três partes de álcool para uma de água (3:1). Como agente dopante foi utilizado o cloreto de alumínio ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) na concentração de 0,02 M, (Sigma-Aldrich, Brasil) em concentrações na faixa de 0-2% at. (Al/Zn %at.).

O sistema de atomização da solução precursora em gotículas é composto por um bico atomizador que utiliza ar comprimido como gás de arrastre. A descrição detalhada do sistema foi relatada por [5]. Os parâmetros de deposição utilizados foram temperatura de substrato (T_d) de 350-500°C, o tempo de deposição (t_d) de 25min, fluxo da solução precursora (ϕ_s) 1-2 mL/min, concentração de dopante (0-2%at.), distância bico atomizador-substrato 25 cm.

Os filmes depositados foram submetidos à difração de raios X para a identificação de fases, com o difratômetro DRX 7000 marca Shimadzu com radiação Cu K α ($\lambda=1,5406\text{\AA}$) com fonte de raios X de 40 kV e 30 mA e ângulo (2θ) de varredura na faixa de 20° a 70° e velocidade de 0,033° s⁻¹. O tamanho médio do cristalito (D_{hkl}) foi calculado para o pico de maior intensidade e utilizando a equação de *Debye-Scherrer* (1)[6].

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Onde 'k' é uma constante dependente da geometria do cristal (fator de forma ($k=0,9$)), λ é o comprimento de onda dos raios X (1,5405 Å para o Cu K α 1), β é a largura de pico a meia altura (FWHM) e θ é o ângulo de difração de Bragg para o pico de maior intensidade.

A morfologia dos filmes depositados foram obtidas utilizando o microscópio de varredura a laser (confocal) marca Olympus, modelo LEXT OLS4000 3D, operando com um laser de 405nm e um conjunto ótico, gerando aumento da ordem de até 17091 vezes.

Para as medidas dos filmes como sensor de vapor etanol, a geometria do sensor consistiu em um filme de ZnO:Al depositado sobre substrato de vidro, onde foram feitos dois contatos elétricos coplanares com cola de prata altamente condutora para medida da variação da resistência elétrica, antes e depois da exposição ao vapor etanol. A temperatura de operação (T_{op}) foi de 350°C ($\pm 5^\circ\text{C}$).

Este filme como sensor foi colocado dentro de um forno no qual foi controlada a T_{op} e com o uso do multímetro AGILENT 3458A foi observada a variação da resistência até ficar estável, quando uma quantidade de volume de etanol foi introduzida dentro da câmara. Feita a observação durante 30 minutos se procedeu a abrir a câmara para recuperação do valor inicial da resistência no ar. A resposta dos filmes como sensor de gás foi determinada para 0,0125%vol de concentração de etanol no ar. A resposta dos filmes de ZnO:Al como sensor de etanol foi determinada usando a equação (2)[7].

$$S = \left[\frac{R_a - R_g}{R_a} \right] \times 100 \quad (2)$$

Onde: R_a e R_g são os valores da resistência do filme no ar e quando exposto ao etanol, respectivamente.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização estrutural

A figura 1 apresenta os difratogramas de DRX, para filmes de ZnO (0-2%at.) depositados na temperatura de 450°C e fluxo de 2mL/min com todos os picos indexados. Como observado na figura todos os filmes são policristalinos os quais possuem estrutura hexagonal da wurtzita. Fases correspondentes ao Alumínio (Al) ou outros compostos correspondentes ao Al não foram observados nos difratogramas de raios X. Foi possível identificar picos característicos das fases do ZnO e ZnO:Al referenciados pelos padrões do óxido de zinco (PDF #79-0206, #79-2205 e PDF #800074, respectivamente).

O pico com maior intensidade observado nos filmes de ZnO:Al (0-2%at.) corresponde ao plano (002). Os difratogramas revelam que os filmes de ZnO:Al(0-2%at.) tem um forte crescimento preferencial ao longo do eixo-c (002) o qual é perpendicular à superfície do substrato.

Picos referentes aos planos (100), (101), (102), (103) e (112) foram observados, mas com intensidade relativamente baixa. Com relação à dopagem dos filmes ZnO:Al(1-2%at.) pode ser observado de acordo com os difratogramas mostrados na figura 1 que com o aumento da dopagem existe um incremento e posterior diminuição na intensidade dos picos (100), (101), (102), (103) e (112), sendo o pico (101) o que apresenta um aumento maior na intensidade em relação a introdução de dopante. Já o pico do plano (002) apresenta um processo contrário já que a intensidade de este diminui quando a porcentagem de dopagem aumenta como exposto por [8-9].

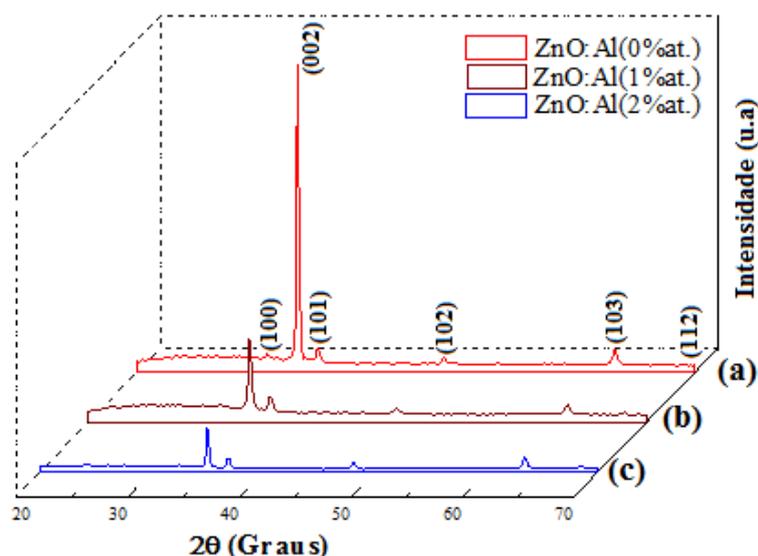


Figura 1. Difratogramas de raios X de filmes de ZnO: (a)0, (b)1 e (c) 2%at. depositados a 450°C, com fluxo de 2mL/min e tempo de deposição 25 min.

Na tabela 1 são apresentados os tamanhos médios de cristalito. Como mostrado nesta tabela, quando se compara os filmes de ZnO:Al(0%at.) com os filmes de ZnO:Al(1-2%at.) observa-se uma diminuição no tamanho do cristalito, diminuição a qual não é diretamente proporcional a concentração de dopante. Segundo [10] este comportamento em relação à diminuição no tamanho do cristalito está relacionado com a substituição dos íons de Zn^{+2} por íons Al^{+3} na rede do ZnO. Já que como

descreve a literatura o raio dos íons do Al^{+3} ($r_{\text{Al}^{+3}} = 0,054\text{nm}$) é menor que o raio dos íons de Zn^{+2} ($r_{\text{Zn}^{+2}} = 0,074\text{nm}$).

Tabela 1: Tamanho médio de cristalito para filmes de $\text{ZnO:Al}(0\text{-}2\%\text{at.})$ depositados na temperatura de substrato de 450°C e fluxo da solução de $2\text{mL}/\text{min}$.

Filme	Tamanho do Cristalito (nm)
ZnO:Al(0%at.)	42,30
ZnO:Al (1%at.)	32,33
ZnO:Al (2%at.)	36,90

3.2 Caracterização morfológica

Na figura 2 são apresentadas as micrografias de filmes de $\text{ZnO:Al}(0\text{-}2\%\text{at.})$, com fluxo de $2\text{mL}/\text{min}$ na $T_d=450^\circ\text{C}$. Como observado nesta figura, os filmes se apresentam uniformes, sem trincas e altamente aderentes ao substrato nas temperaturas de deposição iguais ou superiores a 450°C . Observa-se uma maior concentração de partículas salinas nos filmes dopados.

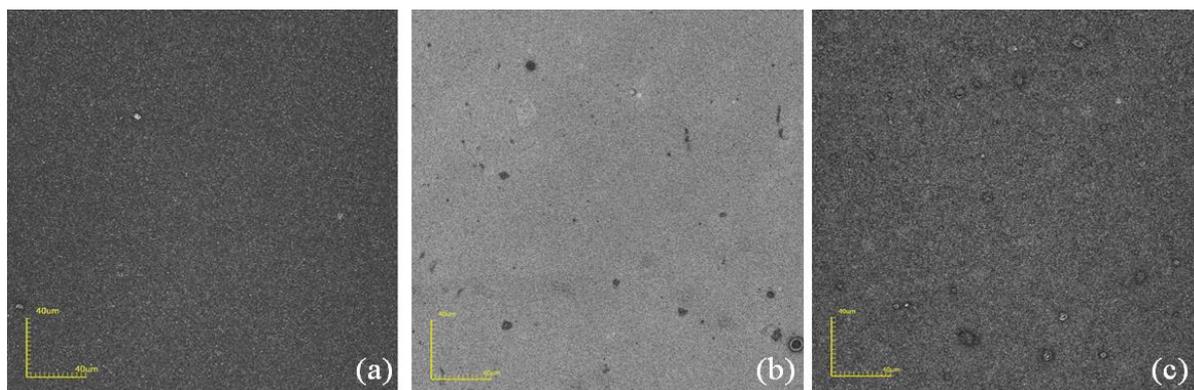


Figura 3: Micrografias obtidas por microscopia confocal com aumento de $\times 1075$ para filmes de ZnO:Al : (a) 0, (b) 1 e (c) 2%at., depositados por spray-pirólise com fluxo de solução de $2,0\text{ mL}/\text{min}$ e $T_d=450^\circ\text{C}$.

4 Propriedades dos filmes como sensor de gás etanol

A figura 4 apresenta as curvas características de detecção para 0,025% volume de concentração de vapor etanol no ar de filmes de $\text{ZnO:Al}(0\text{-}2\%\text{at.})$, na $T_d=450^\circ\text{C}$ e $T_{op}=350^\circ\text{C}$ e $\phi_s=1,5\text{mL}/\text{min}$. Pode-se observar nesta figura que os filmes que apresentaram melhores respostas foram os filmes dopados, sendo os filmes de $\text{ZnO:Al}(1\%\text{at.})$ os que apresentaram melhor resposta ($\approx 93\%$).

Isto confirma uma vez mais a influência da dopagem na resposta dos filmes como sensor de gás etanol. Segundo [11] o fato de ter um tamanho de cristalito menor (32nm) é muito favorável para os sensores de gás, já que se tem uma área superficial específica maior a qual é favorável para uma maior adsorção de oxigênio nos filmes tendo como resultado uma maior resposta na presença do gás etanol.

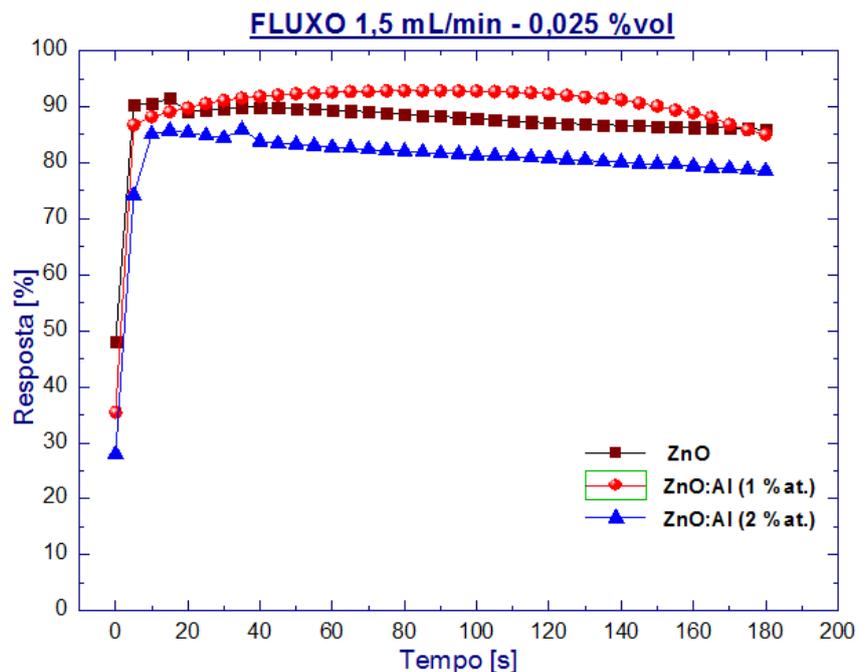


Figura 4: Gráfico das características da detecção dos filmes de ZnO:Al(0, 1 e 2%at.) depositados com fluxo de 1,5 mL/min, $T_d=450^\circ\text{C}$ em função do tempo de exposição para $T_{op}=350^\circ\text{C}$ para 0,025%vol. de concentração de vapor de etanol no ar.

4. CONCLUSÕES

Filmes de ZnO:Al(0-2%at.) foram depositados pela técnica de spray-pirólise e suas características estruturais e morfológicas foram investigadas com o objetivo de sua aplicação como sensor de vapor de etanol. Foi comprovada a influência dos parâmetros de deposição como: temperatura de substrato (T_d) e o fluxo da solução precursora (ϕ_s) na taxa de deposição dos filmes, sendo que quando a T_d aumenta existe uma diminuição da espessura dos filmes.

Observou-se que os filmes de ZnO:Al(0-2%at.) se apresentaram policristalinos com picos de difração característicos de uma estrutura hexagonal da wurtzita com crescimento preferencial ao longo do plano (002) para filmes intrínsecos e dopados, com tamanho de cristalito variando entre 32 e 42 nm.

Morfologicamente, comprovou-se que as temperaturas de deposição menores ou iguais a 400°C não são propícias para deposição de filmes de ZnO:Al(0-2%at.), já que os filmes apresentaram-se com um número maior de trincas e menor aderência ao substrato que quando depositados a temperaturas maiores que 450°C .

Para o ensaio dos filmes como sensor de gás foram escolhidos os filmes depositados na temperatura de 450°C , já que foram estes filmes os que apresentaram as melhores características morfológicas e elétricas. Sendo que quando comparadas as respostas dos filmes ZnO:Al(1-2%at.) com os filmes de ZnO intrínsecos, observou-se o incremento na resposta da sensibilidade dos filmes de ZnO:Al(1%at.) quando na presença de vapor de etanol no ar, Isto devido à redução no tamanho dos cristalitos o qual resulta em uma maior adsorção de oxigênio na superfície do filme devido a de uma maior área específica superficial. Mas com o incremento na porcentagem de dopagem (ZnO:Al(2%at.)) foi observada diminuição na resposta de sensibilidade.

Agradecimentos

CAPES, CNPq, FAPERJ e UENF

REFERÊNCIAS

- [1] NORDMANN R., Ribiere C., Rouach H., Beauge F., giudicelli Y., Nordmann J., Mahato N., Banerjee A., Gupta A., Omar S., Balani K. “Metabolic pathways involved in the oxidation of isopropanol into acetone by the intact rat”, *Life Science, Progress in Materials Science*, v.13, pp. 919-932, 1973.
- [2] SHINDE V., Gujar T., Lokhande C., Mane R., Han S., “Use of chemically synthesized ZnO thin film as a liquefied petroleum gas sensor”, *Materials Science Engineering. B* 137, pp.119-125, 2007.
- [3] Li X-Y., Li H-J., Wang Z-J., Xia H., Xiong Z-H., Wang J-X., Yang B-C., “Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of ZnO and Al-doped ZnO thin films prepared by dc magnetron sputtering”, *Optical Communications*, v. 282, 247–252, 2010.
- [4] NUNES P., Fernandes B., Fortunato E., Vilarinho P., Martins R, “Performances presented by zinc oxide thin films deposited by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, v. 337, pp.176-179. 1999.
- [5] SEMANCIK, S. e Cavicchi R.E., The use of surface and thin film science in the development of advanced gas sensors. *Applied Surface Science* v.70/71, pp. 337-346, (1992).
- [6] MANHANINI, C.S., Paes Jr., H.R., “Influência da temperatura de deposição nas propriedades de filmes de disseleneto de cobre e índio depositados por spray-pirólise”, *Materia-Rio de Janeiro*, 2017.
- [7] PHAN D-T, Chung G-S., “Comparison of ZnO thin films grown on a polycrystalline 3C-SiC buffer layer by RF magnetron sputtering and a sol-gel method”, *Applied Surface Science*, v.257, pp.3285–3290, 2011.
- [8] WEI A., Pan L., Huang W. Recent progress in the ZnO nanostructure-based sensors, *Materials Science and Engineering B*, v. 176, pp. 1409– 1421, 2011.
- [9] VAN HEERDEN, Swanepoel R., “XRD analysis of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis”, *Thin Solid Films*, v. 299, pp.72-77, 1997.
- [10] DGHOUGHI L., Ouachtari F., Addou M., Elidrissi B., Erguig H., Rmili A., Bouaoud A., “The effect of Al-doping on the structural, optical, electrical and cathode luminescence properties of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis”, *Physica B*, v.405, pp. 2277–2282, 2010.
- [11] PRAJAPATI C.S e Sahay P.P., Alcohol-sensing characteristics of spray deposited ZnO nano-particle thin films. *Sensors and Actuators B* 160, 1043-1049, 2011.