



UNIVERSIDADE FEDERAL DA PARAÍBA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

Luiz Henrique de Carvalho Filho

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

**ESTUDO E FABRICAÇÃO DE TERMISTORES DE ZnO DOPADOS
COM CU POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO COM OTIMIZAÇÃO DE
ELETRODOS**

JOÃO PESSOA/ PB

Agosto/2021

LUIZ HENRIQUE DE CARVALHO FILHO

**ESTUDO E FABRICAÇÃO DE TERMISTORES DE ZnO DOPADOS
COM CU POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO COM OTIMIZAÇÃO DE
ELETRODOS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade Federal da Paraíba, em cumprimento às exigências para obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof^o Dr. Ramon Alves Torquato

JOÃO PESSOA/ PB

Agosto/2021

Catálogo na publicação
Seção de Catalogação e Classificação

C331e Carvalho Filho, Luiz Henrique de.

Estudo e fabricação de termistores de ZnO dopados com Cu por reação de combustão com otimização de eletrodos / Luiz Henrique de Carvalho Filho. - João Pessoa, 2021. 99 f. : il.

Orientação: Ramon Alves Torquato.

Coorientação: Danniel Ferreira Oliveira.

Dissertação (Mestrado) - UFPB/CT.

1. Engenharia de materiais. 2. Termistor. 3. Óxido de Zinco. 4. Cobre. 5. Dopagem. 6. Reação de combustão. 7. Eletrodos. 8. Tinta condutora. 9. Solda de estanho/chumbo. I. Torquato, Ramon Alves. II. Oliveira, Danniel Ferreira. III. Título.

UFPB/BC

CDU 620.1(043)

ESTUDO E FABRICAÇÃO DE TERMISTORES DE ZnO DOPADOS COM CU POR REAÇÃO DE COMBUSTÃO COM OTIMIZAÇÃO DE ELETRODOS

de autoria de

Luiz Henrique de Carvalho Filho

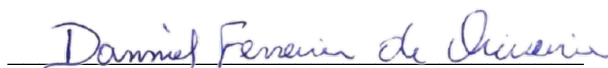
Submetida à apreciação da banca examinadora do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais – PPCEM, da Universidade Federal da Paraíba, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre.

Avaliada e aprovada em 23 de agosto de 2021 pela banca examinadora, composta por:



Orientador Prof. Dr. Ramon Alves Torquato

Programa de Pós-Graduação em Ciências Engenharia dos Materiais (UFPB)



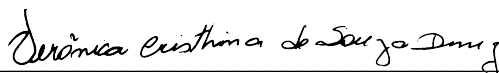
Co-orientador Prof. Dr. Dannel Ferreira de Oliveira

Programa de Pós-Graduação em Ciências Engenharia dos Materiais (UFPB)



Prof. Dr. Fabrício Braga Soares de Carvalho

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Elétrica (UFPB) - Examinador Externo



Profa. Dra. Verônica Cristhina de Souza Diniz

Programa de Pós-Graduação em Engenharia Física (UFRPE) - Examinador Externo



Prof. Dr. Daniel Araújo de Macedo

Programa de Pós-Graduação em Ciências Engenharia dos Materiais (UFPB) - Examinador
Interno

Primeiramente a Deus, por tudo que tem feito em minha vida. A minha família, por toda compreensão e apoio para que eu conseguisse conquistar esse título.

AGRADECIMENTOS

Primordialmente a Deus, por nunca desistir de mim, dando-me força e coragem ao longo de todo o percurso, livrando-me de todo o mal que o mundo vem passando neste tempo de pandemia, concedendo-me o dom da vida.

Aos pais maravilhosos que Deus me concedeu, Luiz Henrique e Maria Luciene, pois sem o apoio deles eu não teria conseguido realizar esse sonho.

Ao meu orientador, Dr. Ramon Alves Torquato, por sempre ter acreditado na minha pessoa, por não desistir de mim quando eu já estava prestes a abandonar tudo. Pelos magníficos ensinamentos, incentivos e disponibilidade. Ao senhor todo o meu agradecimento.

Aos professores examinadores desta pesquisa, por aceitarem contribuir e enriquecer ainda mais este estudo, em especial ao professor Daniel Marcedo, que veio me ajudando durante toda a caminhada.

Aos técnicos da UFPB, em especial a Meyson Cassio, Andre Rômulo e Clesio Santos, por toda ajuda, disponibilidade, ensinamentos e amizade. Vocês foram essenciais. A vocês minha eterna gratidão.

Ao Dr Rafael Alexandre, que caracterizou meu material, me ensinou bastante durante a caminhada acadêmica no mestrado.

“Determinação, coragem e autoconfiança são fatores decisivos para o sucesso. Se estamos possuídos por uma inabalável determinação, conseguiremos superá-los. Independentemente das circunstâncias, devemos ser sempre humildes, recatados e despidos de orgulho.”

Dalai Lama

Resumo

O ZnO é um material que possui característica de um semicondutor e é utilizado de maneira versátil, bastante estudado pela comunidade científica, devido a sua vasta aplicação tecnológica. Trata-se de um material de fácil fabricação e tem aceitação de alguns elementos químicos como dopante em sua estrutura atômica, como o Cu. Quando o Cu substitui o Zn, na estrutura wurtzita do ZnO, com o intuito da formação de um termistor, ter-se uma maior estabilidade elétrica ao aumento da temperatura. Este trabalho consiste na formação de um semicondutor à base de ZnO, pelo método de reação de combustão, dopado com um metal de transição. Na formação das pastilhas, sinterizadas à 1050°C com um patamar de 1h, pode-se observar que o ZnO, com seu dopante, formaram um termistor do tipo *Negative Temperature Coefficient* (NTC) e não apresentaram uma segunda fase. O dopante Cu aumentou a resistência termoelétrica inicial, a partir de 1% do dopante, já o tamanho do *gap* se manteve praticamente o mesmo com a dopagem. O Cu, ao entrar na estrutura do ZnO, muda algumas características do elemento, devido a uma barreira no fluxo dos elétrons, conhecida como barreira Schottky. Também foram analisados dois tipos de eletrodos para a fixação dos terminais na pastilha: a tinta condutora à base de prata e a solda de estanho/chumbo; os dois mostraram um baixo contato ôhmico, além de bons condutores de corrente elétrica, quando fixados os terminais nas pastilhas.

Palavras-chave: Termistores; Óxido de Zinco; Cobre; Dopagem; Reação de Combustão; Eletrodos; Tinta Condutora à base de Prata; Solda de Estanho/Chumbo.

Abstract

ZnO is a material that has characteristics of a semiconductor and is used in a versatile way, which has been widely studied by the scientific community, due to its vast technological application. It is an easy-to-manufacture material and has acceptance of some chemical elements as a dopant in its atomic structure, such as Cu. When Cu replaces Zn, in the wurtzite structure of ZnO, with the aim of forming a thermistor, there is greater electrical stability to temperature increase. This work consists in the formation of a ZnO-based semiconductor, by the combustion reaction method, doped with a transition metal. In the formation of pellets, sintered at 1050°C with a level of 1h, it can be observed that ZnO, with its dopant, formed a Negative Temperature Coefficient (NTC) type thermistor and did not present a second phase. Dopant Cu increased the initial thermoelectric resistance from 1% of the dopant, while the *gap* size remained practically the same with doping. When Cu, entering the structure of ZnO, changes some characteristics of the element, due to a barrier in the flow of electrons, known as the Schottky barrier. Two types of electrodes for fixing the terminals to the chip were also analyzed: conductive silver-based paint and tin/lead solder; both showed a low ohmic contact, as well as good conductors of electrical current, when the terminals were fixed to the inserts.

Keywords: Thermistors; Zinc Oxide; Copper; Doping; Combustion Reaction; Electrodes; Conductive Silver based Paint; Tin/Lead Solder.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ocupação das bandas (a) em isolantes, (b) em condutores e (c) semicondutores.....	5
Figura 2 - Condutividade em $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ de uma variante de materiais à temperatura ambiente.....	5
Figura 3 - Posições da banda de vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso.....	6
Figura 4 - Modelo de ligação eletrônica para condução elétrica no silício extrínseco: (a) antes da excitação, (b) durante a excitação e (c) depois da excitação.....	6
Figura 5 - Modelo de condução do tipo p extrínseco: (a) uma impureza com falta de um elétron de valência, (b) o movimento desse buraco em resposta a um campo elétrico.....	7
Figura 6 - Modelo de condução do tipo n extrínseco: (a) impureza de 1 com elétron a mais, (b) excitação para formar um elétron livre e (c) o movimento do elétron em resposta ao campo elétrico.....	7
Figura 7 - Estrutura wurtzita do óxido de zinco: (a) representação da ligação dos átomos de Zn com o O, (b) célula hexagonal do ZnO.....	8
Figura 8 - Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio: (a) semicondutor tipo n com $\Phi_s < \Phi_m$, (b) semicondutor tipo p com $\Phi_s > \Phi_m$	9
Figura 9 - A deterioração causada por aquecer acima do ponto de fusão do eletrodo feito com a solda de estanho/chumbo.....	12
Figura 10 - Figura 10: Representação do equipamento <i>Cilas Particle Size Analyzer</i>	15
Figura 11 - Esquema para a análise do espectrofotômetro, usado na espectroscopia.....	16
Figura 12 - Molde de aço usado para a prensagem uniaxial e o lubrificante usado.....	19
Figura 13 - Suporte para sinterização com as pastilhas prensadas.....	20
Figura 14 - Balança com o uso do princípio de Arquimedes.....	21
Figura 15 - (a) Pastilhas com os terminais prefixados. (b) Técnica para colocar os terminais nas pastilhas.....	23
Figura 16 - Esquema usado para calcular a resistência de cada pastilha.....	24
Figura 17 - Imagem dentro da mufla, mostrando como foram instaladas as pastilhas para serem feitos os testes termorresistivos.....	25
Figura 18 - Gráfico do DRX do ZnO e dos dopados com Cu.....	27

Figura 19 - O deslocamento do pico principal do ZnO e dos dopados com Cu de 1% a 4%.....	28
Figura 20 - Gráfico de histograma, mostrando a média da quantidade e tamanho da aglomeração dos grãos (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	29
Figura 21 - Imagens do corte transversal das pastilhas feitas pelo MEV com um aumento de 2.000x: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	31
Figura 22 - Circunferências ideais para o tamanho dos grãos em uma compactação otimizada (a) para grãos com diâmetro de 25 μ m, (b) para grãos com diâmetro de 8 μ m.....	32
Figura 23 - Imagens produzidas pelo software ImageJ, para a análise de densidade das pastilhas: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	33
Figura 24 - A ocupação da massa e porosidade das pastilhas de ZnO, dopadas com Cu calculado pelo software ImageJ em mm ² /pixel.....	35
Figura 25 - Gráficos mostrando a média das pastilhas de ZnO e dopadas com Cu de 1% a 4%: (a) perda por fogo, (b) retração volumétrica, (c) massa específica, (d) absorção de água e (e) peso aparente.....	36
Figura 26 - Gráfico do <i>gap</i> do pó calcinado do ZnO e da dopagem com Cu de 1% a 4%, (b) ampliação do momento em que ocorre o salto quântico.....	38
Figura 27 - Gráficos da Resistência X Temperatura do valor calculado e real utilizando (.e1): (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	40
Figura 28 - Gráficos da Resistência X Temperatura do valor calculado e real utilizando (.e2): (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	41
Figura 29 - Gráficos da Resistência X Temperatura do valor calculado e real utilizando (.p1): (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	43
Figura 30 - Gráficos da Resistência X Temperatura do valor calculado e real utilizando (.p2): (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	45
Figura 31 - Gráficos da Resistência X Temperatura do eletrodo da solda de estanho/chumbo e da tinta condutora à base de prata: (a) .e1, (b) .e2, (c) .p1 e (d) .p2.....	46
Figura 32 - Gráficos da Resistência X Tempo de cada porcentagem do dopante Cu: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	48
Figura 33 - Gráficos da Resistência X Temperatura de cada porcentagem do dopante Cu: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.....	49

LISTA DE TABELAS

Tabela I – Massa molar dos reagentes usados para a formação das pastilhas de ZnO e as dopadas com Cu.....	13
Tabela II – Densidade média das pastilhas de ZnO e as dopadas com Cu de 1% a 4%.....	35
Tabela III: Os valores de β para cada termistor.....	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

Zn = Zinco

Cu = Cobre

$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Nitrato de Zinco hexahidratado

$\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ = Nitrato de Cobre hexahidratado

$\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ = Ureia

ZC0 = ZnO = Óxido de Zinco

ZC1 = ZnCuO1 = Óxido de Zinco dopado com 1% de Cu

ZC2 = ZnCuO2 = Óxido de Zinco dopado com 2% de Cu

ZC3 = ZnCuO3 = Óxido de Zinco dopado com 3% de Cu

ZC4 = ZnCuO4 = Óxido de Zinco dopado com 4% de Cu

I = Corrente elétrica

η = Densidade de portadores de carga

S = Área da secção transversal do material

v = Velocidade de portadores de carga

ϵ = Carga de um elétron (Coulomb)

E_g = Energia de *gap* ou band *gap*

E_v = Energia da banda de valência

E_c = Energia da banda de condução

E_f = Energia de Fermi

$e\Phi_m$ = Energia necessária para arrancar um elétron do metal

$(e - e\chi)$ = Energia para introduzir um elétron dentro do semicondutor

$e\Phi_s$ = Energia necessária para arrancar um elétron do interior do semicondutor

Φ_B = Altura da barreira de energia que o elétron deve vencer

V_0 = Potencial de contato entre o metal e o semicondutor

DRX = Difração de raios

$\chi^2 = R_{wp}/R_{exp}$

R_{wp} = Adequação do ajuste

R_{exp} = Flutuação estatística das medidas (ruído existente)

AP = Área dos poros (mm^2)

A_{tp} = Área da massa total sem porosidade (mm^2)

A_o = Área da massa ocupada (mm^2)

A_p = Área da porosidade (mm^2)

%P = Porcentagem de porosidade

E = Empuxo da densidade do fluido (kg/m^3)

V = Volume imerso do corpo (mm^3)

P = Peso do material

m = Massa (grama)

g = Gravidade (m/s^2)

Pf = Perda ao fogo

Rv = Retração volumétrica

Me = Massa específica

Aa = Absorção de água

Pa = Porosidade aparente

Ps = Peso seco

Pq = Peso queimado

Psat = Peso saturada

Pi = Peso imersa

Vq = Volume queimado

Vs = Volume seco

n = Concentração de ureia

A = Âmpere

$^{\circ}\text{C}$ = Grau Celsius

h = Hora

E = Energia do fóton

$\hbar$ = Constante de Plank ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{J.s}$)

ν = Frequência do fóton

c = Velocidade da luz ($2,997 \cdot 10^8 \text{ m/s}$)

λ = Comprimento de onda dos fótons

A = Absorbância

β = Constante de cada semiconductor

R(%) = Transmitância

R_s = Resistência do termistor

T = Temperatura

(A, B, C) = Coeficientes Steinhart-Hart

K = Kelvin

β = Razão da resistência característica em Kelvin

.e1 = Nomenclatura para o eletrodo de solda de estanho/chumbo

.e2 = Nomenclatura para a duplicata do eletrodo de solda de estanho/chumbo

.p1 = Nomenclatura para o eletrodo de tinta condutora à base de prata

.p2 = Nomenclatura para a duplicata da de tinta condutora à base de prata

σ = Condutividade ($\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$)

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. História.....	1
1.2. Especificações.....	2
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1. Semicondutores.....	4
2.1.1. Dopagem com caráter de junções heterogenias do tipo metal-semicondutor e semicondutor-semicondutor.....	8
2.2. Termistores	10
2.3. Eletrodos.....	11
3. Metodologia.....	13
3.1. Materiais e Métodos.....	13
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	26
4.1. Resultados da caracterização do termistor.....	26
4.1.1. Análise do DRX.....	26
4.1.2. Granulometria do material.....	28
4.1.3. Análise do MEV	30
4.1.4 Dados do software ImageJ.....	33
4.1.5. Princípio de Arquimedes.....	35
4.1.6. Análise de <i>gap</i>	37
4.2. Resultados termorresistivos do termistor.....	39
5. CONCLUSÃO.....	51
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	52
7. BIBLIOGRAFIA.....	53
8. APÊNDICE.....	58

1. INTRODUÇÃO

1.1. História

A cerâmica sempre foi usada pelo ser humano de diversas formas. Arqueólogos encontraram as primeiras cerâmicas no século 5.000 a.C., na região da Ásia Menor, fazendo, assim, a integração de diversas culturas, distantes no tempo^[5]. À medida que o homem foi adquirindo conhecimentos, a cerâmica foi tomando outras funções, como no caso das construções civis. Ela se faz presente nos utensílios domésticos, na arte, arquitetura de moradias, etc; desde a antiguidade, nos séculos XV e XVI, é usada como escultórica e em azulejos^[5], mas com o maior avanço das tecnologias, a curiosidade e as pesquisas, a cerâmica tomou novas formas.

Com a descoberta dos transistores semicondutores, a eletrônica teve o seu grande avanço tecnológico, fazendo com que o ser humano pesquisasse mais sobre os semicondutores, e assim se iniciou uma nova era^[33], tendo como base os semicondutores. A partir da década de 1940, com a teoria atômica e quântica em pleno vapor, desenvolve-se também a física do estado sólido que investiga a estrutura, o comportamento elétrico e as propriedades dos semicondutores^[29]. Então surgiu o primeiro conceito de semicondutores, primeiramente usando apenas um material, normalmente a sílica como a matéria-prima.

No entanto, o ser humano sempre busca mais, e com essa revolução da humanidade, a cerâmica se tornou um dos materiais mais pesquisados e procurados para o avanço da informática e da elétrica^[11]. Nos últimos anos, foi introduzida, em novos estudos, a característica dos semicondutores, por causa da sua grande importância para a eletrônica^[4]. Cientistas de materiais foram melhorando essas matérias, e uma dessas formas foi colocando impurezas controladas dentro da estrutura desses semicondutores, também conhecidos como dopantes, criando-se novos materiais.

O ser humano, à proporção que avançou na tecnologia da informática, foi criando novos hardwares, e agora não apenas se comunica consigo mesmo, mas também com o meio externo. A partir de suas mudanças físicas, os componentes eletrônicos transmitem informações que podem ser lidas por nós; esse é o mais novo avanço do ser humano, conhecido pelo meio industrial como as indústrias 4.0^[7]. O contexto da Indústria 4.0 possui um enorme potencial tecnológico, por causa de sua relação com a comunicação de dados produzidos por meio da Internet das Coisas e pelo desenvolvimento da autoconfiguração e autogerenciamento de

equipamentos e sistemas produtivos, fazendo o aperfeiçoamento da integração entre o homem e a tecnologia^{[7][11]}. Trata-se de indústrias que precisam cada vez menos de humanos trabalhando, pois as próprias máquinas têm a capacidade de sentir, prever e consertar umas às outras, quando necessário. Essa é uma evolução que já chegou e, à medida que os materiais vão avançando tecnologicamente, principalmente os cerâmicos, essa realidade se torna mais próxima para todos.

1.2. Especificações

Dentre os semicondutores de óxidos metálicos mais investigados nos últimos anos, o ZnO é um dos mais importantes, uma vez que as suas características são únicas^[40]. Os semicondutores são bastante usados e estudados no meio acadêmico, por causa do controle dos seus elétrons – devido ao seu *gap* estreito –, facilitando a determinação do controle no fluxo dos elétrons. O desenvolvimento de novas cerâmicas, denominadas cerâmicas avançadas, teve início e continuará a estabelecer um nicho proeminente em nossas tecnologias de ponta^[37].

Os termistores são semicondutores usados como dispositivos eletrônicos. Sensíveis à temperatura, a sua resistência aumenta ou diminui de forma exponencial. Sua classificação é feita de duas maneiras: PTC (*Positive Temperature Coefficient*) e NTC (*Negative Temperature Coefficient*), e sua origem se deu em 1833, com o cientista Michael Faraday, na França^[1].

Os termistores são bastante usados como periféricos de entrada, sensores de temperatura na proteção de componentes eletrônicos no momento de dissipação de energia e como limitadores de corrente de partida em circuitos eletroeletrônicos. O óxido de zinco é um termistor do tipo NTC, que tem uma redução de sua resistência ao aumentar a temperatura de forma exponencial e bem controlada^[30].

O método de colocar dopantes nos materiais é bastante utilizado no meio acadêmico, porque se obtêm um ganho bastante significativo com as mudanças das propriedades dos materiais. Esse método serve para melhorar e/ou modificar certas características dos materiais.

O método de dopagem por combustão é um método simples, barato e bastante eficaz na produção de pó. Nesse método, as composições sofrem algumas reações isotérmicas, como a perda de água e a eliminação dos óxidos, assim como na eliminação do catalisador, usado para acelerar a formação do pó.

Os semicondutores classificados de intrínsecos são aqueles que não possuem dopantes; assim, a movimentação dos elétrons é feita pelo próprio elemento da estrutura, e os

semicondutores extrínsecos são aqueles que possuem dopante(s) na sua estrutura, que servirá(ão) para ajudar ou dificultar a mobilidade dos elétrons e, conseqüentemente, a condutividade elétrica.

As impurezas podem ser classificadas como tipo p ou tipo n^[25]. A do tipo p, portador majoritário de lacunas, é o causador da falta de elétron. Já o do tipo n é uma impureza, portador majoritário de elétrons, e possui carga de elétron a mais do que o elemento principal. A combinação dos materiais e a configuração eletrônica em junções p e n ocorreram quase que acidentalmente, em finais de 1947^[20].

Quando a impureza não forma um diferencial potencial dentro da estrutura do semicondutor, essa impureza tem caráter de uma junção heterogênea do tipo: metal-semicondutor ou semicondutor-semicondutor. Essa dopagem tem características muito semelhantes a uma junção p-n, e o seu diferencial primordial é que independentemente de como a corrente elétrica passe pelo semicondutor, a resistência elétrica continua a mesma^[37].

Uma maneira de classificar um material com propriedades elétricas é a largura da banda do *gap*, dado muito importante na determinação da condutividade elétrica do material, pois a largura do *gap* é a energia necessária para que haja um pulo quântico dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

A estrutura wurtzita do ZnO será dopada com o Cu, por possuir algumas características para a formação de semicondutores extrínsecos, quais sejam: o raio iônico do Cu, parecido com o do Zn, possui quase a mesma quantidade de elétrons em sua camada de valência; eles não reagem quimicamente entre si e tornam-se fortes candidatos a dopantes. A estrutura wurtzita do ZnO será dopada com o Cu, por possuir algumas características para a formação de semicondutores extrínsecos, quais sejam: o raio iônico do Cu, parecido com o do Zn, possui quase a mesma quantidade de elétrons em sua camada de valência; eles não reagem quimicamente entre si e tornam-se fortes candidatos a dopantes.

Tendo assim o devido trabalho a finalidade de estudar as características da influência do dopante Cu, dentro da estrutura do termistor de ZnO, sinterizado pelo método de combustão, analisando a sua termoresistência.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Semicondutores

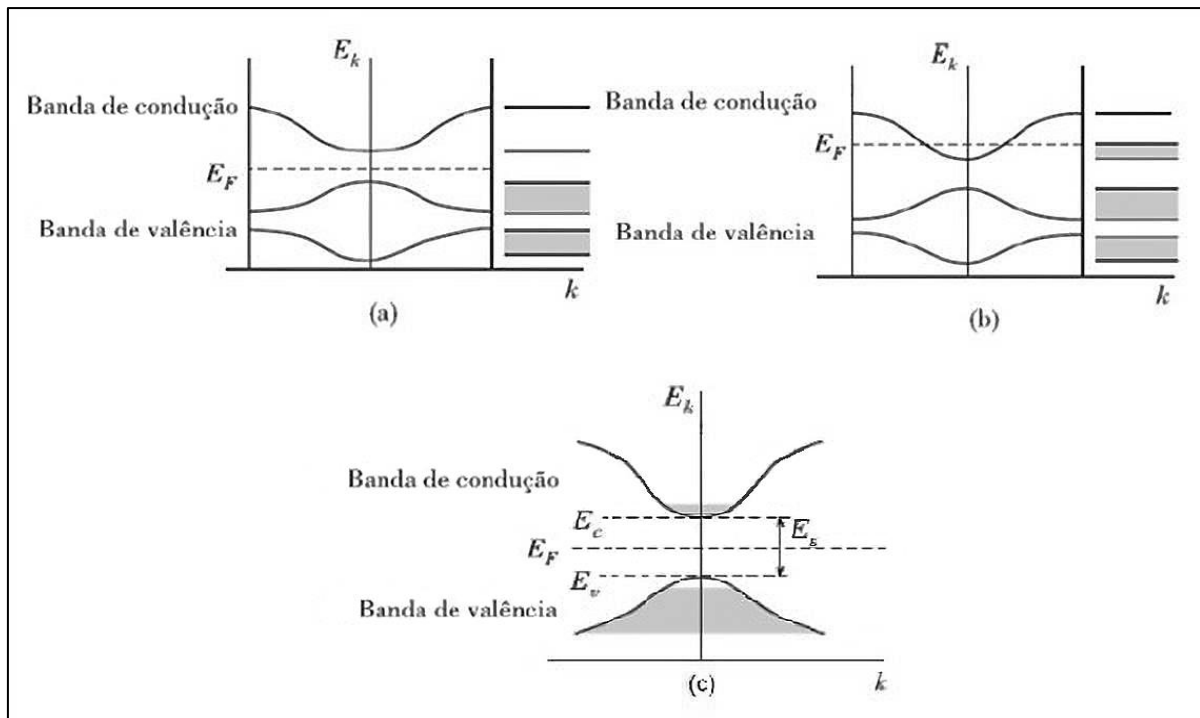
Entre os materiais estudados na escala manométrica, os semicondutores têm o seu destaque primordial no avanço tecnológico^[13]. A nanotecnologia tem como princípio básico a fabricação de materiais, sendo construídos a partir da reconstrução das estruturas atômicas, obtendo, assim, novos materiais, usados também em desenvolvimento de células fotoeletroquímicas^[31]. Essa é uma área muito promissora, que vem obtendo resultados bastante promissores na produção de semicondutores^[18].

Uma das primeiras descobertas desse material foi feita com o silício. Isso fez o mundo olhar para os materiais cerâmicos com outros olhos, visto que graças a essa descoberta de semicondutores, hoje há eletrônicos pesando apenas alguns gramas. O conhecimento mais aprofundado de válvulas retificadoras fez com que os semicondutores dominassem o mercado tecnológico^[14].

Os semicondutores têm como principal característica um *gap* de energia bastante pequeno, aproximadamente de 2 eV^[37]. O *gap*, que também é chamado de banda proibida, é considerado pelos cientistas como o espaço energético que o elétron precisa vencer para conseguir atingir a banda de condução. Em materiais condutores, esse *gap* não existe, e a condução ocorre com mais facilidade, devido aos elétrons livres. Há também o nível de Fermi dentro da banda de condução, o qual define a energia do nível mais alto ocupado por um elétron em temperatura de 0K.

Já em materiais isolantes, o *gap* é bastante largo, em torno de 5 eV^[37], e para que exista uma condução de elétrons em um material isolante, é necessário um estímulo energético compatível com a largura do seu *gap*; como o do isolante é largo, exige, assim, uma quantidade de energia alta, para que ele entre em condução. É visto a representação das faixas de energia dos materiais condutores, isolantes e outros semicondutores na Figura 1.

Figura 1: Ocupação das bandas (a) em isolantes, (b) em condutores e (c) semicondutores.

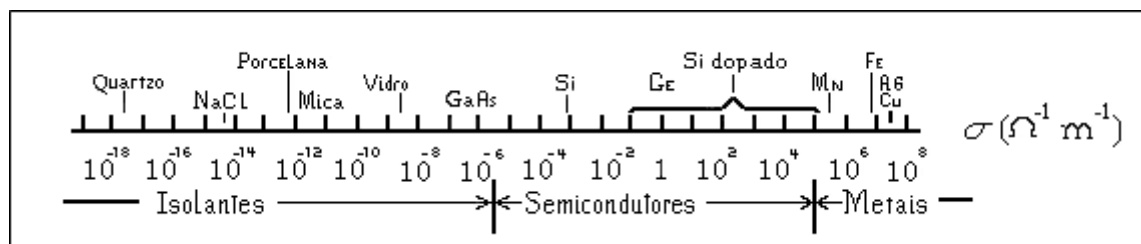


Fonte: Materiais e Dispositivos eletrônicos 2ed, M. Rezende^[37]

As regiões de hachuras representam a ocupação dos elétrons, e a distância entre as bandas é o gap de energia (E_g).

Os elétrons que se encontram na banda de valência de um semicondutor têm as suas subcamadas parcialmente semipreenchidas. A movimentação dos elétrons ocorre no preenchimento desses níveis energéticos, e quanto maior for a dificuldade de locomoção ou quanto maior for o salto quântico que ele precisa dar para vencer essa lacuna, mais largo será o seu gap. Na Figura 2, pode-se ver quais seriam as faixas de condutividade na temperatura ambiente, ocupadas pelos materiais considerados isolantes, semicondutores e metálicos.

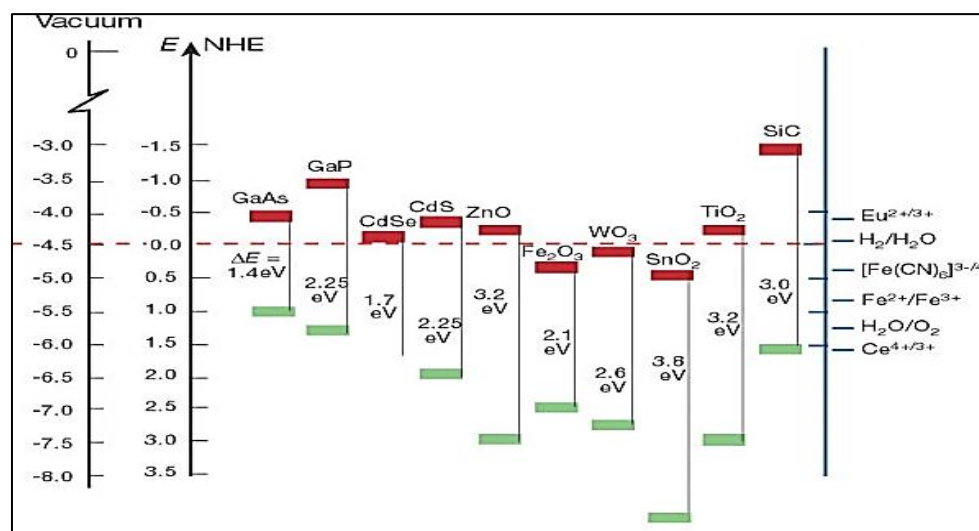
Figura 2: Condutividade em $\Omega^{-1} \text{ m}^{-1}$ de uma variante de materiais a temperatura ambiente.



Fonte: Materiais e Dispositivos eletrônicos 2ed, M. Rezende^[37]

Quando se trata de semicondutores, um dado muito importante é o seu *gap*. Vê-se na literatura que cada material semicondutor possui uma faixa de *gap* específico, podendo variar um pouco, a depender da maneira como foi fabricado^{[37][23]}. Vê-se, na Figura 3, algumas cerâmicas semicondutoras e os seus devidos *gaps*.

Figura 3: Posições da banda de vários semicondutores em contato com eletrólito aquoso.

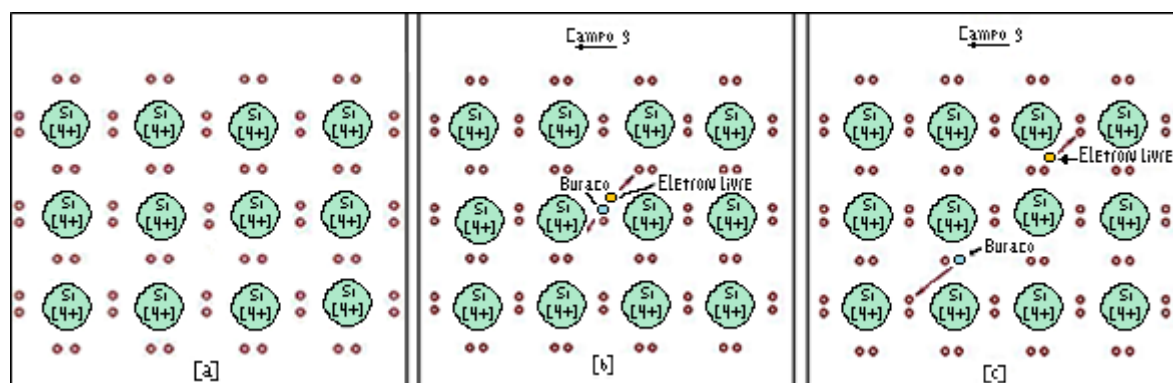


Fonte: GRÄTZEL, Michael. (2011. p. 26-32)^[23]

O material semicondutor pode ser do tipo intrínseco e do tipo extrínseco.

O material intrínseco não possui nenhum tipo impureza dopando a sua estrutura e tem características de um semicondutor. Há, no exemplo, os movimentos subsequentes do elétron livre do buraco em resposta ao campo elétrico externo do Si na Figura 4.

Figura 4: Modelo de ligação eletrônica para condução elétrica no silício extrínseco: (a) antes da excitação; (b) durante a excitação e (c) depois da excitação.

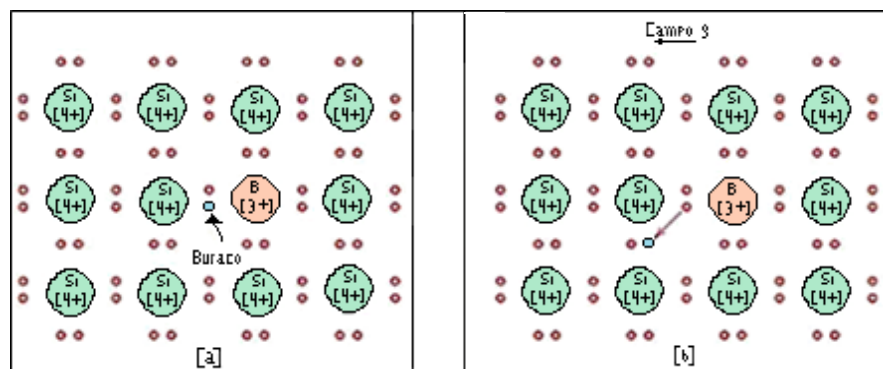


Fonte: Livro Ciência e Engenharia dos Materiais uma Introdução 8ed, Callister^[4]

Trata-se de material extrínseco quando há um dopante dentro da estrutura do semicondutor, e esse dopante serve para modificar as características do semicondutor, melhorando e até potencializando a utilidade deste.

Os dopantes podem agir de algumas formas dentro da estrutura do semicondutor, quando têm a finalidade de criar portadores majoritários. Quando eles provocam lacunas dentro da estrutura, são nomeados tipo p. Pode-se ver um exemplo de dopante tipo p na Figura 5.

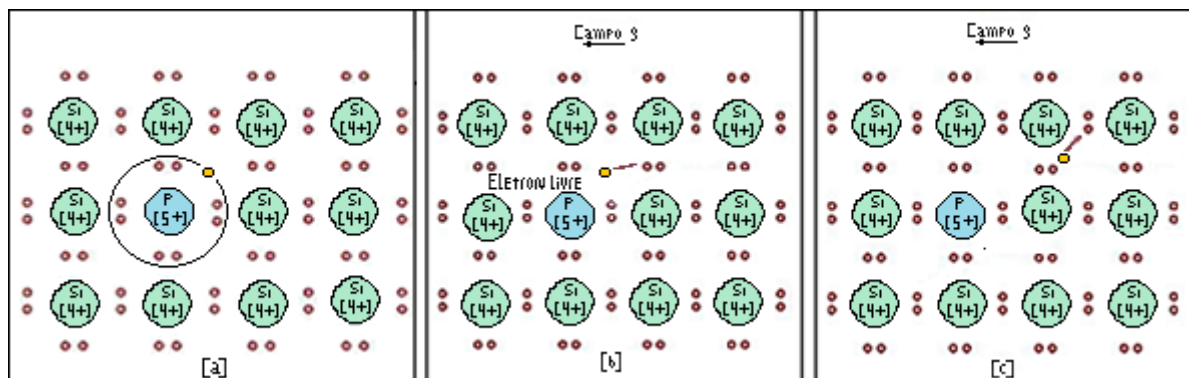
Figura 5: Modelo de semicondução do tipo p extrínseco: (a) Uma impureza com falta de um elétron de valência. (b) O movimento desse buraco em resposta a um campo elétrico.



Fonte: Livro Ciência e Engenharia dos Materiais uma Introdução 8ed, Callister^[4]

Já quando a impureza traz elétron a mais para a estrutura da cerâmica, deixando a banda de condução com elétron extra, é dito que esse dopante é do tipo n, criando, assim, uma polaridade no semicondutor. Um exemplo dessa impureza é representado na Figura 6.

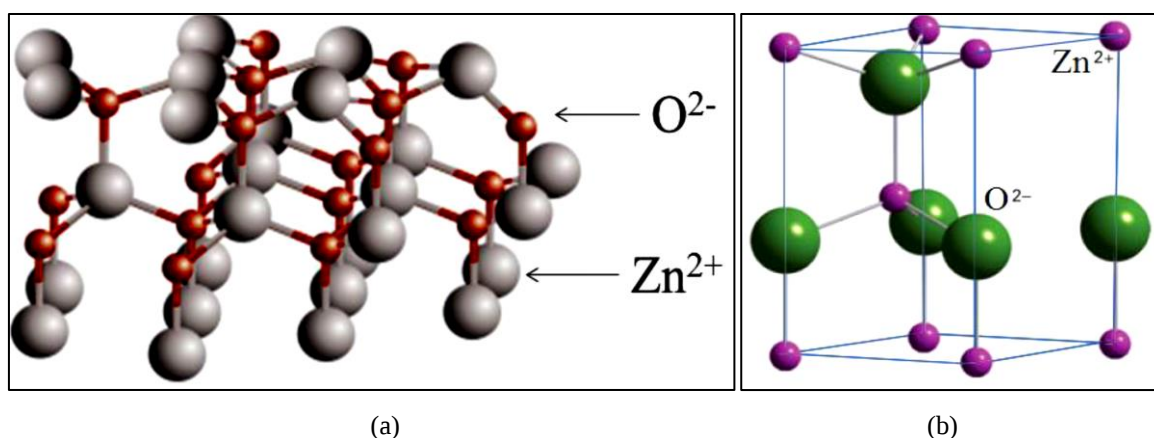
Figura 6: Modelo de semicondução do tipo n extrínseco: (a) impureza de 1 com elétron a mais. (b) Excitação para formar um elétron livre. (c) O movimento do elétron em resposta ao campo elétrico.



Fonte: Livro Ciência e Engenharia dos Materiais uma Introdução 8ed, Callister^[4]

O ZnO é um óxido com estrutura wurtzita, estrutura representada na Figura 7. O ZnO por si só é um semicondutor do tipo NTC, pois possui assimetria na sua estrutura, criando um desbalanceamento elétrico. Vários estudos vêm sendo feitos dopando essa estrutura para modificar e ver os benefícios que uma impureza pode trazer para a resposta de estímulos externos. O óxido de zinco é um sólido que pertence à classe de semicondutores do tipo n^{[35][22]}; ele possui *gap* com uma faixa de energia da ordem de 3,2 eV à temperatura ambiente^[50], conhecido como semicondutor de *gap* largo^[8].

Figura 7: Estrutura wurtzita do óxido de zinco: (a) representação da ligação dos átomos de Zn com o O. (b) Célula hexagonal do ZnO.



Fonte: LIMA (2012, p. 15)^[26], SHRIVER (2008, p. 109)^[46].

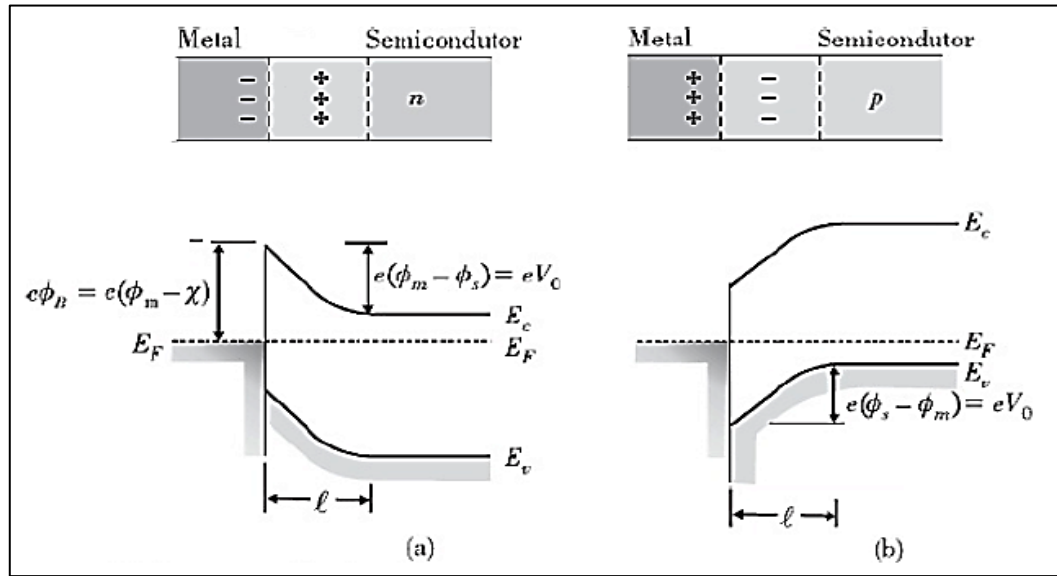
2.1.1 Dopagem com caráter de junções heterogêneas do tipo metal-semicondutor e semicondutor-semicondutor

As dopagens em semicondutores, como foi mencionado, provocam vários tipos de mudanças, ocasionadas mediante o elemento que é dopado e a sua concentração. No nosso caso, foi introduzido o Cu, que é um metal de transição dentro da estrutura do ZnO, e isso possivelmente provocará algo semelhante a uma heterojunção dentro de sua estrutura, provocando um espalhamento de ondas, dificultando, assim, a mobilidade dos elétrons. Quando há uma heterojunção, ela pode ser classificada como heterojunção de metal-semicondutor e heterojunção de semicondutores.

O Cu, quando entra na estrutura do ZnO, tende a igualar o seu nível de Fermi com o do ZnO, parecido com uma junção p-n. A diferença é que, independente da corrente elétrica, a sua resistência não muda, mantendo o nível de *gap* constante, mesmo aumentando a concentração

do dopante. A barreira de Schottky, possuindo características semelhantes à junção p-n, mas com algumas diferenças: uma delas é que os buracos não passam do semiconductor para o Cu; outra é que a corrente primeiramente é feita por portadores majoritários (os elétrons) e em seguida, pelos portadores minoritários (os buracos), além de ter o potencial de contato negativo, em que não há formação da barreira de potencial, visto na Figura 8.

Figura 8: Diagrama de energia de junções metal-semicondutor em equilíbrio: (a) Semicondutor tipo n com $\Phi_s < \Phi_m$. (b) Semicondutor tipo p com $\Phi_s > \Phi_m$.



Fonte: Materiais e Dispositivos eletrônicos 2ed, M. Rezende^[37]

É observado que, dependendo do tipo de semiconductor em que o metal será introduzido, haverá uma distorção na maneira como ocorrerá o salto quântico dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, fazendo a energia de Fermi estar mais próxima da energia da banda de condução ou da banda de valência. Na Figura 8, vê-se que, para o semiconductor tipo n, $(e\Phi_m)$ é a energia necessária para arrancar um elétron do metal, $(e - e\chi)$ é a energia necessária para ser introduzido o elétron dentro do semiconductor, (Φ_B) é a altura da barreira de energia que o elétron deve vencer, (Φ_s) é a energia necessária para arrancar um elétron do interior do material, e o (eV_0) é o potencial de contato entre o metal e o semiconductor em equilíbrio, impedindo a passagem de elétrons do semiconductor para o metal^[37].

Portanto, quando existe um dopante metálico de transição dentro da estrutura de um semiconductor do tipo n, onde (a), há uma locomoção da energia da banda de contato, deixando mais próxima a energia de Fermi, e uma locomoção da energia da banda de valência na mesma proporção, distanciando-se da energia de Fermi. E o (b), há o metal de transição introduzido em

um semicondutor tipo p, ocorrendo a mesma situação, porém, o aumento é da energia da banda de valência se aproximando da energia de Fermi e a diminuição da energia da banda de condução se locomovendo na mesma proporção.

2.2. Termistores

Os termistores são sensores de temperatura feitos de material cerâmico. Essas cerâmicas são também consideradas cerâmicas avançadas, devido à sua característica de serem semicondutores e de uso específico. Esses termistores são fabricados com material semicondutor cerâmico, e as bases das suas matérias-primas são misturas sintetizadas de óxidos, sulfetos e silicatos^[21]. Esses termistores são fabricados de diversas maneiras, podendo ser pelo método de moinho de bolas^[10], moinho de bolas de alta energia^[9], Pechini^[24], sol-gel^[43], combustão^{[27][8]}. Com esses termistores, é possível obter os dados dos estímulos do meio externo, convertendo variação de energia térmica em variação de resistência elétrica.

As propriedades elétricas dos termistores são muito sensíveis à presença de concentrações de dopantes na sua estrutura, mesmo quando essa quantidade é considerada muito pequena^[4]; diferente de um resistor, que é um dispositivo eletrônico com a capacidade de servir como uma resistência elétrica para o fluxo dos elétrons. O termistor poderia ser considerado um resistor sensível à temperatura, pois ele possui a capacidade de variar a sua resistência com a variação da temperatura. O seu fluxo de elétrons é bem determinado mediante a variação de sua resistência com a temperatura. Sua resistência *versus* a temperatura tem função semelhante a uma equação exponencial, o que torna possível calcular a temperatura mediante a sua resistência, e vice-versa. Os termistores são basicamente classificados como os do tipo NTC e o PTC.

O termistor NTC tem a sua resistência elétrica diminuída com o aumento da temperatura, governado por uma relação fortemente não linear, formando um gráfico termorresistivo do tipo exponencial^[2]. Esses termistores são feitos basicamente a partir de óxido de metais de transição. Eles têm uma boa aplicabilidade na indústria automotiva, servindo como sensor de temperatura da água dos radiadores^[19]; na indústria térmica, sendo utilizados para economia de energia em caldeira do tipo flamo-tubular^[51]; no agronegócio, no monitoramento de temperatura em silo de armazenamento de grãos^[3]. Nos termistores NTC, o aumento da temperatura faz com que haja o aumento da quantidade de elétrons parcialmente livres na banda de condução; isso

termina resultando na diminuição da resistência elétrica do termistor. O cálculo de um NTC responde eletricamente, conforme a Equação ^[1]:

$$I = \eta \cdot S \cdot v \cdot \varepsilon \quad (1)$$

Em que: I = Corrente elétrica, (A) η = Densidade de portadores de carga (contagem / m³), S = Área da secção transversal do material (m²), v = Velocidade de portadores de carga (m / s), ε = Carga de um elétron (coulomb) = 1.602x10⁻¹⁹ Coulomb.

No caso do PTC, o coeficiente de temperatura é positivo, e o aumento de sua resistência elétrica ocorre com o aumento da temperatura^[49]. Esses termistores são normalmente usados como circuitos de comando e proteção térmica. São normalmente fabricados a partir de uma matriz de cerâmica poli cristalina, que é dopada com (BaTiO₃), podendo conter outros compostos minoritários^[1].

2.3. Eletrodos

O eletrodo é necessário em um dispositivo de material cerâmico, pois vai criar o contato ôhmico na região condutora em que acontece o estímulo externo no material, como também serve para fazer as suas medidas elétricas.

Os melhores eletrodos são aqueles que conseguem ter a menor resistência, juntamente com o seu custo-benefício em relação a outras variantes físicas, como a resistência à oxidação, maior resistência à temperatura. No trabalho realizado, foram utilizados dois tipos de eletrodos, a saber, a tinta condutora à base de prata e a solda de estanho/chumbo.

A tinta condutora à base de prata fez a união da pastilha cerâmica e o terminal de cobre. Uma propriedade primordial é que a resistividade elétrica da prata é bastante baixa: 1,79x10⁻⁸ Ω.m^[30]. A tinta condutora à base de prata passa a ser condutora elétrica depois de um tratamento térmico, no qual os termistores são levados com os seus terminais e eletrodos devidamente colocados no seu lugar; então são postos dentro de um cadinho para dentro de uma mufla, onde serão aquecidos até 250°C e deixados por 20 minutos.

Foi usada a solda de estanho/chumbo de 40% e 60%, respectivamente, sendo um eletrodo de baixa resistividade, 1,50x10⁻⁵ Ω.m^[41], com o ponto de fusão de 183°C^[4]. Ambos são mecanicamente macios e fracos, têm baixas temperaturas de fusão, são resistentes a muitos ambientes de corrosão e têm temperaturas de cristalização abaixo da temperatura ambiente^[17].

A composição de 40% de estanho e 60% de chumbo dá à solda uma boa condução elétrica, além de obter um ponto de fusão não muito alto^[34]. O seu tempo é indeterminado de armazenamento; alguns fabricantes dão até 36 meses de garantia. A solda de estanho/chumbo possui um menor preço, se comparado com a tinta condutora à base de prata, fazendo, assim, o preço final de fabricação dos termistores diminuir consideravelmente. Ademais, a obtenção da solda no mercado é de muito fácil acesso, enquanto a da tinta condutora à base de prata só foi encontrada por encomenda.

Como a solda de estanho/chumbo possui um ponto de fusão de 183°C ao chegar, passando desse limite, pode ocorrer a danificação da pastilha e a não reprodução dos seus dados termorresistivos. É possível ver, na Figura 9, um termistor que foi submetido a uma temperatura de 200 °C.

Figura 9: A deterioração causada por aquecer acima do ponto de fusão do eletrodo feito com a solda de estanho/chumbo.



Fonte: Próprio autor.

Como se trata de eletrodos metálicos que farão sua junção por meio de algum tratamento térmico e sua solidificação será em um material sólido que não foi polido, existe um contato entre o eletrodo e a pastilha promovendo resistência elétrica, devido aos poros e gases produzidos durante esse tratamento térmico. Como o Sn tem um ponto de fusão, é possível que haja uma maior liberação de gases durante o ciclo térmico, formando, por isso, maiores defeitos na interface^[39]. Além disso, quando ocorre a junção de um eletrodo de característica metálica em um semicondutor, é obtido, portanto, um efeito semelhante causado dentro da estrutura de ZnO dopado com o Cu, que é uma heterojunção metal-semicondutor promovendo a barreira de Schottky.

3. METODOLOGIA

Neste capítulo procede-se a descrição do procedimento experimental, quais matérias, elementos e instrumentos foram utilizados para a realização da fabricação da pastilha de ZnO dopada com Cu.

3.1 Materiais e Métodos

Para realizar a pesquisa, foi preciso primeiramente separar a quantidade de massa de cada reagente em sua proporção. Nessa realização, foi utilizado o cálculo estequiométrico, assim foi possível saber qual seria a quantidade de massa, em grama, de cada elemento químico. Foi utilizada também a ureia como combustível para a reação da estrutura. A ureia não influencia na estrutura final, sendo a mesma eliminada durante a combustão.

Para a realização do cálculo, primeiro foi encontrado o número de mol da ureia, sendo feito o seguinte cálculo: (Nitrato de Zn= Xmol, Nitrato de Cu = Ymol, Ureia = n₁ mol)

$$X.[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] + Y.[Cu(NO_3)_2 \cdot 10H_2O] + n_1.[CO(NH_2)_2] = 0 \quad (2)$$

A concentração de ureia teve o seu valor constante para todas as concentrações do semicondutor de ZnO e suas dopagens, portanto n₀= n₁ = n₂ = n₃ = n₄ = n, onde “n” é o valor da quantidade de concentração de ureia, e o valor em mol da Ureia é de 1,6667 mol.

Nos cálculos seguintes, foi utilizada a tabela periódica, a fim de obter os valores da massa de cada elemento. Para uma melhor visualização, foi feita a Tabela I com o valor de cada massa molar dos reagentes utilizados no processo de fabricação, pelo método de combustão dos termistores de ZnO dopados com Cu.

Tabela I: Massa molar dos reagentes usados para a formação das pastilhas de ZnO e as dopadas com Cu.

Reagentes	Fórmula	Massa Molar (g)
Nitrato de Zinco hexahidratado	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	297,47
Nitrato de Cobre hexahidratado	Cu(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	187,56
Ureia	CO(NH ₂) ₂	60,06

Fonte: Próprio autor.

Os valores de todas as composições foram divididos por 50, com o objetivo de obter uma quantidade adequada para o volume dentro do cadinho utilizado e uma quantidade aproximadamente de 2 pastilhas por cada reação de combustão. O cálculo detalhado encontra-se no apêndice.

Cada proporção já devidamente calculada e pesada do Nitrato de Zinco hexahidratado, Nitrato de Cobre hexahidratado e da Ureia, (a quantidade de cada elemento, será visto na metodologia), foi levada e colocada dentro de um cadinho de cerâmica, com dimensões de 53 mm de diâmetro na parte superior, 32 mm de diâmetro inferior e 47 mm de altura.

No processo da reação de combustão, foi possível ver claramente a mudança da tonalidade da cor azul, nas pastilhas com dopagem de cobre; em seguida, um aborbulhamento, a mudança de cor continua e novamente outro aborbulhamento; depois, uma fumaça dissipa a mistura e, por fim, há uma explosão (ignição). Os elementos ao receberem energia durante a reação de combustão, fazem com que o dopante Cu entre na estrutura do ZnO, substituindo o Zn. Isso pode ser visto no DRX, não sendo formada uma nova fase na estrutura do ZnO.

A reação de combustão aconteceu dentro de uma capela para exaustão de gases; o cadinho fica em cima de um aquecedor, onde uma resistência elétrica fará esse aquecimento. O processo de combustão pode ser controlado pela mudança de parâmetros como taxa de aquecimento, estequiometria dos reagentes, razão combustível-oxidante, volume do cadinho da reação e disponibilidade de oxigênio^{[12][30]}.

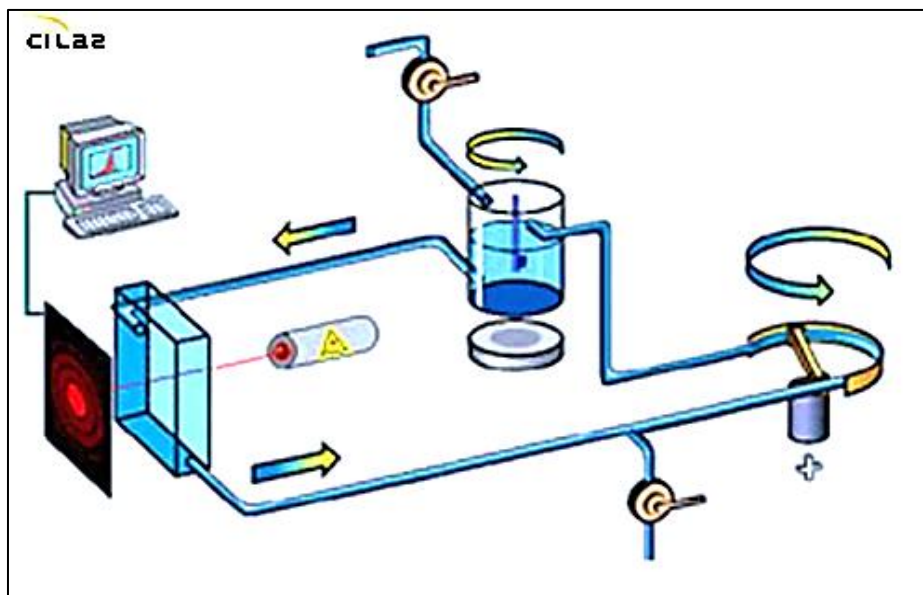
Em seguida, foi levado o pó para a mufla, onde ficou até a temperatura de 500 °C, para ser calcinado, permanecendo aí por 10 min a essa temperatura, sendo resfriado até a temperatura ambiente.

O pó foi retirado de dentro do cadinho para ser moído em um almofariz de vidro, a fim de não haver contaminação na abrasão enquanto o pó era moído. Em seguida, foi peneirado em uma peneira de malha de 325, abertura de 45µm, caixilho de inox 3" x 2", para ser assim ser prensado. O pó foi moído e peneirado para ser pesado e, em seguida, posto dentro do molde.

Com o pó já moído e peneirado foi possível fazer a análise de granulometria do material. A análise granulométrica é um método feito para se verificar o tamanho do pó produzido. Na análise, os grãos são medidos micrometricamente, por meio feixe de laser. É através do tamanho do pó que é possível verificar a compactação que determinada cerâmica pode obter durante o processo. Quando o grau de compactação é maximizado, consequentemente os espaços vazios são minimizados, e isso ocorre com o emprego de partículas maiores misturadas com partículas mais finas em proporções apropriadas^[4]. Para saber a granulometria das pastilhas, foi usado o

CILAS PARTICLE SIZE ANALIZER 1090, cujo esquema de funcionamento está representado na Figura 10. Esse equipamento analisou o tamanho do pó calcinado; após a reação de combustão, o pó já havia sido moído e peneirado.

Figura 10: Representação do equipamento *Cilas Particle Size Analyzer*.



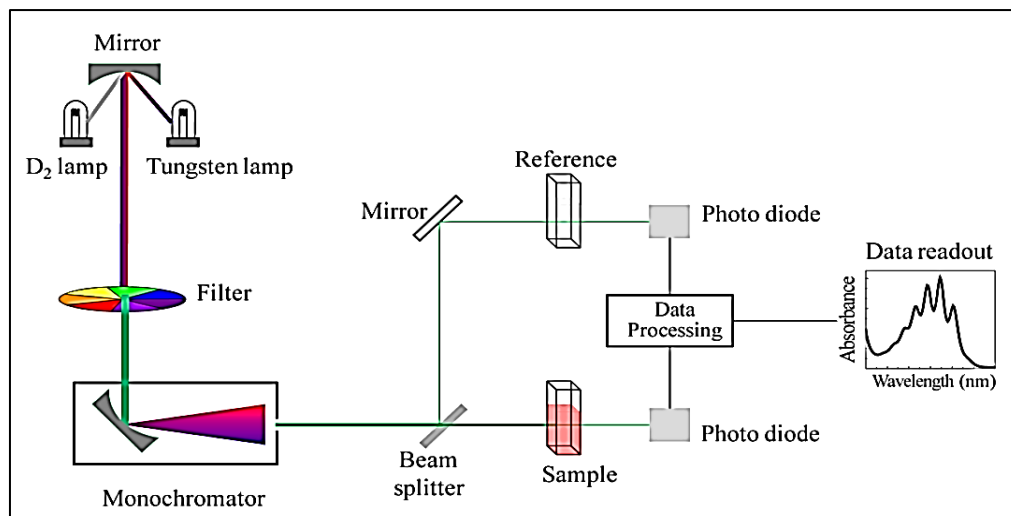
Fonte: <https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/size-expert-software-0001>^[6]

O pó é posto em um recipiente, no qual é colocado um líquido, normalmente água destilada, e um agitador, por meio do ultrassom, irá mover o pó e dispersá-lo em meio ao líquido. Esse líquido é sugado por uma bomba d'água, mas, no meio do caminho, existe um feixe de laser que irá identificar o tamanho do pó que é o aglomerado de grão que passa por ele. Esse sinal é identificado por um feixe de laser que o mandará para um detector; o sinal analógico será enviado para o software do produto instalado no computador, que converte isso em sinal digital.

Outra análise feita com o pó calcinado foi a do *gap*, que consiste em emitir uma luz UV-VIS no material, no qual o software irá ler os dados analógicos emitidos pelo espectrômetro. Nesses dados, está contido o comprimento de onda emitido e a absorbância do material.

A análise de *gap* é bastante importante nos materiais semicondutores, pois esses materiais se caracterizam por possuir um *gap* intermediário; com isso, eles não são considerados materiais condutores e nem isolantes. Foi usado o equipamento SHIMADZU UV-2600, UV-VIS SPECTROPHOTOMETER. O pó analisado tinha sido apenas calcinado, moído e peneirado após a reação de combustão. O esquema dessa análise é representado na Figura 11.

Figura 11: Esquema para a análise do espectrofotômetro, usado na espectroscopia.



Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel^[44]

É incidida uma luz UV no caminho óptico do aparelho que passará pela amostra. Assim, o aparelho é capaz de medir o quanto de luz foi absorvida pela amostra. Dentro do aparelho também é posta uma amostra de referência. Há uma intensidade de luz antes de passar pela amostra e uma outra depois de passar pela amostra; então é possível obter a transmitância da luz e absorbância^[32]. Com esses dados, é possível determinar uma função de uma faixa de comprimento de onda^[45].

Para que o material semiconductor possa dar pulos quânticos, ele deverá ter uma energia equivalente à largura do *gap*, e qualquer um entre esses pulos quânticos só é possível saltar para outro nível energético se for estimulado com energia correspondente.

Para calcular a energia necessária, para o salto do elétron de sua camada de valência até a camada de condução, é preciso primeiro analisar a energia do fóton E , segundo MAX PLANCK, em 1900,

$$E = h \cdot \nu \quad (12)$$

onde o h é a constante de Plank e o ν é a frequência do fóton. Sabe-se que o ν pode ser obtido também na equação

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (13)$$

em que o c é a velocidade da luz, que é aproximadamente $2,997 \cdot 10^8$ m/s, e o λ é o seu comprimento de onda.

O gráfico formado pelo equipamento é chamado de gráfico de TAUC. Foi usada a relação de TAUC e DAVIS-MOTT, assim obtida a seguinte relação:

$$(\alpha \cdot h \cdot \nu)^{2/y} = \beta(h \cdot \nu - E_g) \quad (14)$$

Utilizando a lei de BEER-LAMBERT, obter-se o seguinte resultado para o α :

$$\alpha = 2,303 \cdot \frac{A}{L} \quad (15)$$

Sendo assim, é preciso saber agora qual é a absorbância do A, do material e o tamanho da amostra L. O A é um dado obtido pelo equipamento quando feito a análise, e o L, por padrão utilizado na porta amostra, é de 1cm. Dessa forma, o valor de y pode assumir o valor entre 1 ou 4, dependendo da natureza do band *gap* do material.

Se a natureza da transição eletrônica do material for do tipo direta, a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^2$, em função da energia do fóton incidente $(h\nu)$, para o valor da ordenada igual a zero, fornece uma estimativa da energia do band *gap*. Mas se a natureza da transição eletrônica do material for do tipo indireta, a extrapolação da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ em função da energia do fóton incidente $(h\nu)$, para o valor da ordenada igual a zero, é que fornece uma estimativa da energia do band *gap*^[47]. A transição eletrônica entre bandas (band *gap*) pode ser direta ou indireta. A transição eletrônica do tipo direta ocorre quando o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados ao mesmo momento (k) do cristal^[29]. O ZnO tem, portanto, uma transição eletrônica direta, e o valor do y será de 4. A transição do tipo indireta envolve fótons e fônons no processo, pois, nesse caso, o mínimo da banda de condução e o máximo da banda de valência estão associados a valores diferentes do momento (k) do cristal^[29].

Reorganizando as fórmulas:

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (16)$$

Sabe-se que o h é a constante de PLANK, e o valor é aproximado de $6,63 \cdot 10^{-34}$ J.s.

Assim, o resultado da equação será o seguinte:

$$E = \frac{1240}{\lambda(\text{eVnm})} \quad (17)$$

O β é uma constante de cada semicondutor, feito para aproximar ao valor real. Para a construção do nosso gráfico, não utilizado, pois já é obtido o valor real nas análises feitas de cada pastilha.

Para a primeira análise, foi feito o cálculo teórico do termistor e analisou-se se as pastilhas feitas têm características de termistores. Para o cálculo teórico dos termistores, foi utilizada a seguinte fórmula:

$$R_s = F(T_s) \quad (18)$$

Onde o R_s é a resistência do termistor, dada a temperatura T_s .

A função $F(T_s)$ é o cálculo do valor da resistência, dependente da temperatura.

Com a utilização dos termistores NTC, será usada a fórmula de Steinhart-Hart:

$$\frac{1}{T} = A + B \cdot \ln(R) + C \cdot \ln(R)^3 \quad (19)$$

Os algoritmos (A, B, C) são coeficientes Steinhart-Hart definidos para cada tipo de termistor; a temperatura (T) é dada em Kelvin e a resistência (R) é dada pelo termistor na temperatura T.

Usando a inversa de Steinhart-Hart, será obtida a seguinte equação:

$$R = \exp \left[(x - y)^{\frac{1}{3}} - (x + y)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (20)$$

Onde (R) é a resistência e as constantes $y = (A - 1/T)/2C$, e o $x = (B/3C)^{1/3} + y_2$.

O parâmetro β é a razão da resistência característica, e a temperatura medida em Kelvin:

$$\beta = \left[\frac{T_0 \cdot T}{(T - T_0)} \right] \cdot \ln \left(\frac{R_0}{R} \right) \quad (21)$$

Assim, a forma mais geral da Equação de STEINHART-HART pode ser derivada da extensão da equação do parâmetro β para uma série infinita.

$$R = R_0 \cdot e^{\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \quad (22)$$

Para a construção da pastilha foi utilizado uma balança de precisão de 0,0001g foi usada para pesar cada elemento. Essa balança estava em uma bancada sólida e possuía um fechamento de portas feitas de vidros, para se obter uma pesagem mais precisa sem a interferência com o meio.

Primeiramente foi passada, com a ajuda de um papel, uma pequena quantidade de lubrificante na parte interna, para ajudar a desmoldar e otimizar o processo de prensagem, deixando a pastilha mais compacta. Então, foi posta uma quantidade de aproximadamente 0,42 g para ser prensada.

Na prensagem, foi utilizado um molde com um furo de dimensão aproximada de 10,37mm de diâmetro, em que também foi utilizado um pouco de vaselina para lubrificar a sua parte interna e ajudar a desmoldar.

A Figura 12 mostra o molde metálico que foi usado para a fabricação das pastilhas de termistores de ZnO e as dopadas com Cu.

Figura 12: Molde de aço usado para a prensagem uniaxial e o lubrificante usado.



Fonte: Próprio autor.

Com o pó já dentro do molde, ele foi levado até a prensa hidráulica com capacidade máxima de 30 toneladas, para ser prensado de maneira axial.

Na prensagem, foi aplicada uma força de 1,0 tonelada por 1 minuto, seguida de um alívio dessa força por 20 segundos, para aliviar as tensões internas criadas durante a prensagem e eliminar algum ar aprisionado no momento da prensagem – o qual tem que ser expulso de forma razoavelmente lenta, para que a superfície da cerâmica não se expanda com rapidez, gerando fissuras. Na sequência, foi submetido, mais uma vez, a uma força uniaxial de 1,0 tonelada por mais 1 minuto e, em seguida, foi retirada a pastilha prensada de dentro do molde com a própria prensa, usando uma velocidade suficiente para vencer a força de atrito estático.

Assim que obtidas as pastilhas, elas foram levadas para dentro de outro cadinho, com dimensões de 47mm de largura, 34mm de comprimento e 20mm de altura, conforme pode ser visto na Figura 13.

Figura 13: Suporte para sinterização com as pastilhas prensadas.



Fonte: Próprio autor.

Pode-se ver, na imagem, que as pastilhas, mesmo sem ser sinterizadas, já possuem uma cor característica com o Cu escurecendo-as à medida que a sua concentração de Cu foi aumentada, as concentrações foram de 0%, 1%, 25, 3% e 4% de Cu.

As pastilhas feitas e postas dentro de um suporte para sinterização foram levadas ao forno/mufla, a uma velocidade de aquecimento de 12°C/min; ao chegar a 1050°C, elas foram deixadas lá por 1 h, para que houvesse as transformações necessárias em sua estrutura, e depois foram resfriadas a uma velocidade aproximadamente de 5,5 °C/min dentro do próprio forno.

Foi feito um estudo de DRX nas pastilhas sinterizadas para a análise de sua composição. O DRX é um ensaio de Difração de Raios X, em que a amostra é posta em um suporte no qual é inserida uma radiação no material e é medida a difração que esse raio X teve ao bater na estrutura do material analisado. Nessas difrações, é possível coletar a intensidade e onde cada pico de difração foi formado, sendo analisado em uma carta cristalográfica, que nada mais é do que a identidade do material.

Uma outra característica feita foi a microscopia eletrônica de varredura (MEV), onde foi possível analisar a porosidade do material. Para uma melhor análise dessa característica foi utilizado o software IMAGEJ, ele transforma as diferentes camadas de cor em imagem preto e branco com isso, ele analisa a quantidade de pixel escuro existe na imagem e qual é o tamanho de cada pixel analisado.

O cálculo da área dos poros (AP) foi feito da seguinte forma:

$$AP = A_{tp} - A_o \quad (3)$$

Já a porcentagem de porosidade (P) foi feita da seguinte forma:

$$\%P = \left(\frac{AP}{Ap} \right) * 100 \quad (4),$$

onde AP é a área dos poros, Atp é a área da massa total sem porosidade, A é a área da massa ocupada, Ap é a área da porosidade e %P é a porcentagem de porosidade.

Para a análise de densidade, foi utilizado o método de Arquimedes, que consiste em pesar o material a seco, depois voltar a pesá-lo imerso em água e depois o material molhado (com a água ocupando os espaços vazios feitos pelos poros). O empuxo de cada material mostrará a diferença e quanto de porosidade o material tem.

$$E = d. g. V \quad (5),$$

onde: E é o empuxo, d a densidade do fluido (kg/m³) e V é o volume imerso do corpo.

Assim, obteve-se o seguinte resultado:

$$P - E = m. g \quad (6),$$

onde: P é o peso do material, m é a massa (g) e g é a gravidade.

Com o intuito de realizar o peso e assim calcular a densidade do material, foi usado o método de Arquimedes com uma balança com resolução de 0,001 g. Para usar a balança de Arquimedes, é preciso primeiro pesar o material a seco e depois submerso. A balança de Arquimedes pode ser vista na Figura 14.

Figura 14: Balança com o uso do princípio de Arquimedes.



Fonte: Próprio autor.

Nesse método, é utilizado o peso das pastilhas a seco e molhada em gramas, e os seus volumes em mm³; com isso, foram analisados os efeitos do Cu em cada uma das pastilhas estudadas. Com os dados coletados na balança e os coletados com o paquímetro com 0,02mm de resolução, foi possível saber a média da densidade das pastilhas a seco.

Também foram obtidos com as formulas a seguir os seguintes dados: a Perda ao Fogo (Pf), Retração Volumétrica (Rv), Massa Específica (Me), Absorção de Água (Aa) e Porosidade Aparente (Pa). Para a obtenção desses dados, serão usados o Peso seco (Psec), o Peso queimado (Pq), o Peso Saturado (Psat), o Peso Imersa (Pi), o Volume seco (Vsec) e o Volume queimado (Vq).

A perda ao fogo é o quanto de massa foi perdido durante o processo de sinterização, cujo cálculo é feito da seguinte maneira:

$$Pf = \frac{(Psec - Pq)}{Psec} \quad (7)$$

A retração volumétrica é o quanto cada pastilha contraiu após sua sinterização, e seu cálculo é feito da seguinte forma:

$$Rv = \frac{(Vsec - Vq)}{Vq} \quad (8)$$

A massa específica é a grandeza física que corresponde à massa compactada sobre o volume que ela ocupa, e o seu cálculo é feito da seguinte maneira:

$$Me = \frac{Psat}{(Psat - Pi)} \quad (9)$$

A absorção de água é o quanto de água a pastilha consegue absorver após ser sinterizada, e o seu cálculo é feito da seguinte maneira:

$$Aa = \frac{(Psat - Pq)}{Psat} \quad (10)$$

A Porosidade aparente é a resultante da força peso e o empuxo que age sobre um corpo inserido no fluido. O seu cálculo é feito da seguinte maneira:

$$Pa = \frac{(Psat - Pq)}{(Psat - Pi)} \quad (11)$$

Com as pastilhas já sinterizadas, foi usado um fio de cobre, nas pastilhas, o qual foi colocado no formato de um grampo, visto na Figura 15, para poder ter o centro da pastilha igual dos dois lados, pois uma das maiores dificuldades na fabricação desses termistores foi poder colocar os terminais de forma que eles se mantivessem fixos durante a introdução do eletrodo e o tratamento que o eletrodo precisa passar para se tornar condutor.

Figura 15: (a) Pastilhas com os terminais prefixados. (b) Técnica para colocar os terminais nas pastilhas.



Fonte: Próprio autor.

Na Figura 15, observa-se que o tamanho final de cada pastilha foi diminuído à medida que a concentração de Cu foi aumentada.

Na sequência, foi colocada uma tinta condutora à base de prata, para fazer a união dos terminais com a pastilha. Esse eletrodo também foi feito usando a solda de estanho/chumbo.

Após fixar os terminais com a tinta condutora à base de prata e com o estanho/ chumbo na pastilha, pois foi descoberto que ao solidificar após ser aquecida por um ferro de solda, ela impregna na pastilha, e sua impregnação tem pouca força de união, mas é o suficiente para que se faça o contato ôhmico e se fixe o terminal na pastilha.

Para a união da tinta condutora à base de prata nos terminais de pastilha, foi preciso colocar a pastilha com a tinta condutora à base de prata e os terminais dentro da mufla e aquecer até 250°C por 20min, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Já para produzir o eletrodo com a solda de estanho/chumbo, foi apenas necessário um pouco de prática, um ferro de solda para que houvesse a fusão da solda e assim fixasse os terminais na pastilha semicondutora.

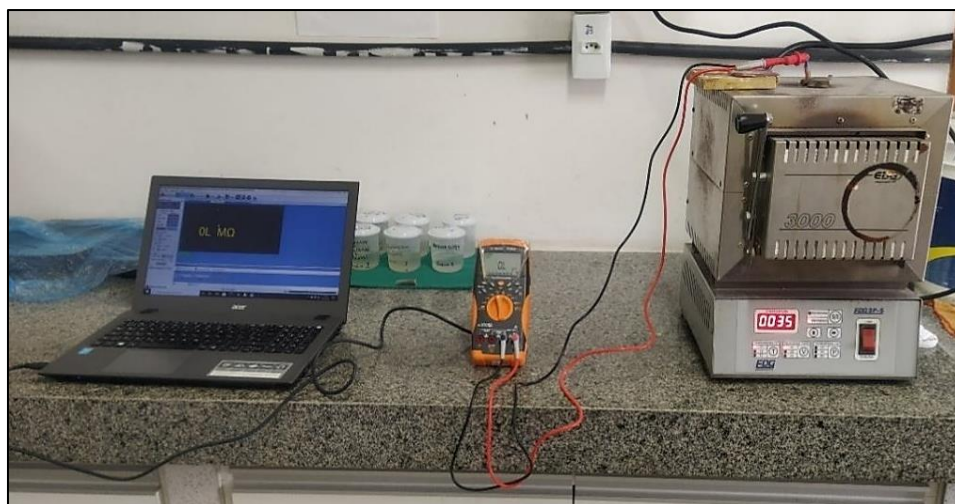
Em seguida, foi posta uma resina superficial que promoveu uma proteção na oxidação dos eletrodos e um melhor manuseio nos terminais já fixados nas pastilhas, além de se mostrar estável a uma temperatura de 200°C dentro da mufla, deixando as pastilhas com melhor

manuseio nos seus terminais, e proteger também os eletrodos de possíveis oxidações causadas pelo meio ambiente; isso foi feito em ambos os processos.

Os testes termorresistivos foram feitos dentro da mufla, com o intento de poder controlar melhor o ambiente no qual estavam sendo feitos os testes, além de se obter resultados mais reais possíveis com os termistores usados no dia a dia, pois o calor recebido dentro da mufla é transmitido por meio da radiação e a convecção do ar (normalmente o termistor se encontra no ar livre ou dentro de algum equipamento).

A fim de ser posto o termistor dentro da mufla, foi necessária uma extensão que ligava os terminais do termistor que se encontrava dentro da mufla até os cabos do multímetro, visto na Figura 16. O multímetro foi conectado a um computador para serem coletados os dados. Para utilizar esse recurso, foi preciso um cabo ótico IV-USB, que será ligado ao computador e usado pelo software do multímetro para coleta dos dados; esse software pode ser baixado pelo website da Keysight^[28].

Figura 16: Esquema usado para calcular a resistência de cada pastilha.



Fonte: Próprio autor.

Foi posto para aquecer da temperatura ambiente até 200°C, com um aquecimento de 10 °C/min e, em seguida, uma permanência de 1min, após chegar à temperatura final.

O termistor produzido foi posto bem próximo ao termopar do equipamento visto na Figura 17. Isso foi feito com o intuito de obter um comparativo muito próximo, sem muita interferência da transferência de calor, que é criado pela convecção natural do ar que existe entre a distância dos dois sensores da temperatura.

Figura 17: Imagem dentro da mufla, mostrando como foram instaladas as pastilhas para serem feitos os testes termorresistivos.



Fonte: Próprio autor.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Resultados da caracterização do termistor

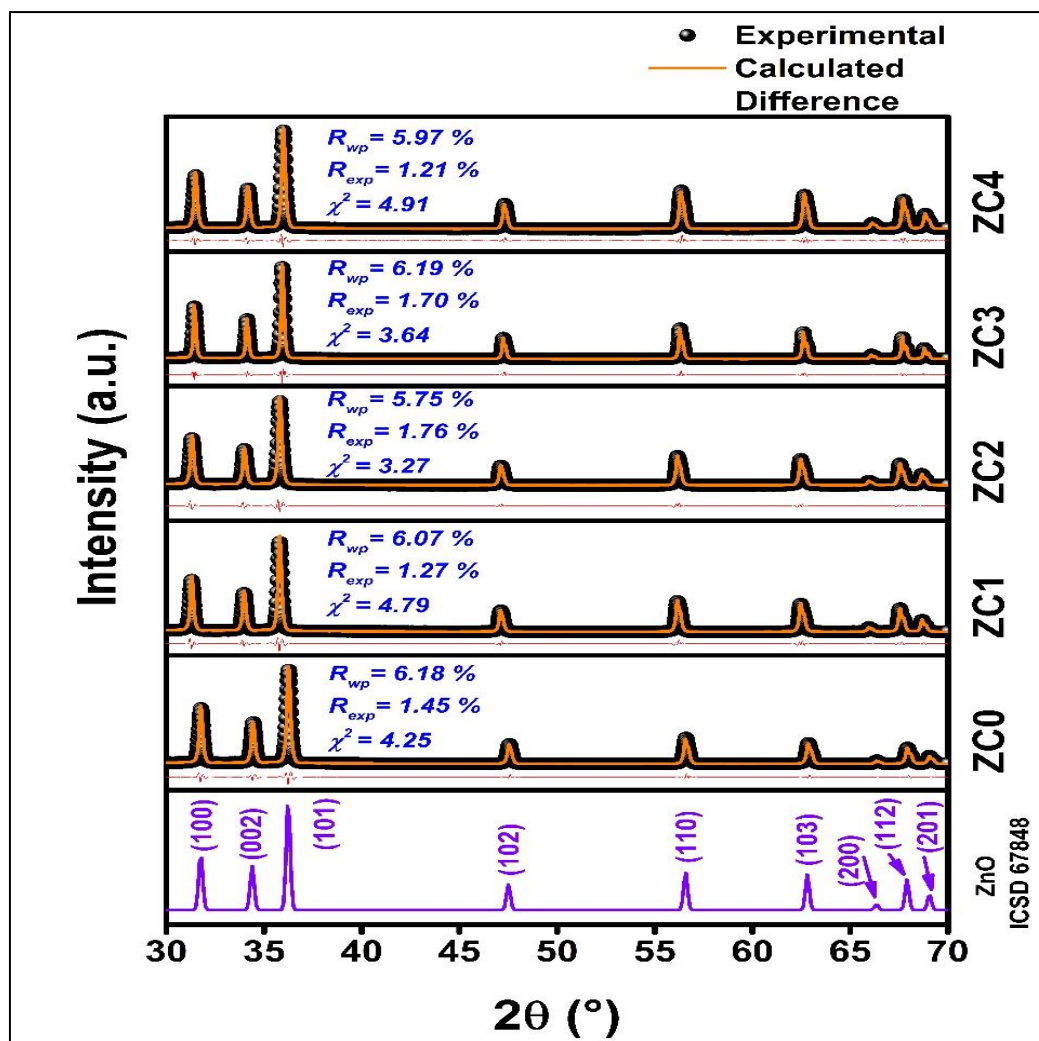
Para a caracterização do material, foram utilizadas algumas técnicas durante o seu processo de fabricação e utilizado alguns equipamentos.

4.1.1. Análise do DRX

Os ensaios obtidos tiveram resultados bastante satisfatórios para o estudo feito. A análise no DRX mostrou que mesmo colocando o dopante Cu na estrutura do ZnO, através do método da reação de combustão, não foi criada uma segunda fase, mostrando que todo o Cu foi introduzido na estrutura hexagonal da fase wurtzita do ZnO. O método da reação de combustão se mostrou mais eficaz do que o método de moinho de bolas de alta energia – que, com a concentração de 4% de Cu, mostrou a formação de uma segunda fase, além de ser mais simples^[9] – e do que o método sol-gel – que, com 3% de dopagem de cobre, já mostrou uma formação de segunda fase^[42]. O refinamento Rietveld foi utilizado para se obter os resultados representados na Figura 18. As representações das pastilhas semicondutoras foram as seguintes: ZC0 é o ZnO puro, o ZC1 dopado com 1%, ZC2 dopado com 2%, ZC3 dopado com 3%, ZC4 dopado com 4% de Cu.

Os dados que estão citados na Figura 18 possuem indicadores estatísticos do refinamento feito; essa é uma medida estatística feita para calcular a qualidade em que foram feitos os ajustes. É aferida através de indicadores estatísticos numéricos, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após o término deste, para verificar se o refinamento está procedendo de modo satisfatório^[15].

Figura 18: Gráfico do DRX do ZnO e dos dopados com Cu.



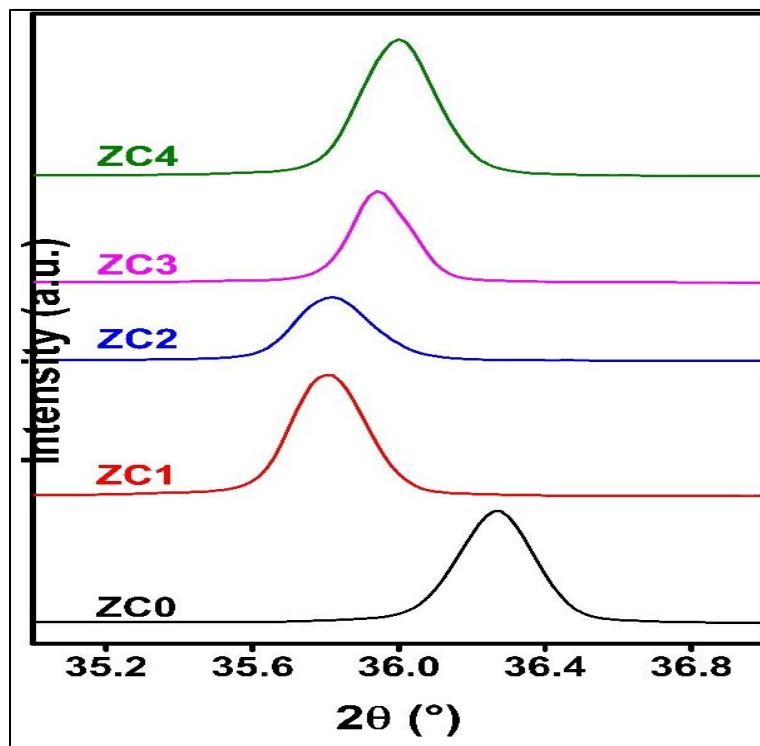
Fonte: Próprio autor.

Em todos os resultados, o χ^2 é o resultado da divisão do R_{wp} com o R_{exp} , ele é um valor adimensional. Na prática, valores inferiores a 5 refletem um refinamento otimizado^[36]. O R_{wp} é a chamada adequação do ajuste, já o R_{exp} é a flutuação estatística das medidas, ou seja, o ruído existente. O χ^2 se manteve menor do que 5, mostrando que o refinamento foi bem otimizado. Esses valores são cálculos estatísticos obtidos pelo software TOPAS, versão 4.2. A carta cristalográfica utilizada do ZnO foi a ICSD 67848.

Analisando a Figura 19, o pico de maior significância teve um pequeno deslocamento, provavelmente por conta da distorção na estrutura do ZnO causada pela dopagem do Cu em sua estrutura. Em artigos semelhantes, nos quais se tem a estrutura do ZnO dopado com Cu, a posição dos picos do ZnO dopados com Cu é deslocada para ângulos de difração menores para

concentrações menores de Cu (1, 2 e 3 at. %) e para ângulos de difração maiores para concentrações maiores de Cu (4 e 5 at. %), em comparação o ZnO não dopado^[42].

Figura 19: O deslocamento do pico principal do ZnO e dos dopados com Cu de 1% a 4%.



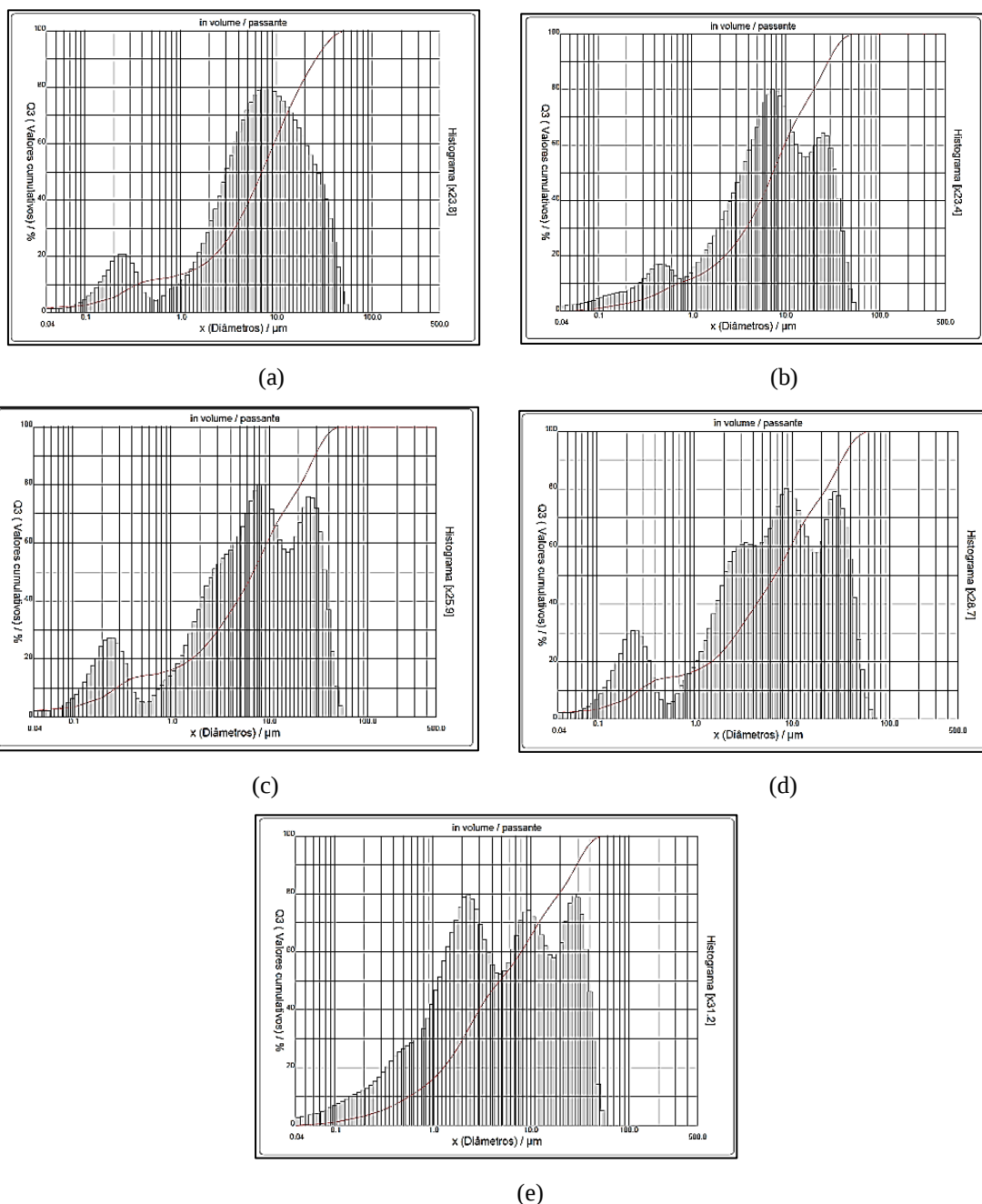
Fonte: Próprio autor.

Esse deslocamento ocorreu devido ao raio atômico do Cu ser diferente do Zn, causando assim uma pequena deformação em sua estrutura hexagonal.

4.1.2. Granulometria do material

Nos gráficos de histograma mostrados na Figura 20, mostra-se a média normal do tamanho da aglomeração dos grãos que passaram pelo feixe de laser^[6]. Nessa análise é possível analisar o tamanho do pó e com isso como poderá ser a sua compactação após a prensagem.

Figura 20: Gráfico de histograma, mostrando a média da quantidade e tamanho da aglomeração dos grãos (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados da granulometria (visto novamente no apêndice, de maneira mais ampla) mostram que à medida que a concentração de Cu aumentou na estrutura do ZnO, o tamanho da aglomeração do grão também foi modificado, fazendo com que eles tivessem uma maior variedade no seu tamanho, ficando na faixa de mais ou menos 2 μm a 25 μm .

O ZnO puro teve os seus tamanhos mais homogêneos na faixa de aproximadamente 8 μm e uma pequena quantidade 0,5 μm . Já quando foi colocado 1% de Cu, obteve-se uma pequena quantidade de pó com tamanho de 0,5 μm e os demais com 8 μm e 25 μm . Com 2% de Cu, o pó com diâmetro de 0,5 μm são um pouco intensificados. No entanto, vem sendo observado uma tendência de um novo pico, obtendo um pó com tamanho de mais ou menos 2 μm , e o pó com os tamanhos de 8 μm e 25 μm se mantêm constantes em suas proporções. Com 3%, a aglomeração dos grãos com 2 μm vêm se mostrando mais evidentes, aumentando sua proporção, e a aglomeração dos grãos com 0,5 μm , 8 μm e 25 μm se mantêm praticamente constantes em suas proporções. Com 4% de Cu dopando a estrutura, a proporção da aglomeração do grão de 0,5 μm quase não existe, e a proporção de 2 μm se mostra bastante característica, assim como a de 8 μm e de 25 μm .

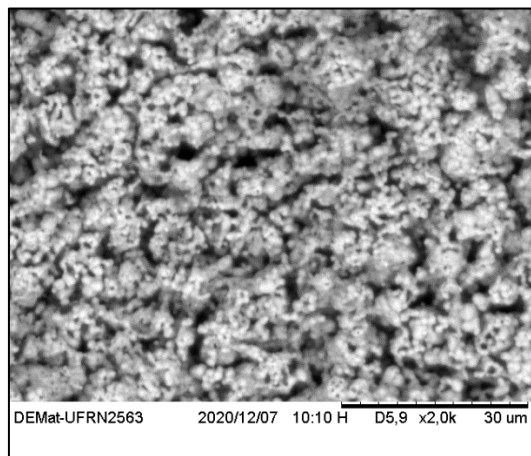
Isso mostrou que, nas pastilhas produzidas, o dopante Cu dentro da estrutura do ZnO tem característica com um tamanho de aglomerado de grão de mais ou menos 2 μm e de 25 μm ; já o ZnO obteve aglomerado de grãos em média do tamanho de 8 μm e uma pequena quantidade de 0,5 μm . A variação do tamanho do aglomerado de grão ajuda a obter uma melhor compactação do pó, obtendo uma distribuição intermediária e melhorando o processo de compactação, devido a se ter tamanho de aglomerado de grão com variação intermediária, o que facilita o preenchimento dos interstícios criados na dinâmica do processo de prensagem.

4.1.3. Análise do MEV

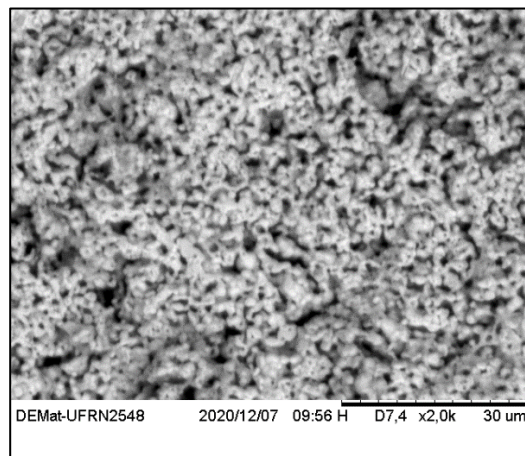
Foi feito a análise microscópica do material, com ela foi possível ver o efeito do Cu em relação a sua compactação pós sinterização, todas pastilhas foram submetidas a mesma temperatura e processo de sinterização.

Para as imagens feitas pelo MEV, primeiro foi feito um corte transversal nas pastilhas de ZnO, a fim de obter um melhor resultado e entender o que aconteceu com a pastilha. Quando se dopa com o Cu, houve um aumento de 2.000 vezes do seu tamanho real. Essas imagens são vistas na Figura 21.

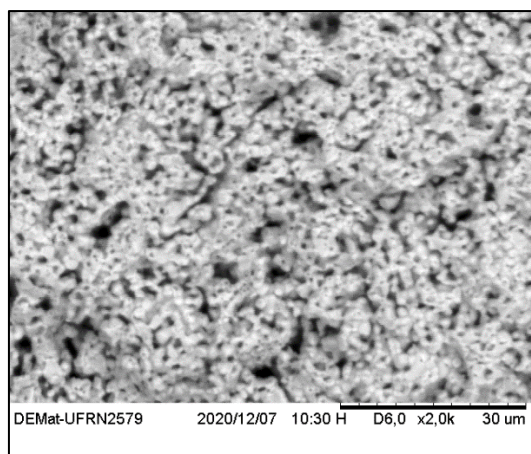
Figura 21: Imagens do corte transversal das pastilhas feitas pelo MEV com um aumento de 2.000x: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.



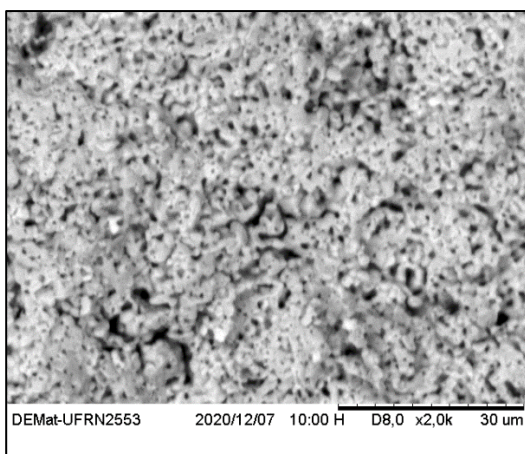
(a)



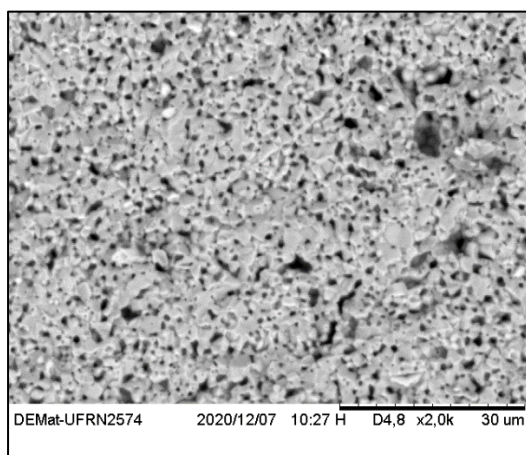
(b)



(c)



(d)



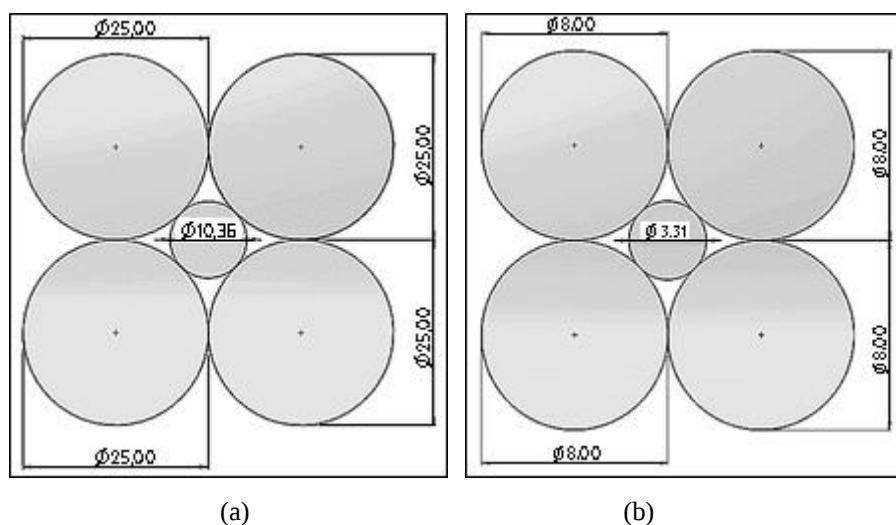
(e)

Fonte: Próprio autor.

Na Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), é observado que à medida que o dopante foi acrescentado, a densidade do volume do material aumentou, diminuindo os seus poros, tornando mais densas as pastilhas dopadas.

O aumento da densidade pode ter ocorrido por causa do processo de fabricação das pastilhas. Com o tamanho do pó mais heterogêneos, é possível ter uma melhor compactação, principalmente se esses aglomerados de grãos são de tamanho tal a conseguir preencher os interstícios formados entre eles. Vê-se, na Figura 22, que para um diâmetro de 25 μm , o preenchimento ideal para o seu vazio seria um aglomerado de grão de 10,36 μm de diâmetro, e para os aglomerados de grãos com diâmetro de 8 μm , o tamanho do aglomerado de grão que preencheria seu vazio idealmente seria com diâmetro de 3,31 μm . Com o aumento do Cu, foram obtidos mais aglomerados de grãos com diâmetro de 8 μm e 25 μm , tendo assim uma distribuição granulométrica intermediária, preenchimento melhor do que o do ZnO, em que os aglomerados de grãos obtidos, na sua maioria, foram de 25 μm e de 0,5 μm .

Figura 22: Circunferências ideais para o tamanho dos grãos em uma compactação otimizada (a) para grãos com diâmetro de 25 μm , (b) para grãos com diâmetro de 8 μm .



Fonte: Próprio autor.

Outra explicação é que o Cu, ao tomar o lugar do Zn dentro da estrutura do ZnO, pode fazer o papel de um fundente. Uma das funções primordiais de um material fundente dentro da estrutura cerâmica está diretamente relacionada com sua capacidade de diminuir a temperatura necessária para a formação de fase líquida, que ocorrerá durante o processo de queima^[38]. A energia recebida pela reação de combustão provocará a vibração dos elétrons, aumentando a

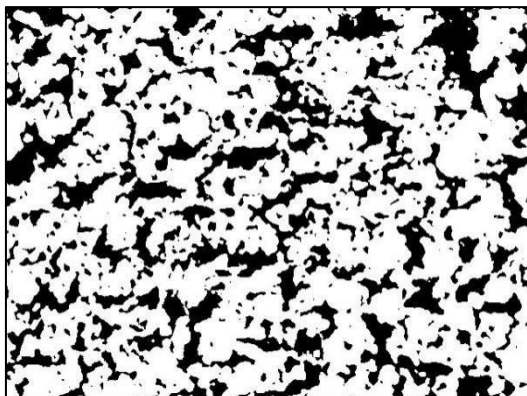
temperatura da amostra. À medida que qualquer substância recebe energia, a vibração dos átomos aumentará e poderá provocar a quebra da rede cristalina.

O CuO tem o ponto de fusão 1326 °C, já o Cu₂O possui um ponto de fusão de 1235 °C, e o Cu puro, o ponto de fusão de 1083,4 °C^[48]. Esses pontos de fusão são menores do que o ponto de fusão da estrutura do ZnO 1975 °C^[27]. Portanto, o dopante Cu, dentro da estrutura, promoverá um nível energético de vibração maior do que o provocado pela estrutura em si do ZnO, promovendo uma melhor densificação final do material. Os elementos como os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos possuem mais eficiência para promover a formação de fase líquida em materiais cerâmicos^[38].

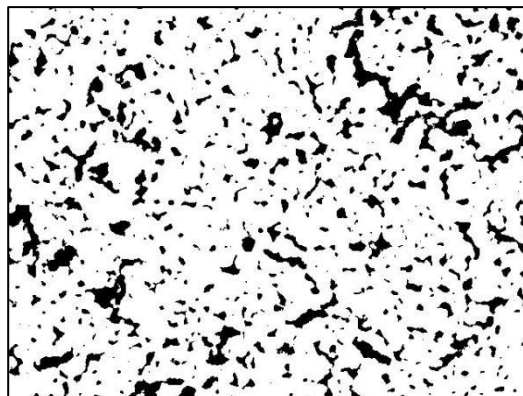
4.1.4. Dados do software ImageJ

Para se obter uma melhor análise dessas imagens, foi usado um software chamado IMAGEJ, que analisa as imagens, as manchas pretas como parte não existente na imagem, no caso, os poros da estrutura, e a parte em branco como parte existente na imagem, correspondente à massa sólida. Com isso, foram obtidas as seguintes imagens vistas na Figura 23.

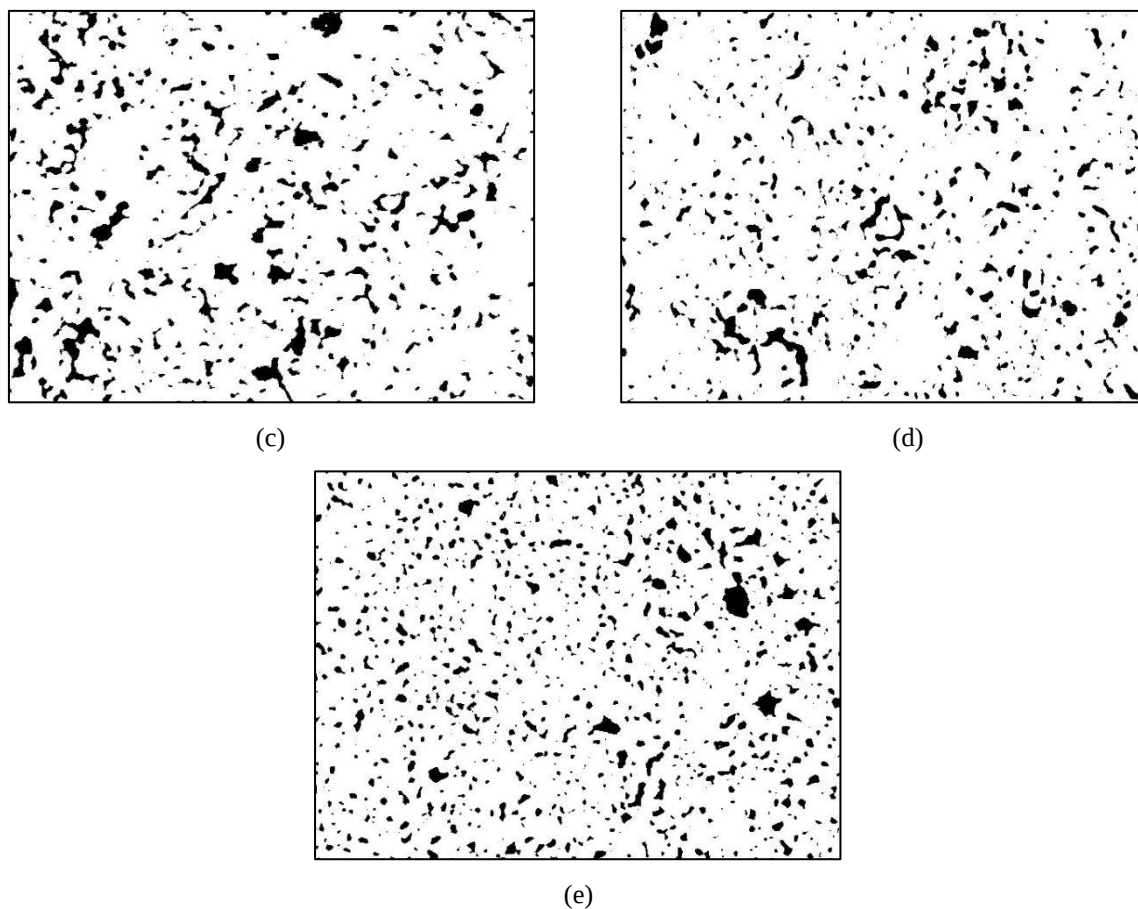
Figura 23: Imagens produzidas pelo software ImageJ, para a análise de densidade das pastilhas: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.



(a)



(b)

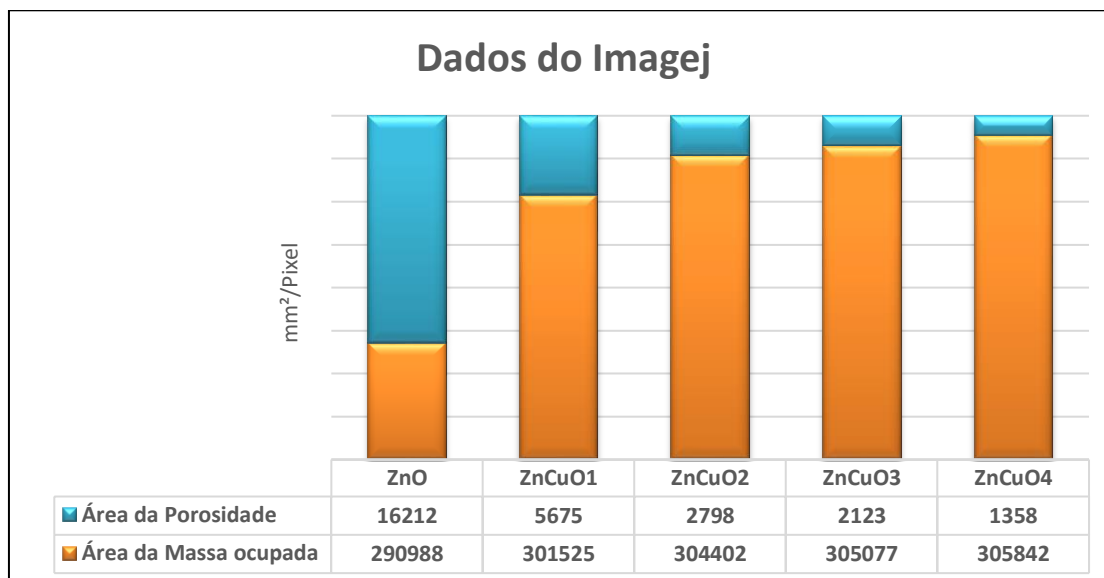


Fonte: Próprio autor.

Observou-se isto nas imagens: à medida que o Cu foi adicionado e sua concentração aumentada, as manchas pretas que representam os poros foram diminuindo e, com isso, houve um aumento da densidade.

O software tem a capacidade de medir a distância dos pixels formados pela imagem e de calcular a área que a massa ocupou na imagem, bem como a área que os poros ocuparam na imagem. Esses valores podem ser vistos na Figura 24, em que cada gráfico mostra qual seria a ocupação total da pastilha – a parte laranja mostra a ocupação da massa que existiu na imagem, e a azul mostra a ocupação dos poros na imagem.

Figura 24: A ocupação da massa e porosidade das pastilhas de ZnO, dopadas com Cu calculado pelo software ImageJ em mm²/pixel.



Fonte: Próprio autor.

É observado que com a medida que é acrescentado o Cu no ZnO a sua porosidade diminui, tornando assim uma pastilha mais compacta.

4.1.5. Princípio de Arquimedes

Com o princípio de Arquimedes foi possível verificar a densidade de cada pastilha, densidade essa mostrada na Tabela II.

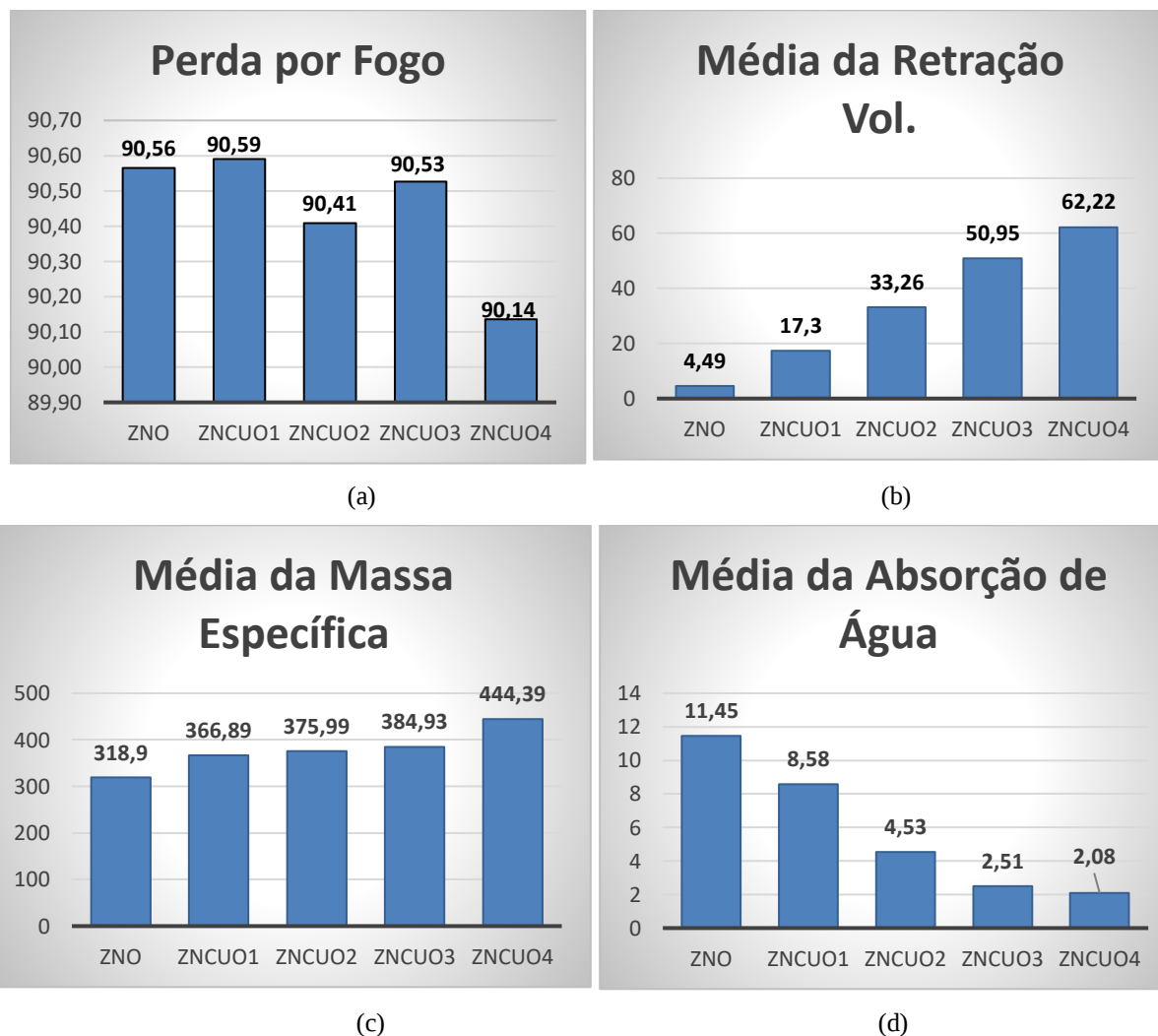
Tabela II: Densidade média das pastilhas de ZnO e as dopadas com Cu de 1% a 4%

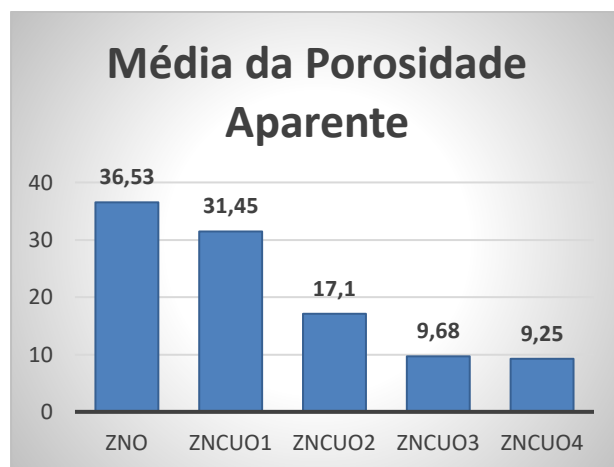
Amostras	Densidade media (g/cm ³)
ZnO	2,56
ZnCuO1	2,94
ZnCuO2	3,34
ZnCuO3	3,64
ZnCuO4	4,04

Fonte: Próprio autor.

Usando os dados obtidos e as fórmulas de (Perda ao fogo, Média de retração volumétrica, Média da massa específica, Média da absorção de água e Média da porosidade aparente), foram obtidos os seguintes resultados, representados nos gráficos da Figura 25:

Figura 25: Gráficos mostrando a média das pastilhas de ZnO e dopadas com Cu de 1% a 4%: (a) perda por fogo, (b) retração volumétrica, (c) massa específica, (d) absorção de água e (e) peso aparente.





(e)

Fonte: Próprio autor.

É observado que as pastilhas, à medida que o dopante de Cu foi introduzido no ZnO, tiveram uma redução na perda pelo fogo, absorção de água e peso aparente, além de um aumento de sua retração volumétrica e da massa específica. Em artigos semelhantes, foi observado um aumento do grão à medida que foi adicionado o Cu na estrutura, promovendo uma diminuição dos poros e, como consequência, o aumento da densidade do semiconductor de ZnO dopado com Cu^[9].

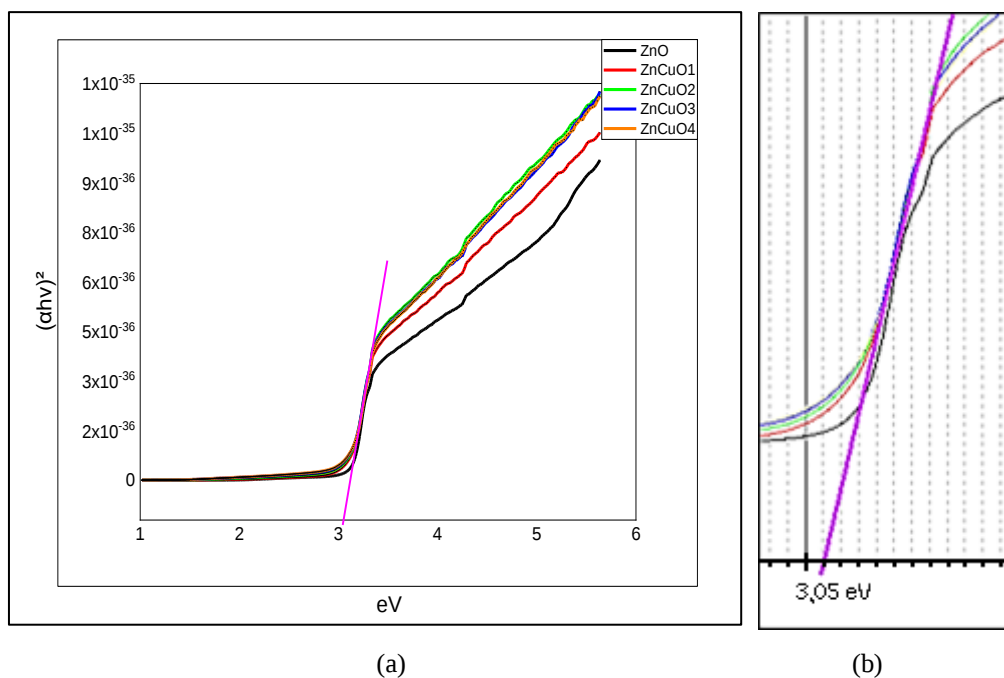
A densidade do ZnO puro teórico é de 5,66 g/cm³^[27]. Mesmo obtendo a densidade do ZnO menor que 50% da teórica, os resultados se mostraram satisfatórios. Todas as pastilhas tiveram o mesmo tratamento mecânico e térmico em sua produção. Com esses dados, o MEV e os dados obtidos pelo método de Arquimedes estão em harmonia, apontando claramente que o dopante de Cu ajudou no aumento da densidade das pastilhas produzidas, assim como na massa específica e, consequentemente, na retração volumétrica.

4.1.6. Análise de *gap*

Os dados obtidos pelo equipamento UV-VIS SPECTROPHOTOMETER são os de comprimento de onda dos fótons λ e a transmitância R(%), com os quais foram construídos os gráficos $(\alpha h\nu)^2$ (eV/cm²) versus Energia (eV). Vê-se uma melhor representação desses dados no gráfico do *gap*, visto na Figura 26, na qual se tem que a mudança de energia é a posição que o gráfico sofre na maior alteração de sua curva e é o local onde ocorre o *gap*.

As pastilhas foram classificadas da seguinte forma: ZnO sem adição de Cobre, ZnCuO1 a de 1% de Cobre, ZnCuO2 a de 2% de Cobre, ZnCuO3 a de 3% de Cobre e ZnCuO4 a de 4% de Cobre.

Figura 26: (a) Gráfico do *gap* do pó calcinado do ZnO e da dopagem com Cu de 1% a 4%, (b) Ampliação do momento em que ocorre o salto quântico.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados do *gap* deram aproximadamente 3,05 eV em todos, havendo uma levíssima diminuição do *gap*. O teste foi feito com o pó apenas calcinado, moído e peneirado. O band *gap* óptico dos materiais investigados foi determinado pelo método de Tauc. É possível ver, em outros artigos, que o ZnO obteve o mesmo *gap*, como no artigo de Silveira e Lanfredi^[41], e os valores de energia de band *gap* obtidos para os pós de ZnO foram de 3,05 eV, utilizando o mesmo método de Tauc.

A análise de *gap* mostra que mesmo com o aumento do dopante Cu, não houve nenhum aumento significativo no salto quântico do elétron, mostrando que embora haja o dopante Cu dentro da estrutura do ZnO, o semiconductor continua com o *gap* largo, sem variação significativa no seu valor energético.

Por não produzir uma segunda fase na estrutura (CuO ou Cu₂O), o dopante de Cu não teve influência até então no *gap* do ZnO, podendo ser classificada como uma heterojunção

pontual de semicondutores. No estudo, foi visto que ocorreu algo semelhante a uma heterojunção pontual de metal-semicondutor.

Para obter o parâmetro característico de cada termistor é feito o cálculo do β .

Os dados dos valores obtidos de β , são vistos na Tabela III.

Tabela III: Os valores de β para cada termistor:

ZnO	β	ZnCuO1	β	ZnCuO2	β	ZnCuO3	β	ZnCuO4	β
.e1	7500,02	.e1	11119,63	.e1	11149,82	.e1	12810,85	.e1	15252,14
.e2	4835,79	.e2	8870,62	.e2	11401,69	.e2	8419,99	.e2	9275,85
.p1	8420,56	.p1	13298,94	.p1	11982,95	.p1	21215,29	.p1	9034,67
.p2	6098,06	.p2	6067,91	.p2	7049,21	.p2	7680,7	.p2	8882,10

Fonte: próprio autor

O parâmetro β , mesmo que ele seja uma característica da pastilha termorresistiva, teve uma mudança mais significativa quando houve a mudança dos eletrodos do que com a dopagem do Cu. Em termistores comerciais, eles têm valores na faixa de 2000 a 6000 K^[16]. Os eletrodos foram nomeados com a seguinte nomenclatura: eletrodo de solda de estanho/chumbo (.e1), sua duplicata (.e2), eletrodo de tinta condutora à base de prata (.p1) e sua duplicata (.p2). Isso deve ter ocorrido por causa do contato ôhmico criado entre o eletrodo e o semicondutor. O teste feito no (.p2) mostrou uma variação menor do que a dos demais testes feitos com os outros eletrodos. O primeiro teste (.p1) mostrou uma maior variação do β , comparada com o (.p2); isso provavelmente se deu devido ao tempo de armazenamento da tinta de prata – na primeira vez, ela ficou guardada por meses, o que deve ter promovido alguma oxidação na tinta. O β dos termistores usando o (.e1) se mostrou mais padronizado, tendo uma maior variação no (.e2), provavelmente por causa da não padronização feita para a limpeza da superfície, ao solidificar a solda metálica no semicondutor. Mas assim como o (.p1) e (.p2), os (.e1) e (.e2) mostraram resultados bastante satisfatórios em sua termorresistência.

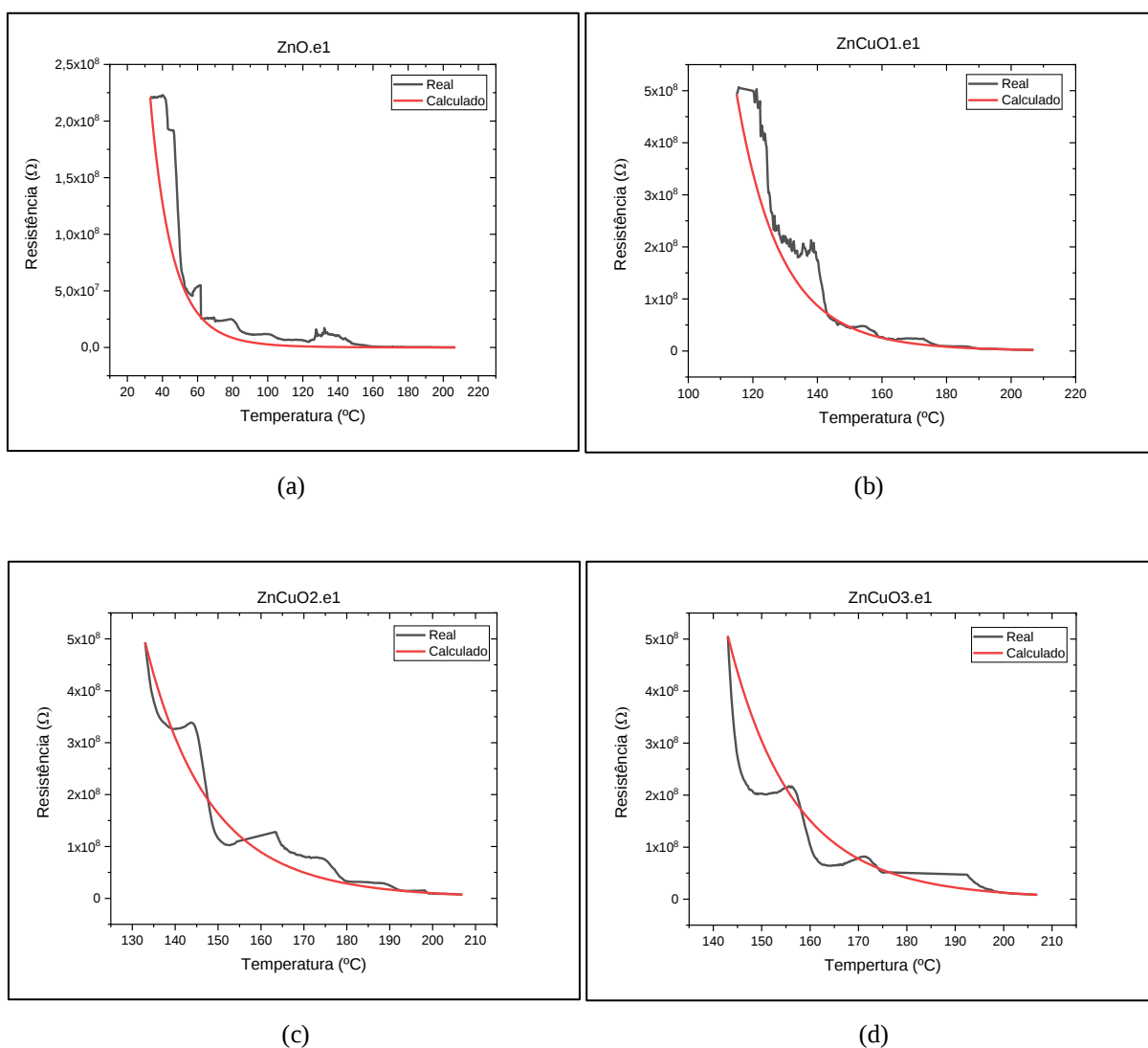
4.2. Resultados termorresistivos do termistor

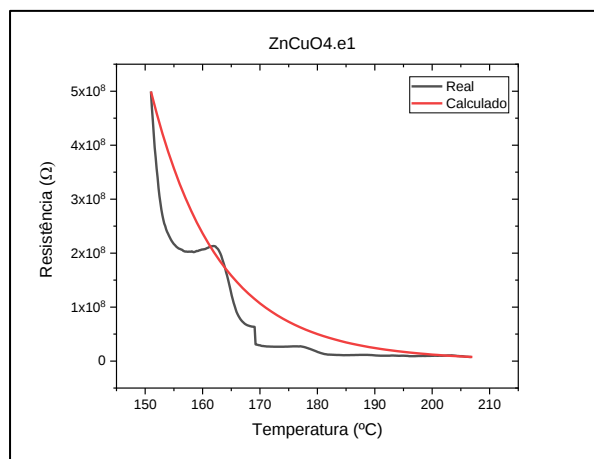
Para os resultados foi realizado a relação da resistência real feita pelo termistor produzido com a calculada (teórica). Em seguida a relação da resistência x temperatura e pôr fim a relação

da resistência x tempo. Os gráficos mostram a influência do Cu dentro da estrutura assim também a influência do eletrodo. Para cada experimento foi feito a sua duplicata. Pode-se ver de maneira mais ampla os gráficos no apêndice.

Quanto às pastilhas com o eletrodo de solda de estanho/chumbo (.e1), foi analisado o valor do resultado do Calculado x Real: se as pastilhas se comportam como termistores e o quanto eles se distanciaram de um resultado ideal. Os resultados são vistos na Figura 27.

Figura 27: Gráficos da Resistência x Temperatura do valor calculado e real, utilizando (.e1) (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.





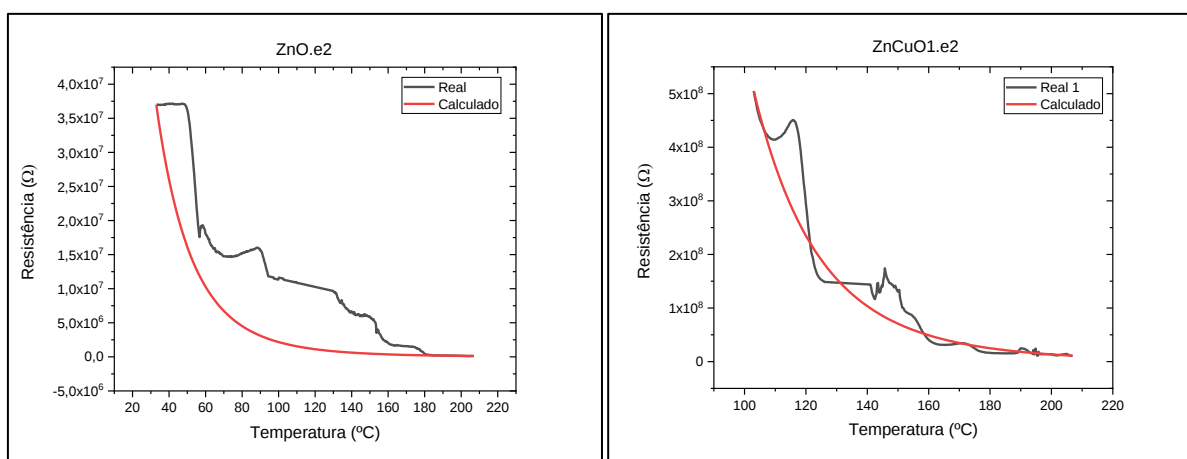
(e)

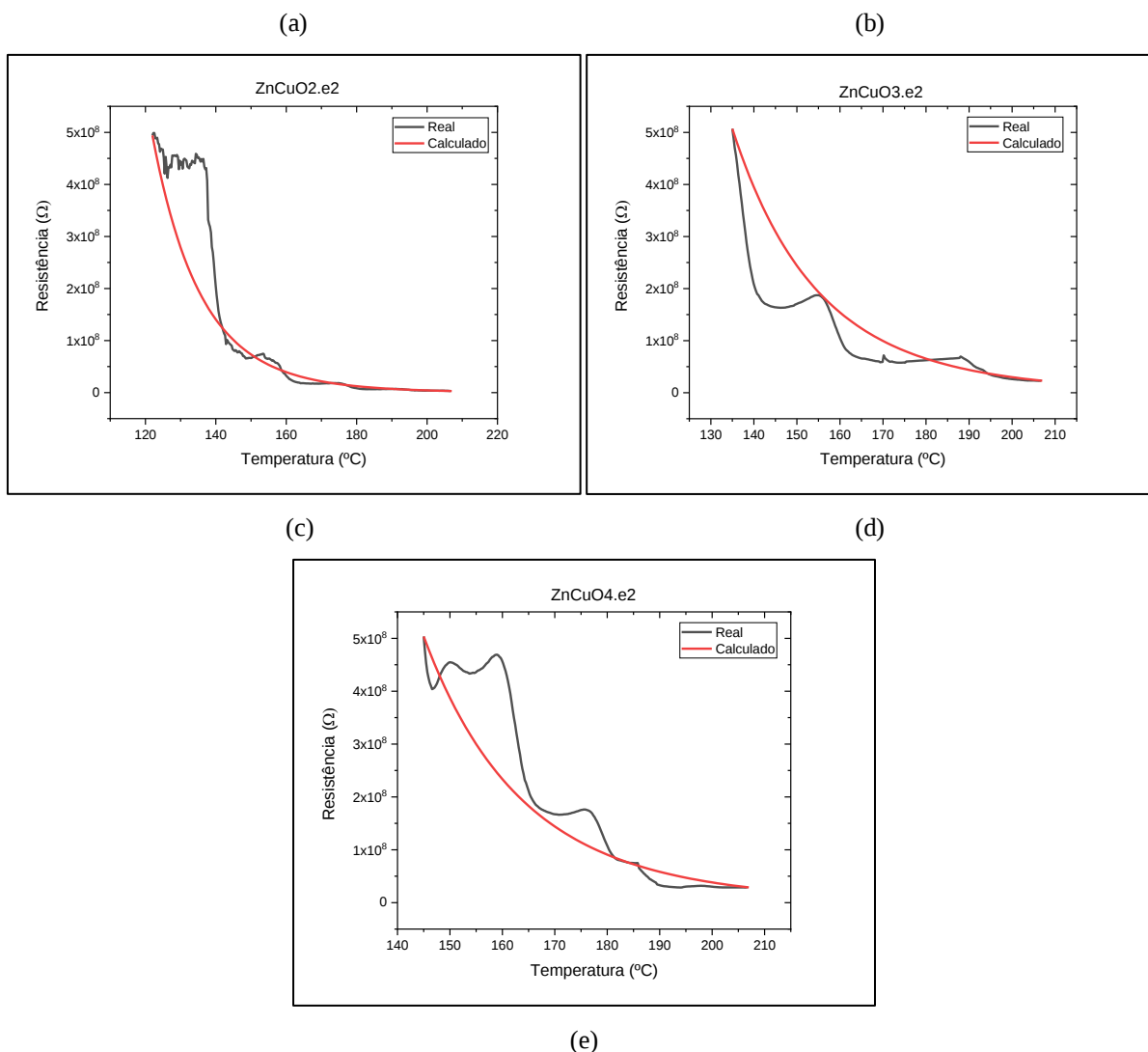
Fonte: Próprio autor.

A Figura 27 demonstra os resultados das pastilhas, que foram bastante satisfatórios, pois em ambas as concentrações, o comportando NTC se manteve semelhante ao comportamento do valor calculado. As oscilações que o gráfico do termistor real teve possivelmente são alguma resposta sentida pelo meio externo. Em alguma dessas respostas, pode ser que, mesmo que se tenha tido todo o cuidado de manter um ambiente isolado, a mufla usada possua um sistema de aquecimento on/off, fazendo com que o sensor sinta essa variação, mas foi observado que o resultado geral se manteve padronizado em ambos termistores. Mostra-se também que o Cu teve um papel fundamental no aumento da resistência termoelétrica dos termistores.

Os testes termorresistivos com a duplicata do eletrodo de estanho/chumbo (.e2) Calculado x Real são vistos na Figura 28.

Figura 28: Gráficos da Resistência x Temperatura do valor calculado e real, utilizando (.e2) (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.



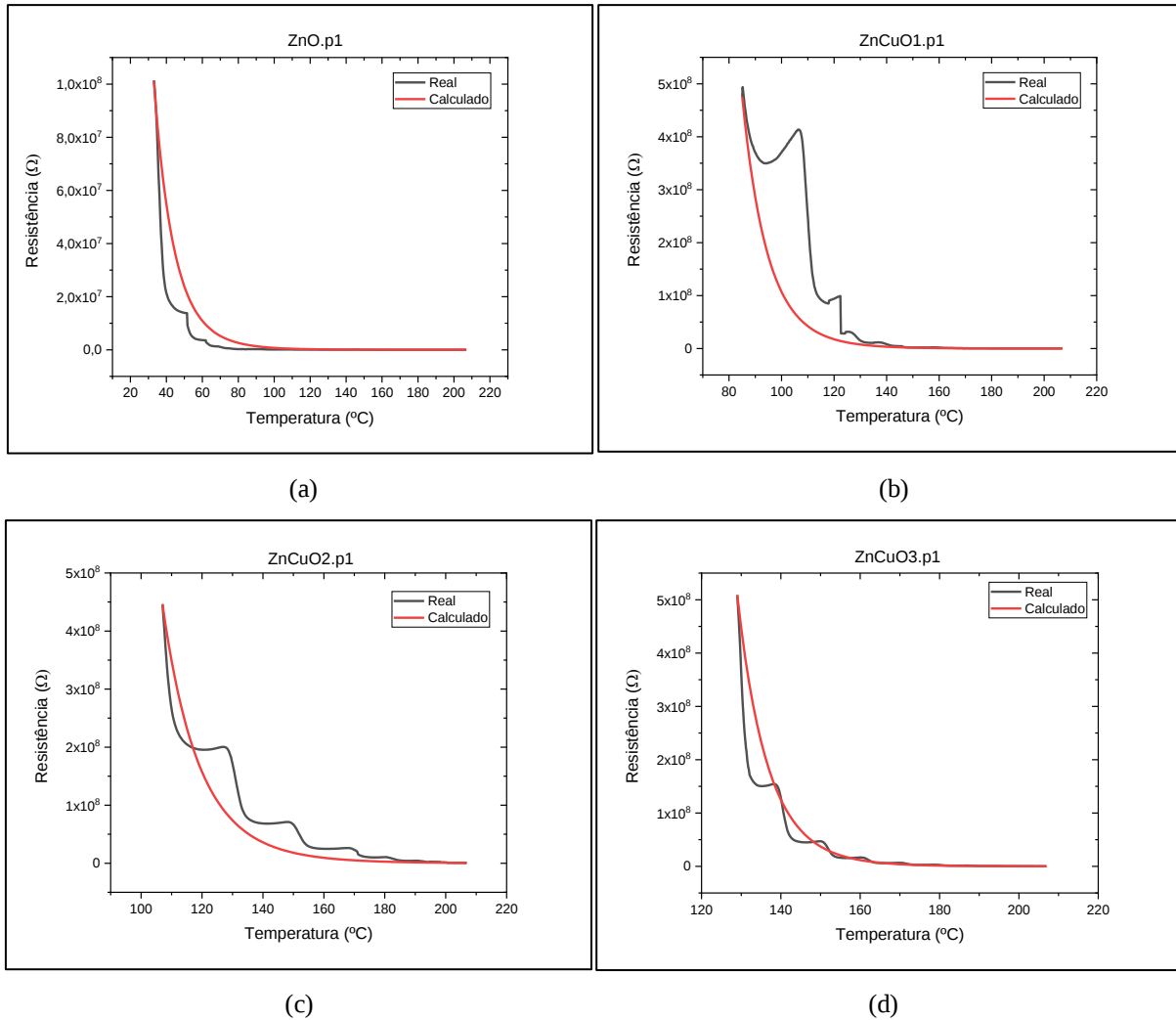


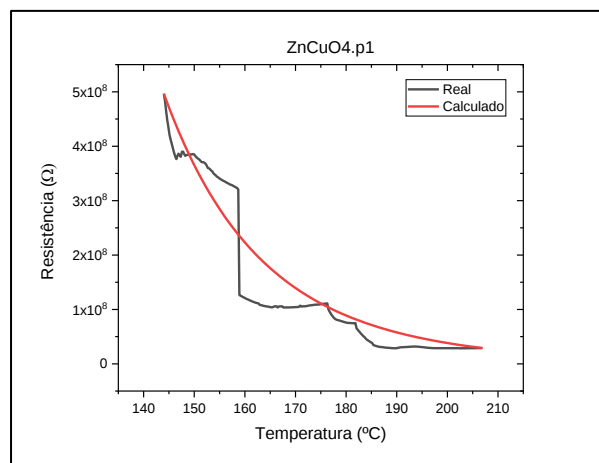
Fonte: Próprio autor.

Em sua duplicata, os termistores feitos continuaram com sua característica NTC, tendo uma diferença um pouco maior do que a primeira vez. O termistor de ZnO puro teve a maior variação, provavelmente devido a algum problema na hora da sua soldagem. Vê-se, na Tabela III, que ele foi o termistor que mostrou o β mais diversificado dos demais. Porém, mesmo com essa variação maior do que os demais, ambos se mostraram aptos a serem produzidos e recriados. O eletrodo de solda de estanho e chumbo se mostrou bastante eficaz na análise, apresentando-se como um forte candidato, embora tenha que haver alguns cuidados ao produzi-lo. E da mesma forma que o teste anterior, o Cu, dentro da estrutura do ZnO, teve um aumento na resistência termoelétrica de cada termistor, tendo uma melhor estabilidade na resistência elétrica em temperaturas mais elevadas.

Foi analisado que a partir das pastilhas com o eletrodo de tinta condutiva de prata (.p1), vistas na Figura 29, foram obtidos os dados que serão vistos no gráfico a seguir (do termistor Calculado X termistor Real).

Figura 29: Gráficos da Resistência x Temperatura do valor calculado e real, utilizando (.p1): (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.





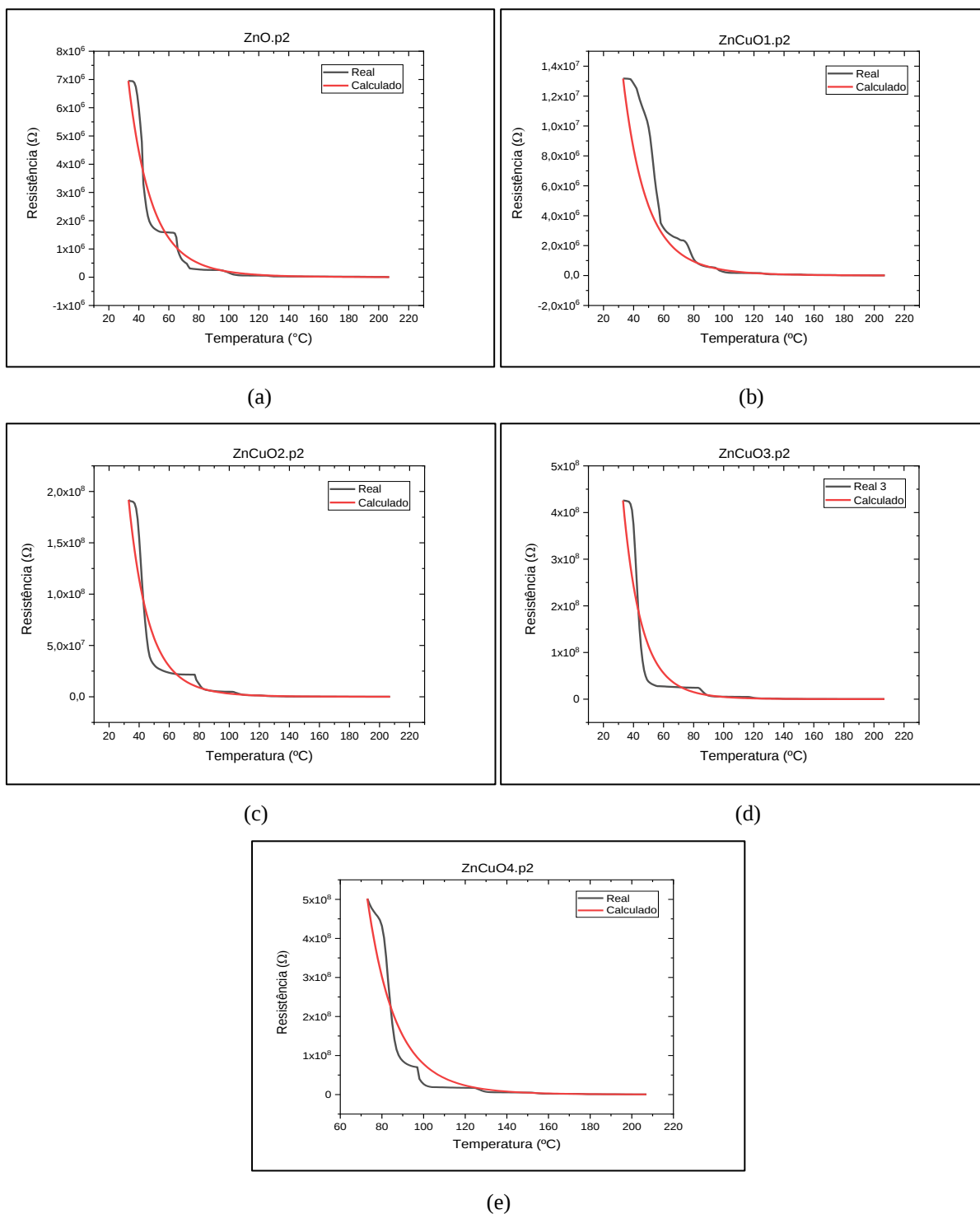
(e)

Fonte: Próprio autor.

Na Figura 29, são vistos os gráficos das pastilhas reproduzidas, que tiveram comportamento bastante próximo ao dos gráficos das pastilhas calculadas. O termistor ZnCuO2 teve a maior variação no primeiro teste com a tinta condutora à base de prata, possivelmente devido a algum erro na coleta de dados, pois, algumas vezes, o software do multímetro deixava de se conectar com o multímetro. Além disso, essa primeira tinta condutora à base de prata se manteve por alguns meses guardadas, podendo ter ocasionado alguma oxidação e fazendo com que houvesse uma diferença entre o calculado com o real maior do que a sua duplicata. Embora tenham existido dificuldades na hora da coleta de dados, todos os resultados foram suficientes para mostrar a termorresistência de cada termistor produzido, bem como a sua característica NTC e a influência de uma maior resistividade quando se dopa o Cu dentro da estrutura do ZnO.

Os testes termorresistivos com a duplicata da tinta condutora de prata (.p2) do calculado x real são vistos na Figura 30.

Figura 30: Gráficos da Resistência x Temperatura do valor calculado e real, utilizando (.p2) (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.



Fonte: Próprio autor.

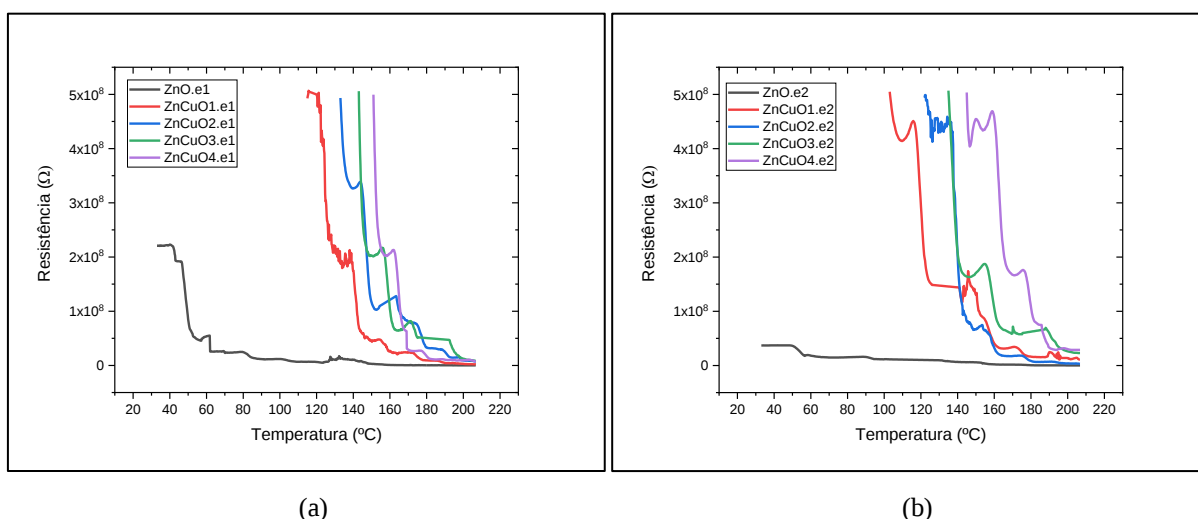
Entre os resultados das pastilhas calculadas e os resultados reais das duplicatas usando o (.p1) e (.p2), houve uma diferença menor do valor calculado com o valor coletado pelo termistor

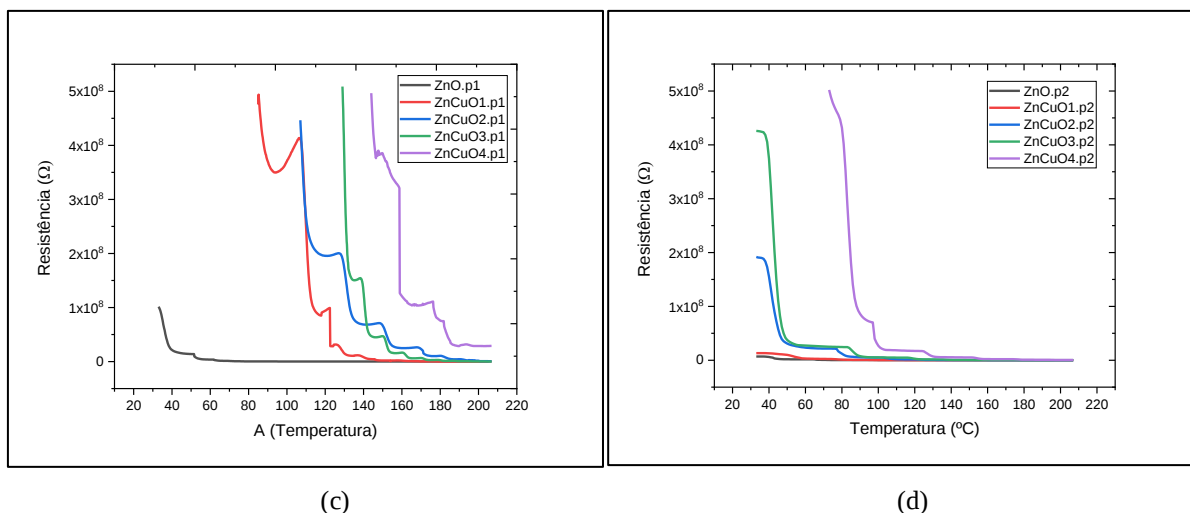
criado, provavelmente devido ao fato de (.p1) e (.p2) serem à base de prata, que possui uma resistividade menor do que o estanho e chumbo – isso fez com que esse contato ôhmico com a pastilha diminuísse. Já usando o (.p1), foram obtidos resultados bem mais estáveis, certamente por causa do curto tempo de armazenamento que foi usado nesse eletrodo, comparado com o usado na primeira vez, evitando a oxidação da tinta e causando um contato ôhmico de menor resistência, dando, assim, um resultado mais preciso do real com o calculado.

Nessa última análise, foi possível retirar dados da resistência elétrica dos termistores dopados com cobre. Já à temperatura ambiente, foi observado que mesmo tendo obtido um valor de sua resistência, à temperatura ambiente, o valor da sua resistência foi aumentando à medida que a concentração da dopagem foi feita dentro das pastilhas – concentração de 4%. Foi necessário um estímulo da temperatura um pouco maior do que a ambiente (73°C), para que começasse a ser sensível à sensibilidade do multímetro utilizado.

Analísado o efeito da dopagem de Cu, cada gráfico apresenta um tipo de eletrodo visto na Figura 31, incluindo o gráfico da duplicata do eletrodo. Nesses testes, vê-se qual a influência do Cu dentro da estrutura do ZnO, cujos resultados são vistos na Figura 31.

Figura 31: Gráficos da Resistência x Temperatura do eletrodo da solda de estanho/chumbo e da tinta condutora à base de prata, (a) .e1, (b) .e2, (c) .p1 e (d) .p2



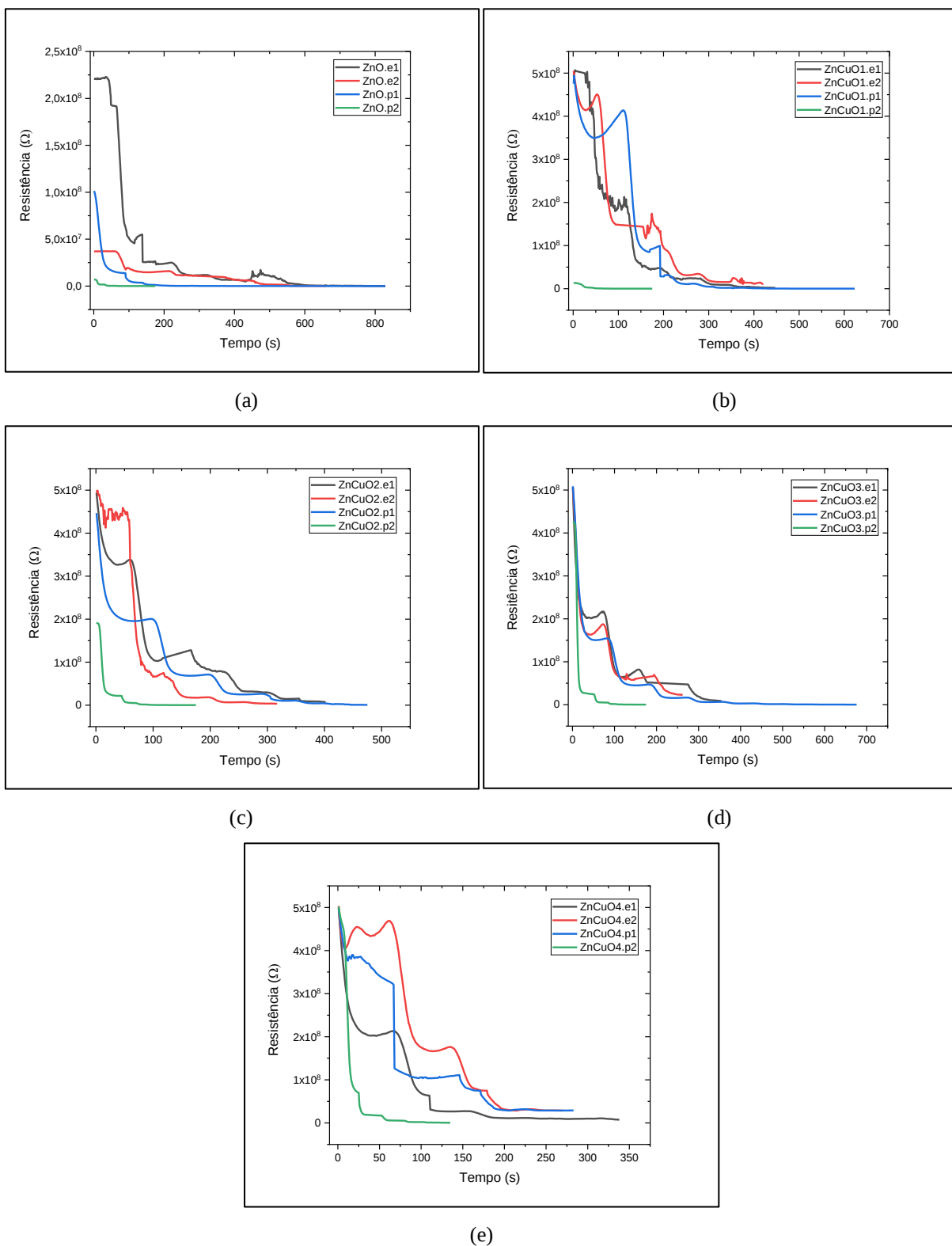


Fonte: Próprio autor.

A dopagem do Cu na estrutura do ZnO ocasiona um aumento na sua termorresistência em ambos os testes, pois quando se aumenta a quantidade de dopante, promove-se um defeito na estrutura do ZnO. Esse defeito é causado pela junção heterogênea do metal de transição (Cu) com o semiconductor (ZnO), promovendo pontualmente uma barreira de Schottky, fazendo com que a energia da banda de valência do semiconductor seja diminuída, ficando mais longe da Energia de Fermi. Se a energia da banda de condução for aumentada na mesma quantidade, ficando mais próxima à Energia de Fermi, essa barreira fica clara, pois não existe diferença de potencial, o que é causado na junção p-n, já que, independentemente de como estejam os terminais do termistor, ele apresenta a mesma resposta termorresistiva. Os termistores de ZnO e os dopados com o Cu mostram que, no início do estímulo térmico, a sua termorresistência é mantida e seguida de uma queda controlada, mas bem acentuada, até chegar a uma resistência mais equilibrada, formando um gráfico do tipo exponencial; isso se deve ao preenchimento da banda de condução do termistor. É visto, na Figura 31, que a dopagem de Cu faz com que se tenha uma queda bem mais acentuada, estabilizando-se em temperaturas maiores, de acordo com o aumento de sua dopagem. Os gráficos (a), (b), (c), (d) e (e) mostraram padronização a cada teste que foi realizado com concentrações diferentes.

A análise do comparativo das pastilhas, fixando as composições de cada uma delas e analisando a relação que os eletrodos tiveram no resultado da Resistência x Tempo, é vista na Figura 32. Nessa análise, vê-se como a resistência das pastilhas reagiu com o tempo, comparando com a sua duplicata e influência que cada dopagem e cada eletrodo tiveram sobre termistores. Para isso, foi usado o mesmo estímulo térmico, analisando-as da mesma forma.

Figura 32: Gráficos da Resistência x Tempo de cada porcentagem do dopante Cu (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.

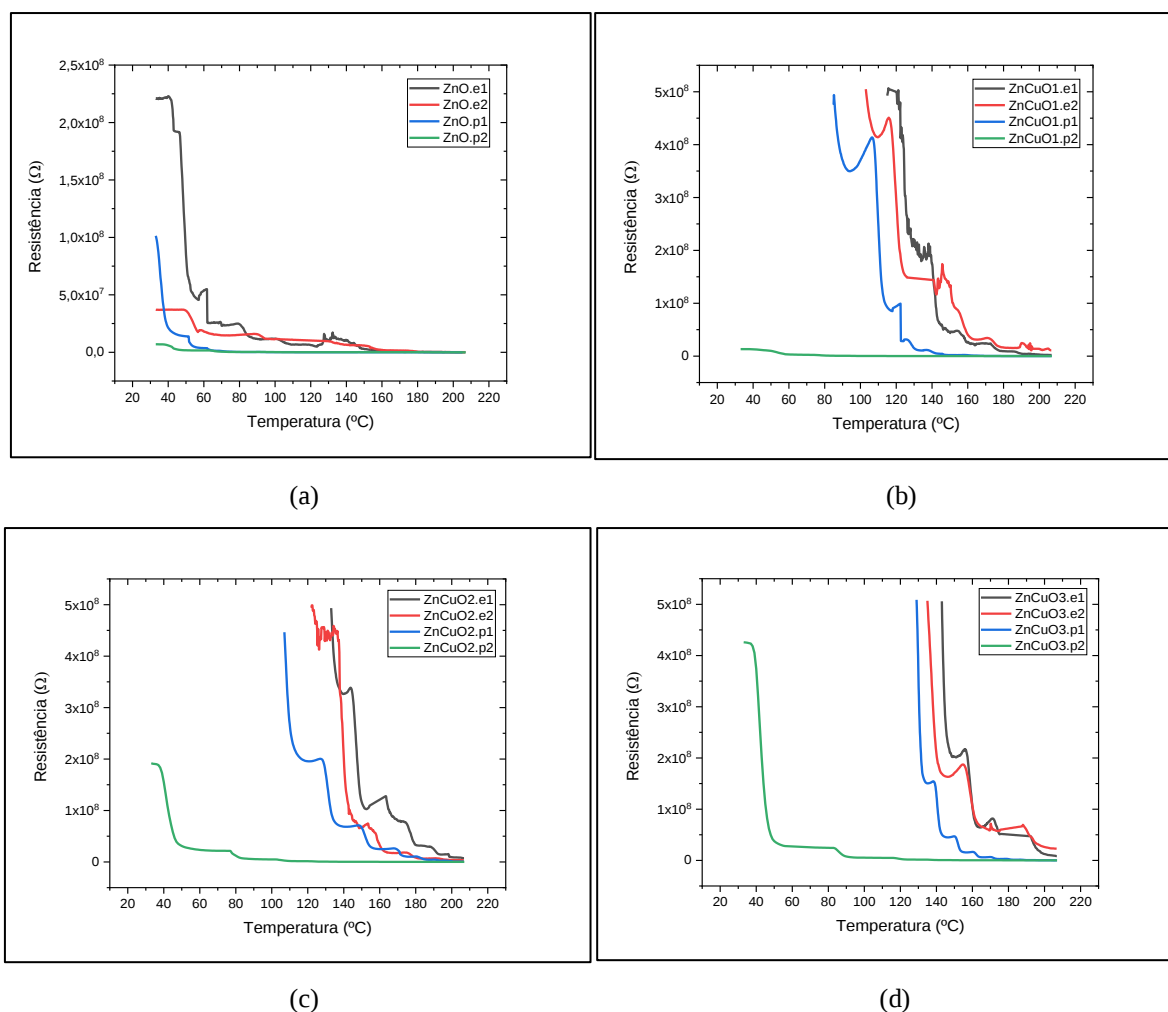


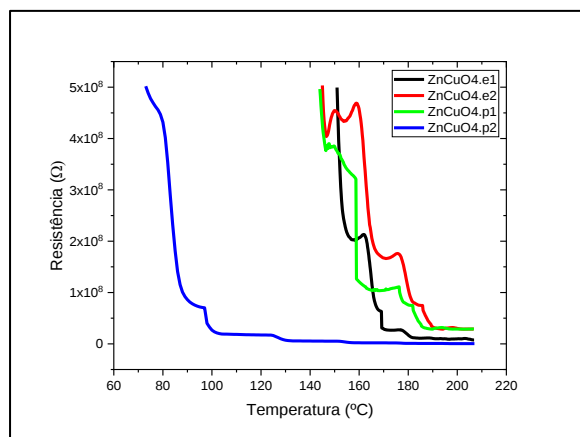
Fonte: Próprio autor.

Visto que a partir do momento em que o multímetro conseguiu detectar a resistência das pastilhas, a pastilha de ZnO puro teve um tempo de resposta mais lento com o (.e1) e (.e2) e um tempo de resposta mais rápido com o (.p1) e (.p2), provavelmente porque a resistência do contato ôhmico seja maior com o (.e1) e (.e2). Outro dado importante é que com o aumento de Cu, a diferença entre o tempo de resposta diminuiu, certamente por causa da maior temperatura que esses termistores precisaram para ser sensíveis à leitura do multímetro, mostrando que o Cu dentro da estrutura de ZnO possui uma melhor estabilidade e padronização em temperaturas mais elevadas. Talvez possa ser também pela afinidade que a solda de estanho/chumbo tenha com o Cu, pois essa solda é bastante usada pelos técnicos para soldar fios de cobre.

Fazendo-se a comparação, fixando as composições das pastilhas e analisando a relação dos eletrodos Resistência x Temperatura, vista na Figura 33, os testes mostraram qual a influência da temperatura na resistência do termistor, comparando com os diferentes eletrodos.

Figura 33: Gráficos da Resistência x Temperatura de cada porcentagem do dopante Cu: (a) ZnO, (b) ZnCuO1, (c) ZnCuO2, (d) ZnCuO3 e (e) ZnCuO4.





(e)

Fonte: Próprio autor.

Na análise dos resultados, é visto que os eletrodos de solda de estanho/chumbo tiveram resultados muito semelhantes com o da tinta condutiva à base de prata, apresentando uma resistência um pouco maior, talvez porque a prata tem uma condutividade menor do que a do estanho e do que a do chumbo; e em metais, mesmo que se forme uma liga, a resistência elétrica tende a ser a média das resistências dos metais.

Portanto, os eletrodos mostraram sua eficiência em relação aos resultados. Os eletrodos de estanho/chumbo se mostraram bastante eficientes, principalmente devido ao seu custo-benefício – eles têm um valor bem inferior ao da tinta condutora à base de prata –, além de serem fáceis de se encontrar e terem uma vida útil bastante longa. Eles mostraram resultados semelhantes aos da tinta condutora à base de prata, sendo um forte candidato para se tornar um eletrodo para os semicondutores cerâmicos.

Já os eletrodos com a tinta condutora à base de prata possuem uma eficiência em relação à sua resistividade, o que já era de se esperar, pois a tinta condutora à base de prata, além de suportar maiores temperaturas, tem uma menor resistência e também possui um contato ôhmico bem inferior ao do estanho/chumbo, provavelmente por ter uma menor barreira de Schottky. Da mesma forma que houve uma padronização na hora da fabricação para as pastilhas de ZnO dopadas com Cu, ocorreu uma padronização dos resultados quando foram colocados eletrodos diferentes: apenas o (.p1) mostrou uma diferença maior, certamente por causa de sua resistividade elétrica menor.

5. CONCLUSÕES

Os termistores de ZnO com dopagem de Cu, feitos pelo método de combustão, mostraram-se como termistores eletrônicos NTC eficientes. Esse método foi bastante eficaz em conseguir dopar o Cu dentro da estrutura sem formar uma nova fase, diferente de outros métodos, que em 4% de Cu já mostraram uma segunda fase.

A dopagem do Cu fez com que a estrutura tivesse tamanho de grão diversificado, promovendo uma melhor compactação final, além de ser um fundente durante sua sinterização, tendo assim uma maior densidade quando se aumenta a sua dopagem. As impurezas têm o papel de modificar alguma característica das cerâmicas, portanto o Cu, ao substituir o Zn, formou uma junção metal-semicondutor; já que a estrutura de ZnO tem característica tipo n, ocasionou um aumento na termorresistência da pastilha quando se aumentou sua concentração. Em temperaturas maiores, a dopagem de Cu se mostrou mais estável em sua termorresistência, apresentando uma melhor usabilidade em ambientes com temperaturas mais elevadas, como caldeiras e motores automotivos.

O eletrodo com a solda de estanho/chumbo mostrou ter reprodutividade, ser eficaz, além de ter um baixíssimo custo e ser de fácil acesso, mas as temperaturas dos testes devem ser menores que 183°C, pois essa é a temperatura de fusão da solda.

Já a tinta condutora à base de prata resistiu a temperaturas mais elevadas e teve uma resistividade menor, porém o preço de compra pela quantidade reprodutiva de eletrodo foi incomparavelmente superior ao da solda de estanho/chumbo, porque um frasco de tinta condutora à base de prata de 2g foi 3 vezes mais caro, o que deu para reproduzir em média 16 eletrodos fixando os terminais nas pastilhas. A solda de estanho/chumbo, por sua vez, poderia chegar a produzir aproximadamente centenas de eletrodos fixando os terminais nas pastilhas, além da dificuldade de se obter em um tempo de armazenamento curto.

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, registra-se a sugestão de aumentar a temperatura de sinterização, para produzir pastilhas com maiores densidades, melhorar a maneira de fixar o eletrodo nas pastilhas, procurar outros tipos de solda para a formação de eletrodos, aumentar a dopagem do cobre, observar se continua a não formar uma nova fase, além de escolher outros tipos de dopantes na estrutura do ZnO.

7. BIBLIOGRAFIA

- [1] Analógica Instrumentação e controle. **Nota técnica dos termistores**. Disponível em: <<http://www.analogica.com.br/arquivos/nt-011-termistores.pdf>>. Acessado em: 02 de Jun 2021
- [2] ASSIS, Rafael Ferreira Alves de. **Projeto de um anemômetro térmico baseado em Termistor NTC com modelo linearizado por realimentação**. 2018. Dissertação de Mestrado. Brasil.
- [3] BICA, Marcos Roberto Ruybal. Sistema de aquisição de dados e comunicação sem fio para monitoramento de temperatura em silo de armazenamento de grãos. 2019.
- [4] CALLISTER JR, William D.; RETHWISCH, David G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, rev. 2002.
- [5] CERÂMICA . In: **ENCICLOPÉDIA Itaú Cultural de Arte e Cultura Brasileiras**. São Paulo: Itaú Cultural, 2021. Disponível em: <<http://enciclopedia.itaucultural.org.br/termo4849/ceramica>>. Acesso em: 18 de Jan. 2021. Verbetes da Enciclopédia. ISBN: 978-85-7979-060-7
- [6] CILLAS. **PHARMACEUTICALONLINE SIZE EXPERT SOFTWARE**. Disponível em: <<https://www.pharmaceuticalonline.com/doc/size-expert-software-0001>>. Acessado em 03 de Jun 2021
- [7] CORDEIRO, G. A. et al. Etapas para implantação da Indústria 4.0: uma visão sob aspectos estratégicos e operacionais. **XXXVII Encontro Nacional De Engenharia De Produção**, 2017.
- [8] COSTA, A. C. F. M., KIMINAM, R. H. G. A., MORELLI, M. R. **Combustion Synthesis Processing of Nanoceramics** In: Handbook of Nanoceramics and Their Based Nanodevices ed. : American, Chapter 80, Página 6, Scientific Publishers, 2009.
- [9] DAS, Bikram Keshari et al. Investigation of structural, morphological and NTCR behaviour of Cu-doped ZnO nanoceramics synthesized by high energy ball milling. **Materials Chemistry and Physics**, v. 221, p. 419-429, 2019.

[10] DE ANDRADE, Denise Maria; ANTONIO, Sidnei. **INVESTIGAÇÃO DAS PROPRIEDADES ELÉTRICAS DE SENSORES DE TEMPERATURA NTC $\text{Co}_2\text{Sn}_{1-x}\text{O}_4$ DOPADOS COM Nb_2O_5 .**

[11] DE ARAGÃO BATISTA, Alexandre Ricardo; SIGALLA, Ricardo; DE GOMES, Denise Gomes. **TRAJETÓRIA TECNOLÓGICA: UMA BREVE REVISÃO DE SEMICONDUTORES.**

[12] DINNEBIER, R. E. billinge, SJL: **Powder diffraction: theory and practice.** 2008.

[13] DOS SANTOS, Jean Victor Ribeiro; SANTOS, REMULO VELOSO; SANTOS, CIDICLÉIA GOMES DA SILVA. NANOTECNOLOGIA: POSSIBILIDADES DE AVANÇOS TECNOLÓGICOS MAIS PODEROSOS. In: **Anais do Congresso Internacional de Educação e Geotecnologias-CINTERGEO.** 2019. p. 350-351.

[14] DOSI, Giovanni. **Mudança técnica e transformação industrial: a teoria e uma aplicação à indústria dos semicondutores.** Editora Unicamp, 2006.

[15] DYER, Stephen A. **Wiley survey of instrumentation and measurement.** John Wiley & Sons, 2004.

[16] FERREIRA JR, J. M. et al. Análise térmica e caracterização elétrica de materiais cerâmicos com comportamento termistor à base de óxidos de manganês, de níquel e de cobalto. **Cerâmica**, v. 53, p. 448-454, 2007.

[17] FREITAS, F. E. Utilização de uma centrífuga de baixo custo para estudo da influência da alta gravidade na solidificação da liga eutética PbSn. **Monografia (Trabalho de Conclusão de Curso), Universidade do Vale do Paraíba, São José dos Campos,** 2011.

[18] GAJENDIRAN, J.; RAJENDRAN, V. Synthesis and characterization of coupled semiconductor metal oxide (ZnO/CuO) nanocomposite. **Materials Letters**, v. 116, p. 311-313, 2014.

[19] GRALIK, Guilherme; BIAVA, Giovany. Caracterização de termistores automotivos do tipo NTC. **Matéria (Rio de Janeiro)**, v. 24, 2019.

- [20] GRÄTZEL, Michael. Células fotoeletroquímicas. In: **Materials For Sustainable Energy: A Collection of Peer-Reviewed Research and Review Articles from Nature Publishing Group** . 2011. p. 26-32.
- [21] SWART, Jacobus W. Semicondutores: Fundamentos, técnicas e aplicações. **Editora da UNICAMP, Campinas**, 2008.
- [22] Keysight Technologies. **Guia do Usuário; Keysight U1251B e U1252B Multímetro digital portátil**. Disponível em: <<http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/U1251-90040.pdf>> . Acesso em: 02 de Ago de 2021
- [23] KITTEL, C. **Física do Estado Sólido**, oitava edição, Rio de Janeiro, LTC, 2006, p. 159-187.
- [24] Lanfredi, Silvania & Grosso, Robson & Antunes, Augusto & Antunes, S. & Nobre, Marcos. (2014). **Comportamento elétrico a alta temperatura de termistor cerâmico alfa-Fe₂O₃ com coeficiente de temperatura negativo**. Cerâmica. 10.1590/S0366-69132008000400009.
- [25] LI, Pengfei et al. Electrical property of Al/La/Cu modified ZnO-based negative temperature coefficient (NTC) ceramics with high ageing stability. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 30, n. 21, p. 19598-19608, 2019.
- [26] LIMA-TENÓRIO, Michele Karoline. **Óxidos de zinco-cobalto nanoestruturados: síntese e caracterização**. 2012. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá.
- [27] MAIA, D. B. et al. Analysis of structural, morphological and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor ZnO: Eu obtained by combustion reaction. **Cerâmica**, v. 66, p. 262-268, 2020.
- [28] MAPELLI, Ricardo Fagundes. Zinco—características e aplicações como elemento no desenvolvimento de tecnologia. **Revista Tecnologia e Tendências**, v. 9, n. 1, p. 86-98, 2014.
- [29] MARQUES, Angelo Eduardo B. **Dispositivos semicondutores: diodos e transistores**. Saraiva Educação SA, 1997.
- [30] MORAIS, Artur de. **Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica**. 2018.

[31] MORAWSKI, Rodrigo. **Síntese e caracterização de nanocompósitos de nanotubos de polipirrol e nanopartículas de prata: aplicação na detecção eletroquímica não enzimática do pesticida metil paration.** 2021.

[32] MASOTTI, Alexandre Severo. **Avaliação da transmitância direta de resinas compostas por meio de espectrofotometria de UV-visível.** 2005

[33] NELSON, Richard R. **As fontes do crescimento econômico.** Unicamp, 2006.

[34] NETO, EACA. Solda Estanho-Chumbo—Aplicações na Eletrônica. **Universidade Federal do Paraná. Disponível em:** < www.eletrica.ufpr.br/piazza/materiais/EdisonNeto.pdf >. **Acessado em**, v. 3, 2011.

[35] PARIS, E. C.; MATTOSO, LHC. Síntese e caracterização de filmes finos de ZnO depositados por Dip-coating e evaporação por canhão de elétrons. In: **Embrapa Instrumentação- Artigo em anais de congresso (ALICE)**. In: WORKSHOP DA REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO, 8, 2014, Juiz de fora. Anais... São Carlos: Embrapa Instrumentação; Campo Grande: Embrapa Gado de Corte; Juiz de Fora: Embrapa Gado de Leite, 2014. p. 62-64. Editores: Maria Alice Martins, Humberto de Mello Brandão, Marlene de Barros Coelho, Daniel Souza Corrêa, Caue Ribeiro, Luiz Henrique Capparelli Mattoso., 2014.

[36] PAULUK, Silvio et al. Estudo da estrutura cristalina de pigmentos de zircônitas a partir dos sistemas $ZrSiO_4-Co_3O_4$ e $ZrSiO_4-Cr_2O_3$ utilizando o método de Rietveld. 2008.

[37] REZENDE, Sergio Machado. **Materiais e dispositivos eletrônicos.** Editora Livraria da Física, 2004.

[38] RIELLA, Humberto Gracher; FRAJNDLICH, EU de C.; DURAZZO, M. Caracterização e utilização de fundentes em massas cerâmicas. **Cerâmica Industrial**, 2002.

[39] SÁ, Helena Leitão de. **Caraterização das juntas de soldadura de componentes eletrônicos numa PCI.** 2014. Tese de Doutorado.

[40] SILVA, Laís Truzzi et al. **Síntese, caracterização e potenciais aplicações de ZnO, CuO e ZnO/CuO nanoestruturados.** 2014. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual de Maringá.

[41] SILVEIRA, G. S.; NOBRE, M. A. L.; LANFREDI, S. **ANÁLISE DO POTENCIAL FOTOCATALÍTICO DE NANOPARTÍCULAS DO TIPO.**

[42] SLIMI, Ouidette et al. Structural and optical properties of Cu doped ZnO aerogels synthesized in supercritical ethanol. **Journal of Porous Materials**, v. 25, n. 2, p. 595-601, 2018.

[43] SOARES, Victor Alves. **Produção e estudo de condutividade DC em cerâmicas nanoestruturadas de NiMn₂O₄ dopadas com Cu E Zn.** 2019.

[44] Sobarwiki, **Espectroscopia UV/Visível** Disponível em: <https://pt.wikipedia.org/wiki/Espectroscopia_UV/vis%C3%ADvel>. Acesso em 02 de Ago de 2021

[45] TAVAKOLI, Shima; KHARAZIHA, Mahshid; AHMADI, Shokouh. Green synthesis and morphology dependent antibacterial activity of copper oxide nanoparticles. **Journal of Nanostructures**, v. 9, n. 1, p. 163-171, 2019.

[46] SHRIVER, D.F.; ATKINS, P.W. Química Inorgânica. Porto Alegre: Bookman, 2003.

[47] SUNDARAM, K. B.; BHAGAVAT, G. K. Optical absorption studies on tin oxide films. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 14, n. 5, p. 921, 1981.

[48] VIEIRA, Delia do Carmo; CARDOSO, Celso Xavier; DURAN, Rafael Matos. Análises térmicas e processo de sinterização da cerâmica KSr₂Nb₅O₁₅ dopada com CuO. **Química Nova**, v. 32, p. 1704-1709, 2009.

[49] WEBSTER, John; EREN, Halit. Measurement, **Instrumentation, and Sensors Handbook Spatial, Mechanical, Thermal, and Radiation Measurement Preface.** 2014.

[50] WELLINGS, J. S. et al. Growth and characterisation of electrodeposited ZnO thin films. **Thin solid films**, v. 516, n. 12, p. 3893-3898, 2008.

[51] ZANCHIN, Guilherme Maldaner et al. **Mecanismo de aquisição de dados de temperatura em caldeira do tipo flamotubular com economizador.** In: 8ª MOEPEX. 2019.

8. APÊNDICE

Para a realização do experimento, teve-se que calcular a proporção de cada elemento. O cálculo do número de mol da Ureia foi o primeiro encontrado, da seguinte forma:

Nitrato de Zn = 0,99mol

Nitrato de Cu = 0,01mol

Ureia = n_1 mol

$$0,99.[Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O] + 0,01.[Cu(NO_3)_2 \cdot 10H_2O] + n_1.[CO(NH_2)_2] = 0$$

$$0,99.\{+2 + [0 + (-2.3)]_2 + 6.[(+1.2) -2]\} + 0,01.\{+2 + [0 + (-2.3)]_2 + 10.[(+1.2) -2]\} = -n.[(+4 -2).[0+(1.2)_2]$$

$$0,99.\{10\} + 0,01\{10\} = n[6]$$

$$n_1 = 10/6 = 1,6667\text{mol}$$

Nas demais concentrações, o valor de n se manterá constante a 1,6667mol.

Assim $n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = n = 1,667\text{mol}$

Para o cálculo da massa, foi obtido da tabela periódica o valor da massa de cada elemento: (C= 12,0107g, N=14,0067g, O=15,9994g, H=1,00794g, Cu=63,545g Zn= 65,38g).

Assim:

$$\text{Massa } CO(NH_2)_2 = 1,6667 \cdot 60,06 = 100,06\text{g}$$

O valor será dividido por 50, para obter uma quantidade adequada para o volume dentro do cadinho utilizado e uma quantidade aproximadamente de 2 pastilhas por cada reação de combustão:

Dividindo a massa de $CO(NH_2)_2$ é obtido o valor de 2g por reação.

Para os demais elementos:

A 0% de concentração do dopante Cu:

$$\text{Massa } Zn(NO_3)_2 = 1.297,49 = 297,49\text{g}$$

$$\text{Massa } Cu(NO_3)_2 = 0.232,59 = 0\text{g}$$

Dividindo por 50 a massa de $Zn(NO_3)_2$ e $Cu(NO_3)_2$:

$$\text{Massa } Zn(NO_3)_2 = 5,95\text{g}$$

$$\text{Massa } Cu(NO_3)_2 = 0\text{g}$$

A 1% de concentração do dopante Cu:

$$\text{Massa } Zn(NO_3)_2 = 0,99 \cdot 297,49 = 294,52\text{g}$$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,01.232,59 = 2,33\text{g}$

Dividindo por 50 a massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 5,89\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,047\text{g}$

A 2% de concentração do dopante Cu:

Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 0,98.297,49 = 291,54\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,02.232,59 = 4,65\text{g}$

Dividindo por 50 a massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 5,83\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,093\text{g}$

A 3% de concentração do dopante Cu:

Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 0,97.297,49 = 288,57\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,03.232,59 = 2,98\text{g}$

Dividindo por 50 a massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 5,77\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,14\text{g}$

A 4% de concentração do dopante Cu:

Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 0,96.297,49 = 285,59\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,04.232,59 = 9,30\text{g}$

Dividindo por 50 a massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$:

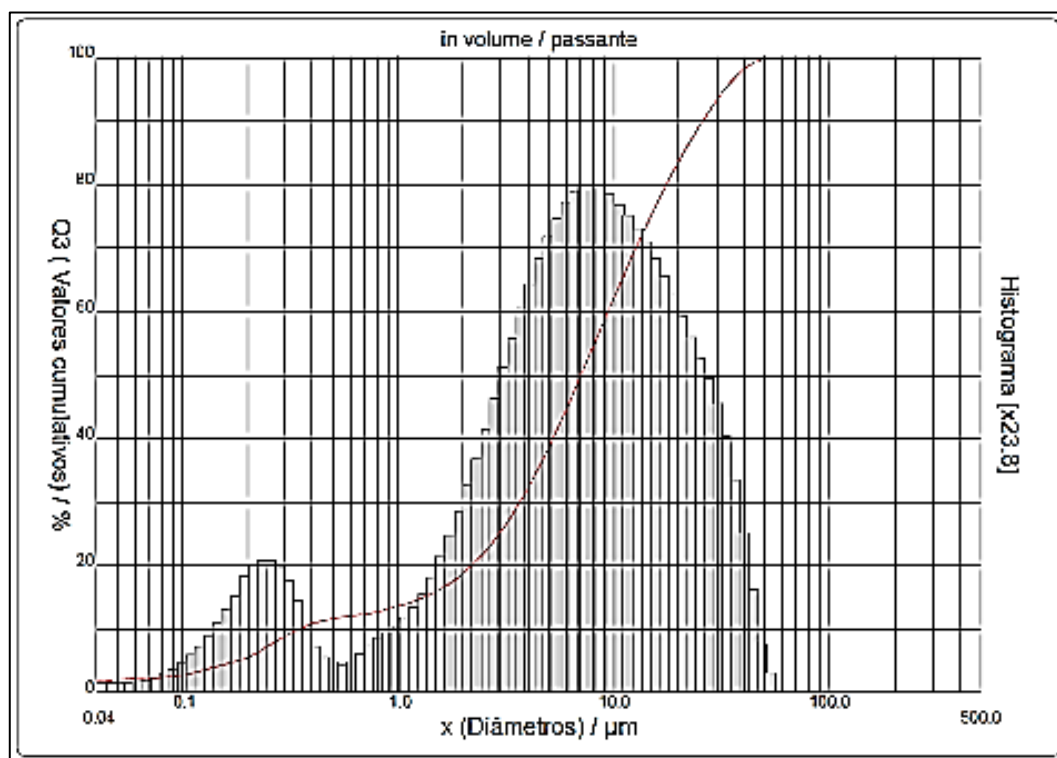
Massa $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 = 5,71\text{g}$

Massa $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 = 0,19\text{g}$

A ampliação das Figuras (18, 27, 28, 29, 30, 31, 32 e 33), obtendo assim uma melhor visualização, para a leitura.

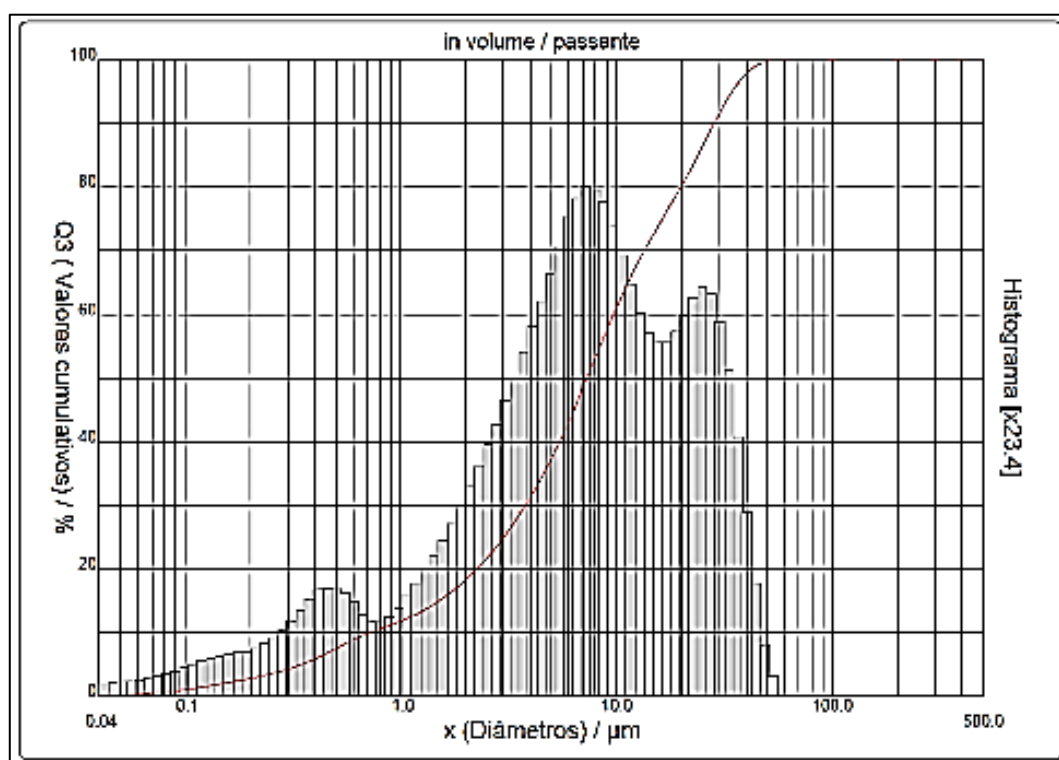
Figura 18:

ZnO

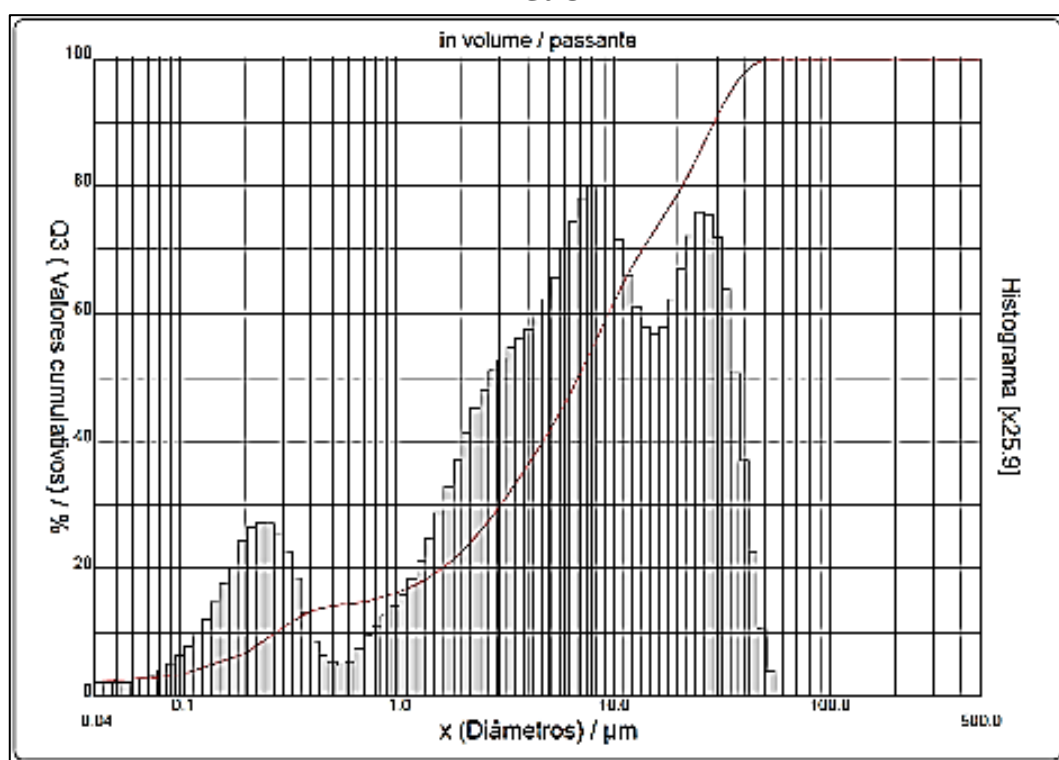


(a)

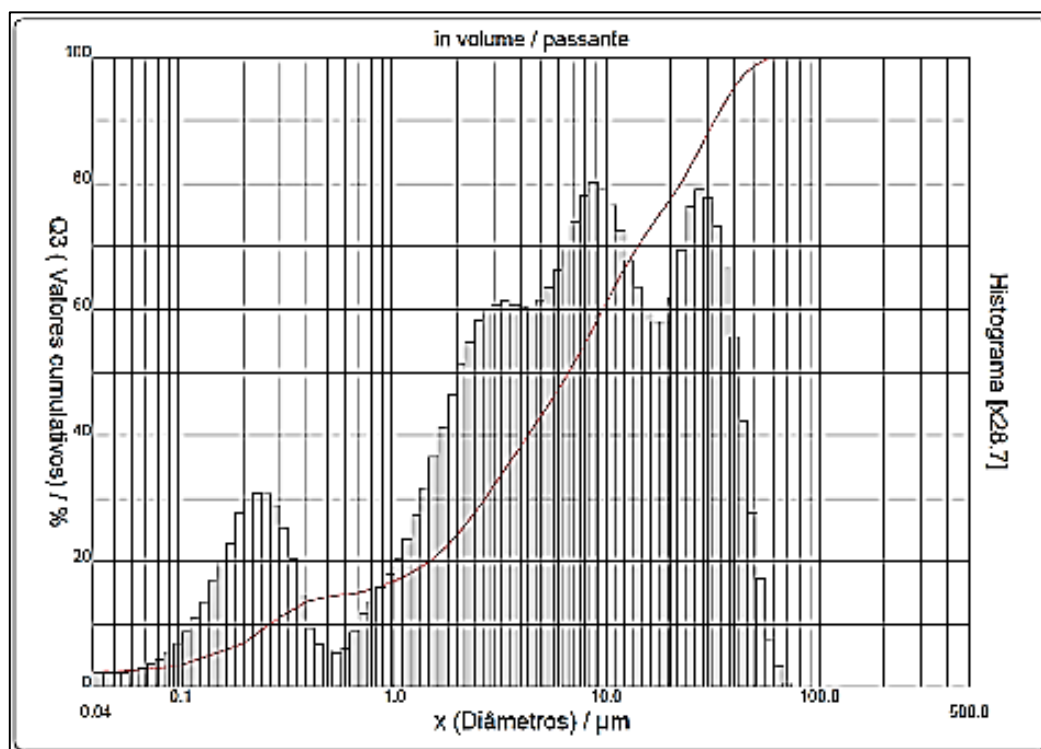
ZnCuO1



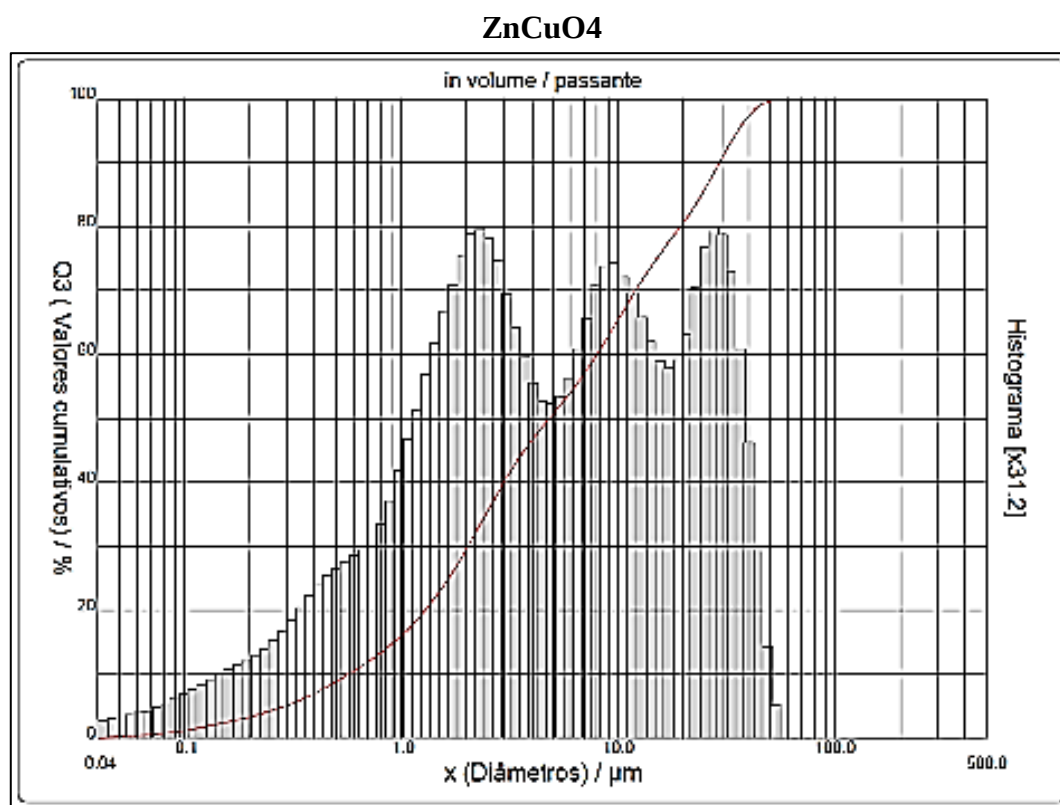
(b)

ZnCuO2

(c)

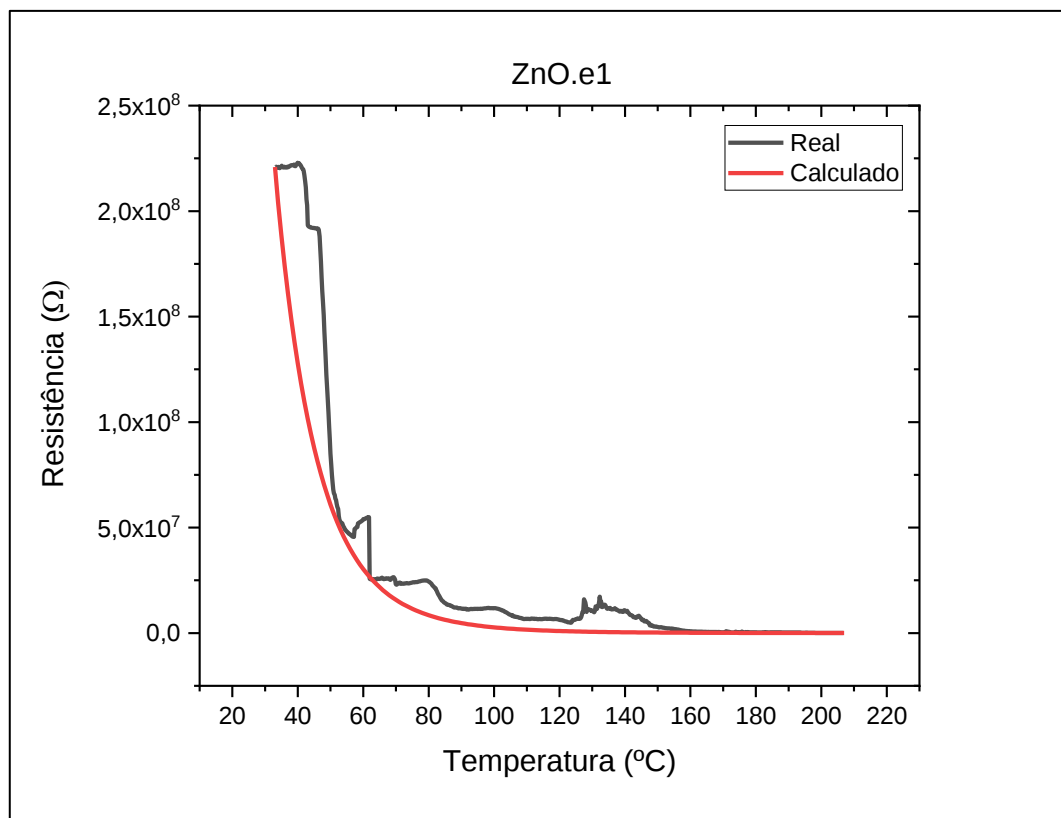
ZnCuO3

(d)

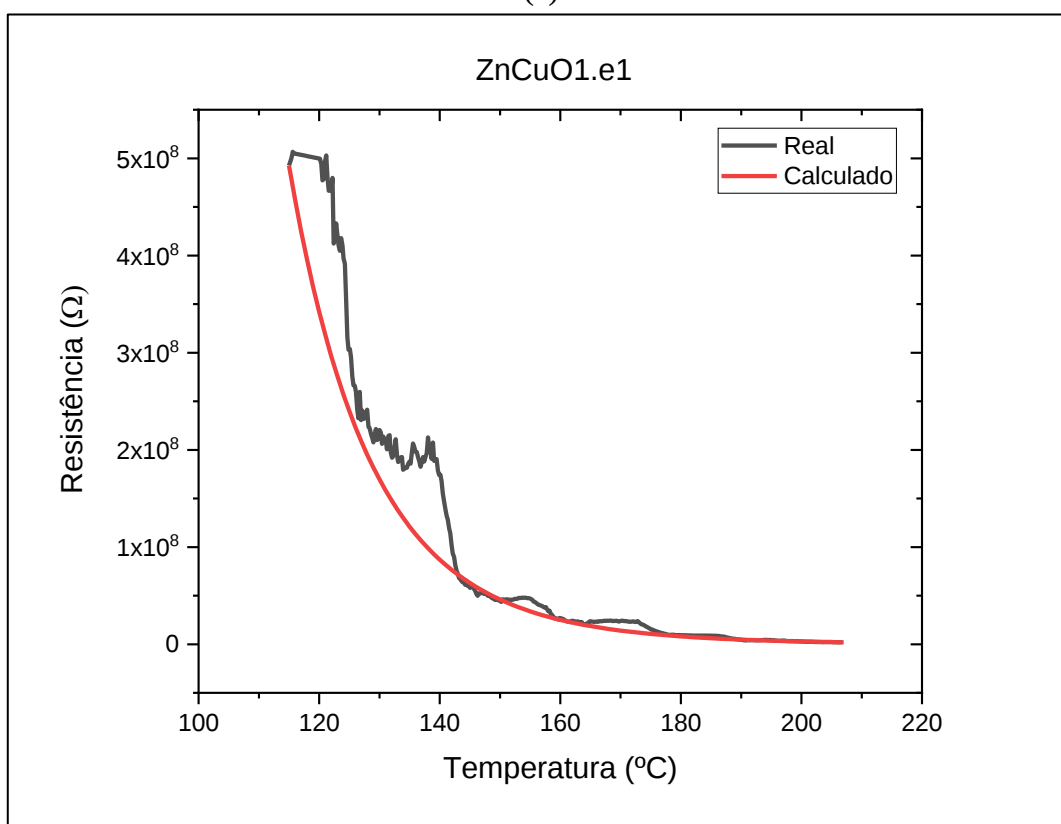


(e)

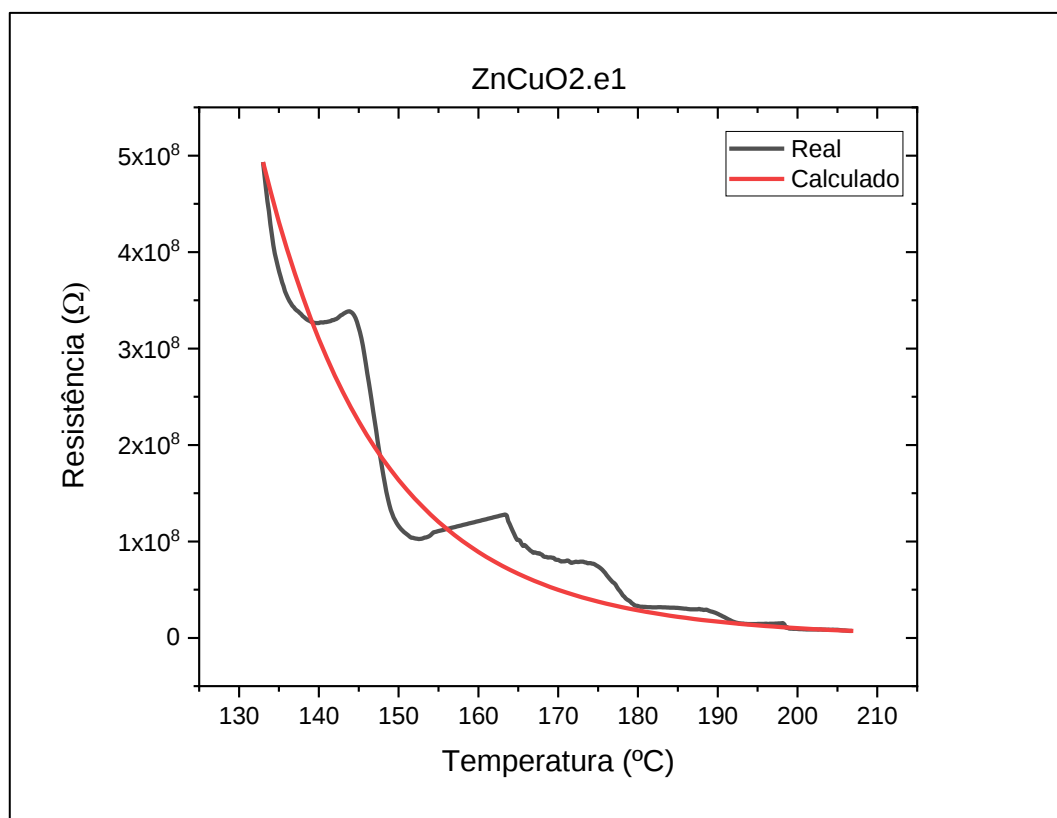
Figura 27:



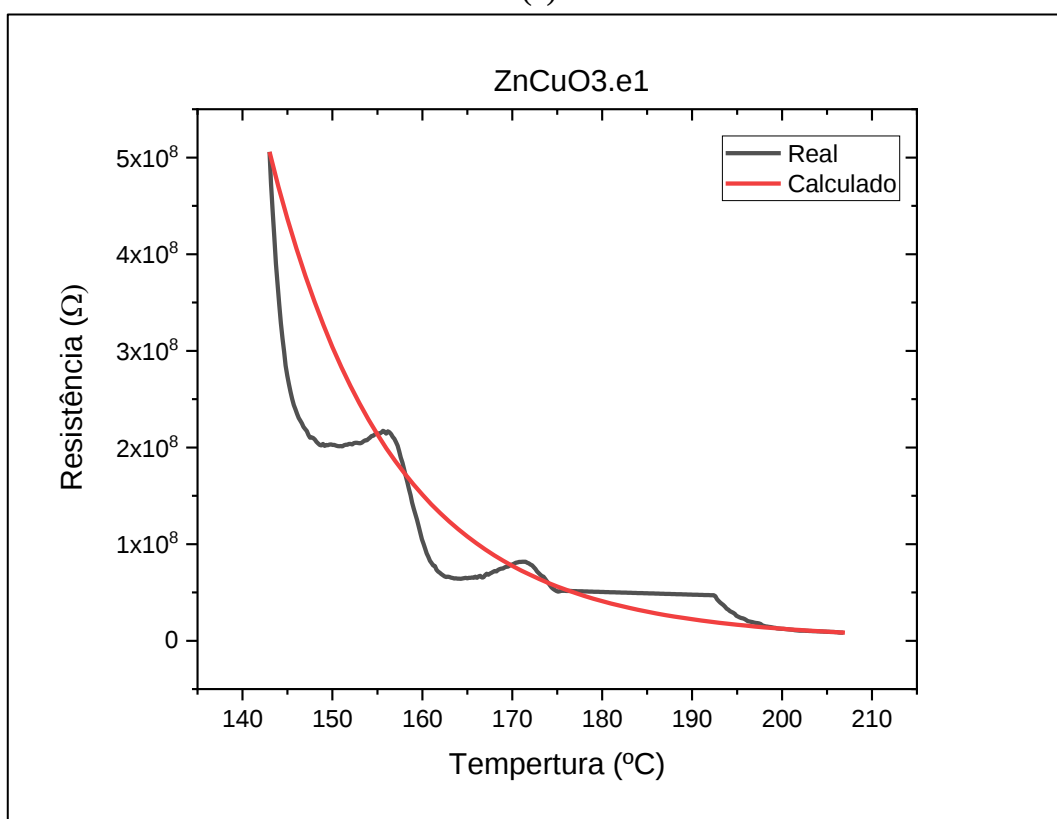
(a)



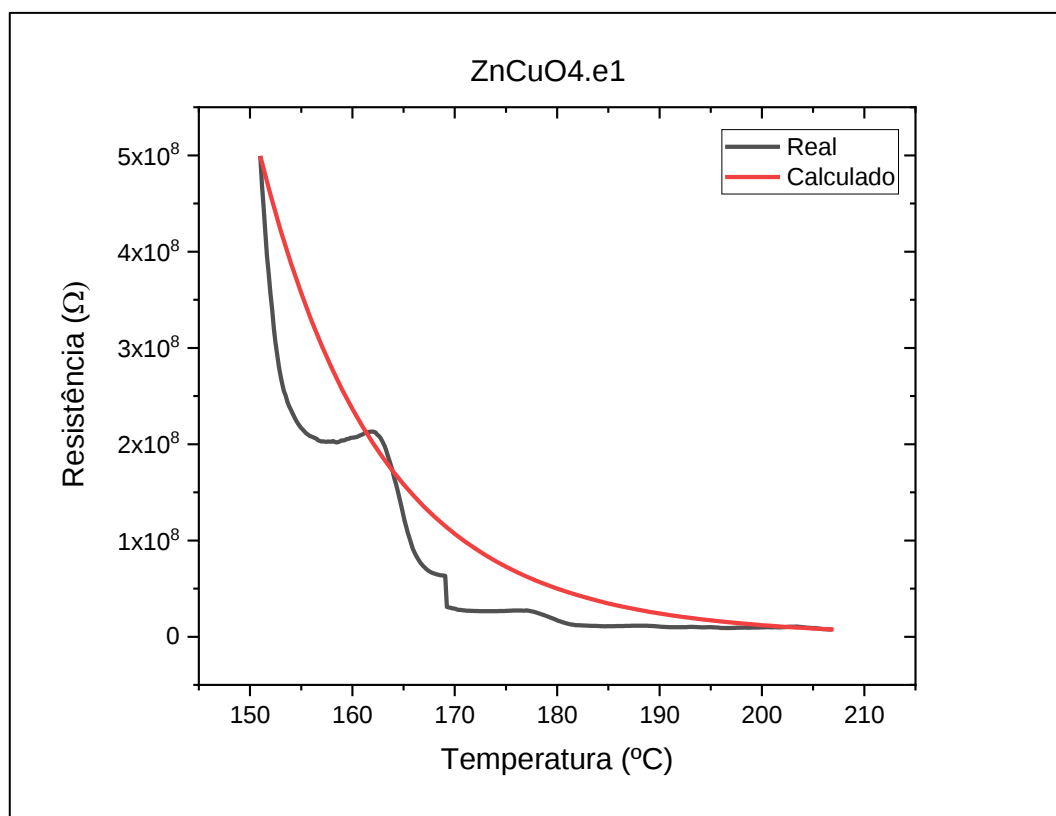
(b)



(c)

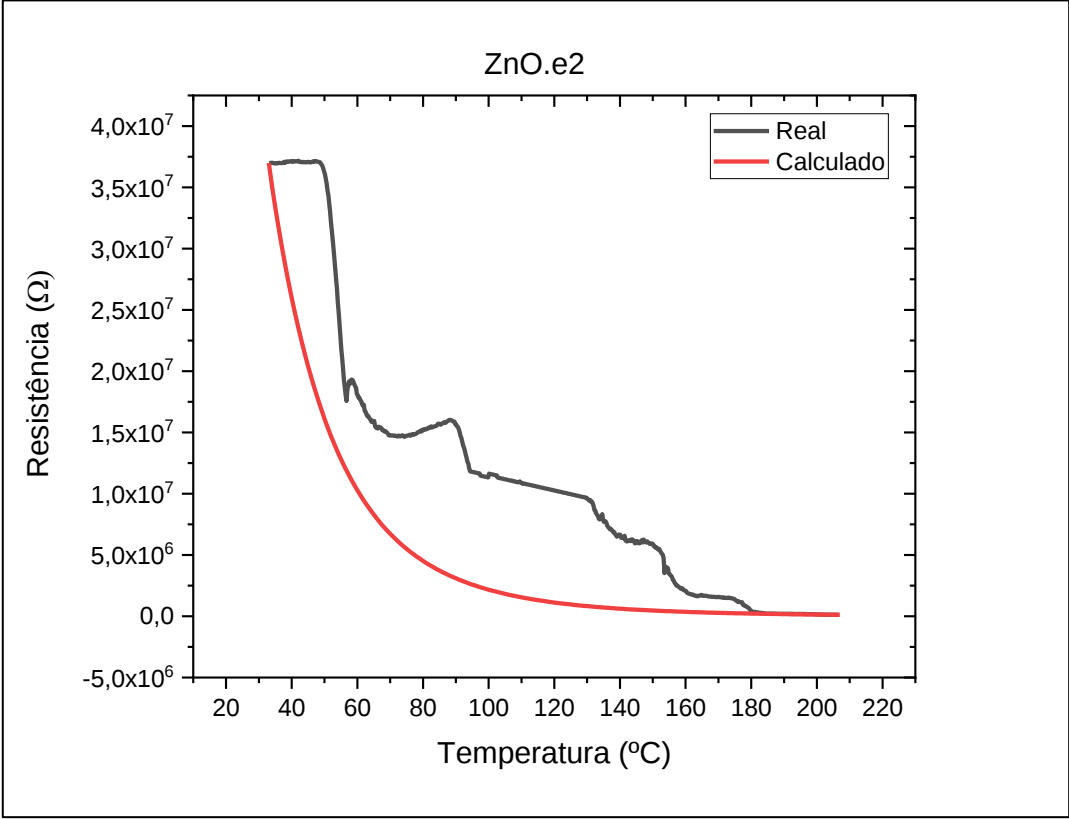


(d)

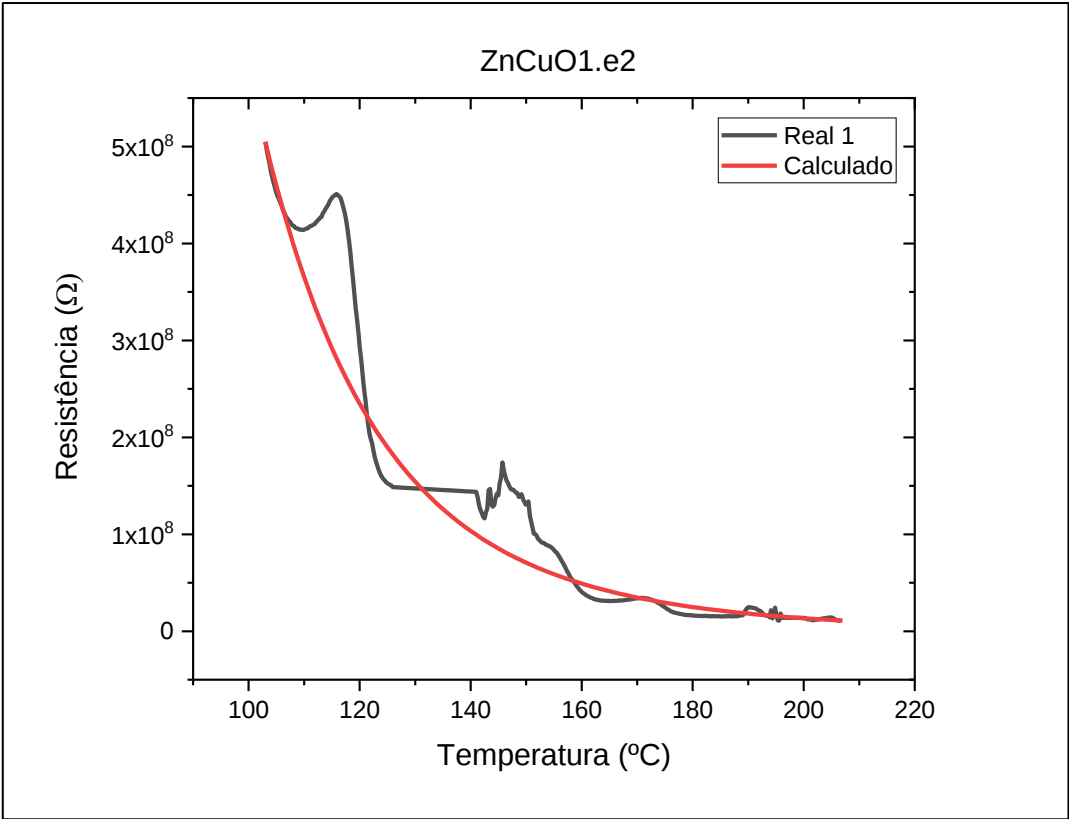


(e)

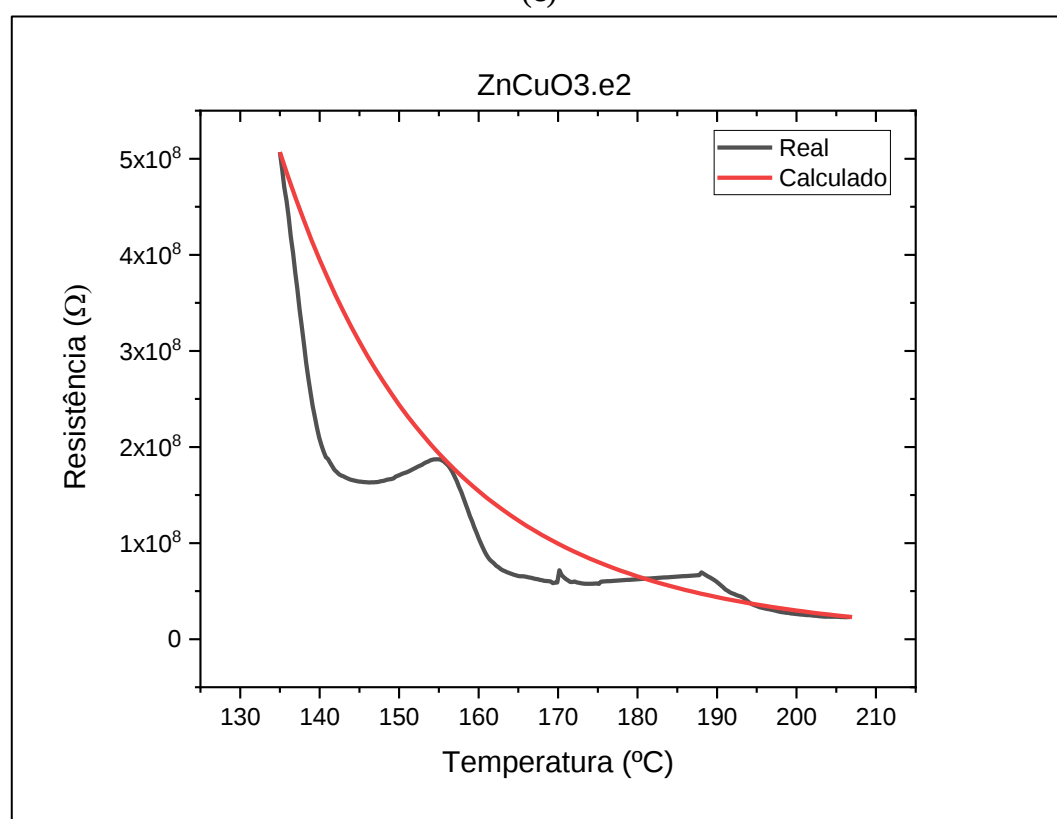
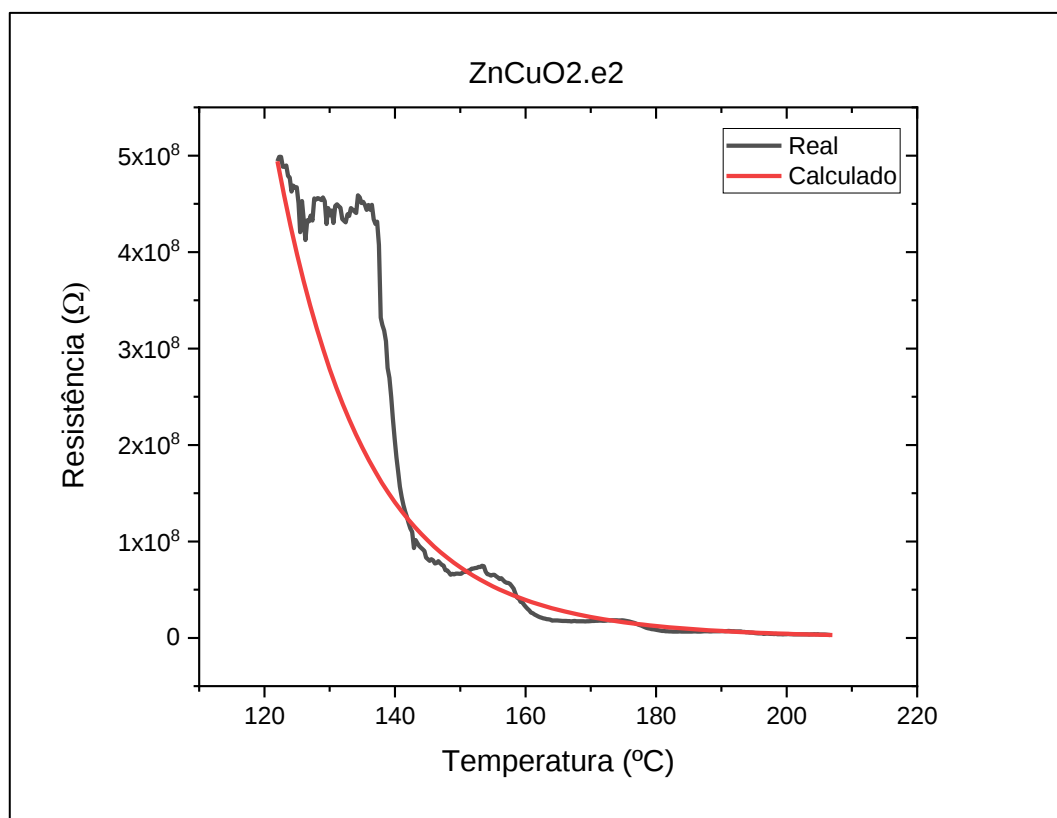
Figura 28:

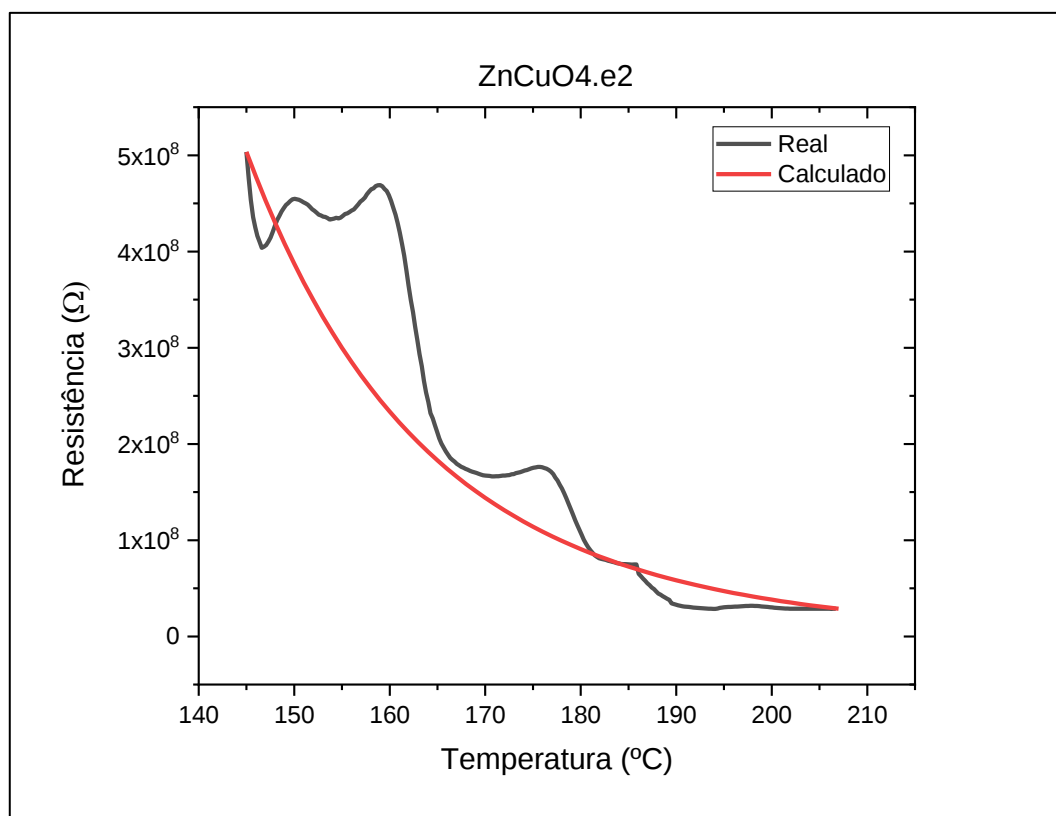


(a)



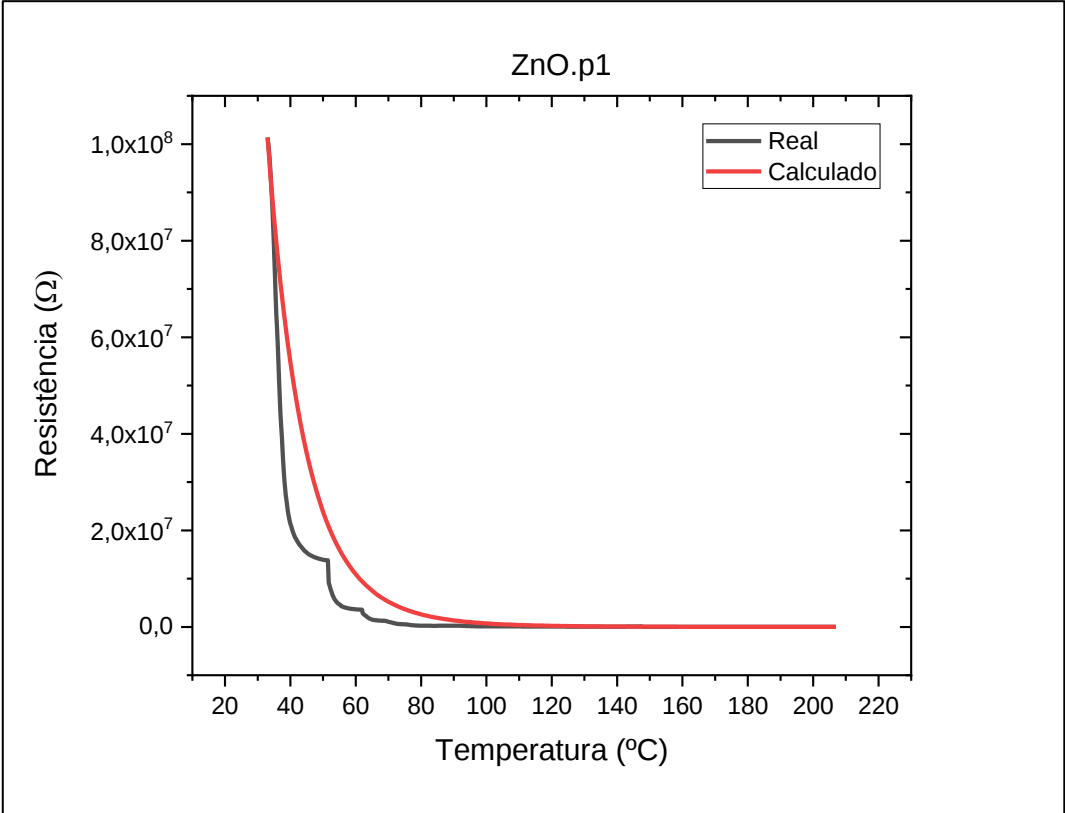
(b)



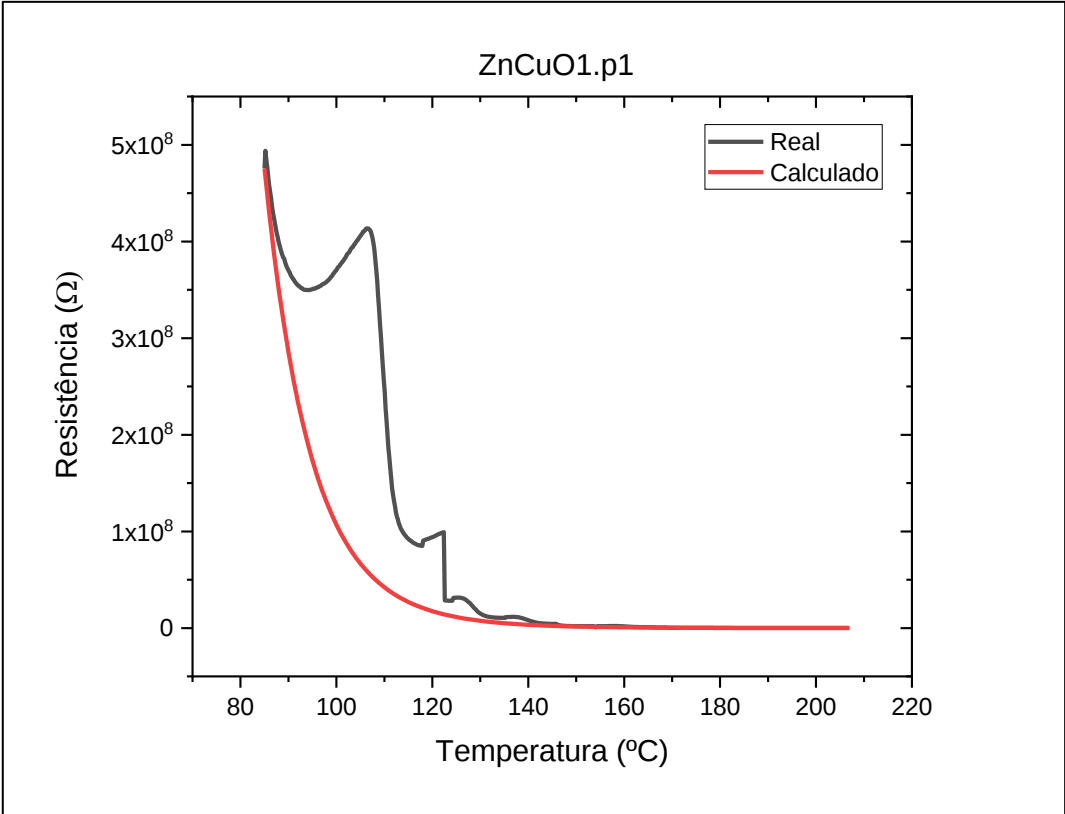


(e)

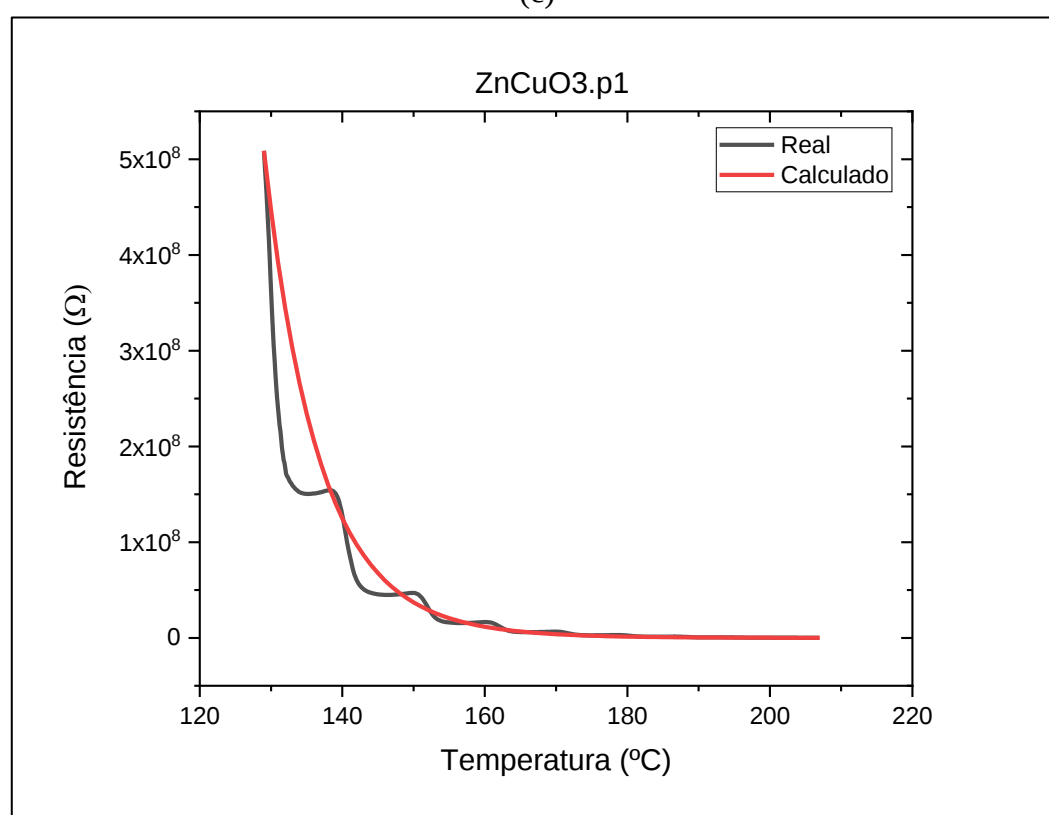
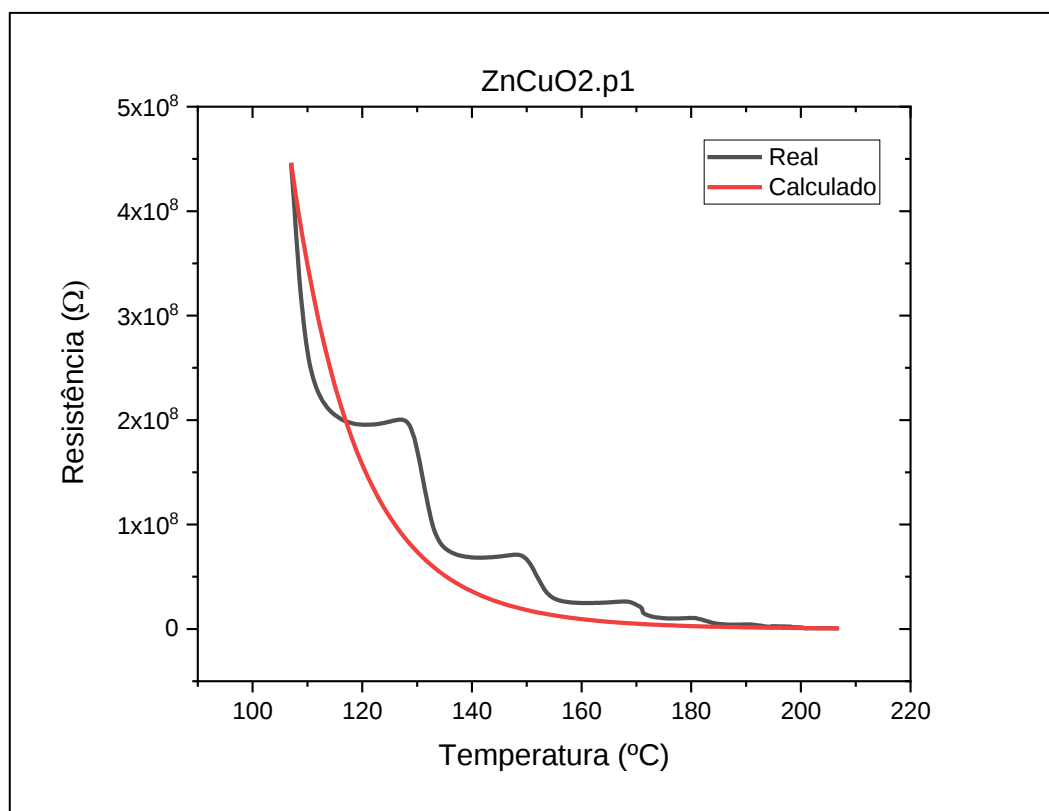
Figura: 29

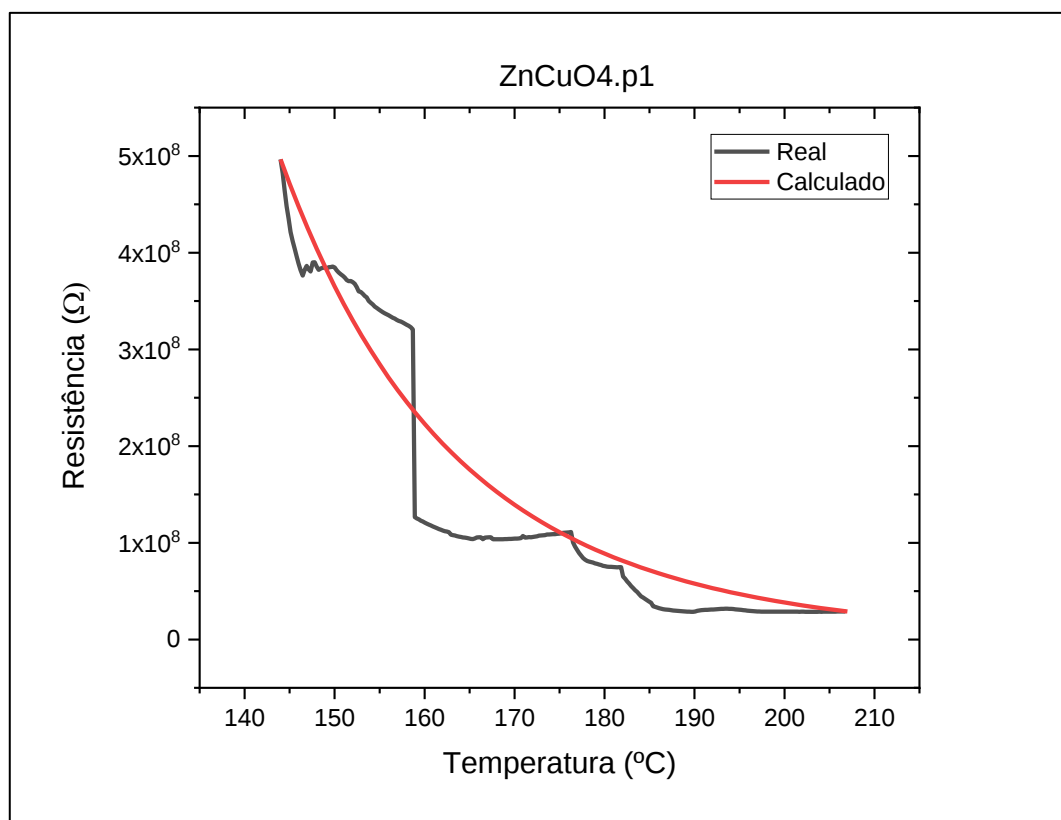


(a)



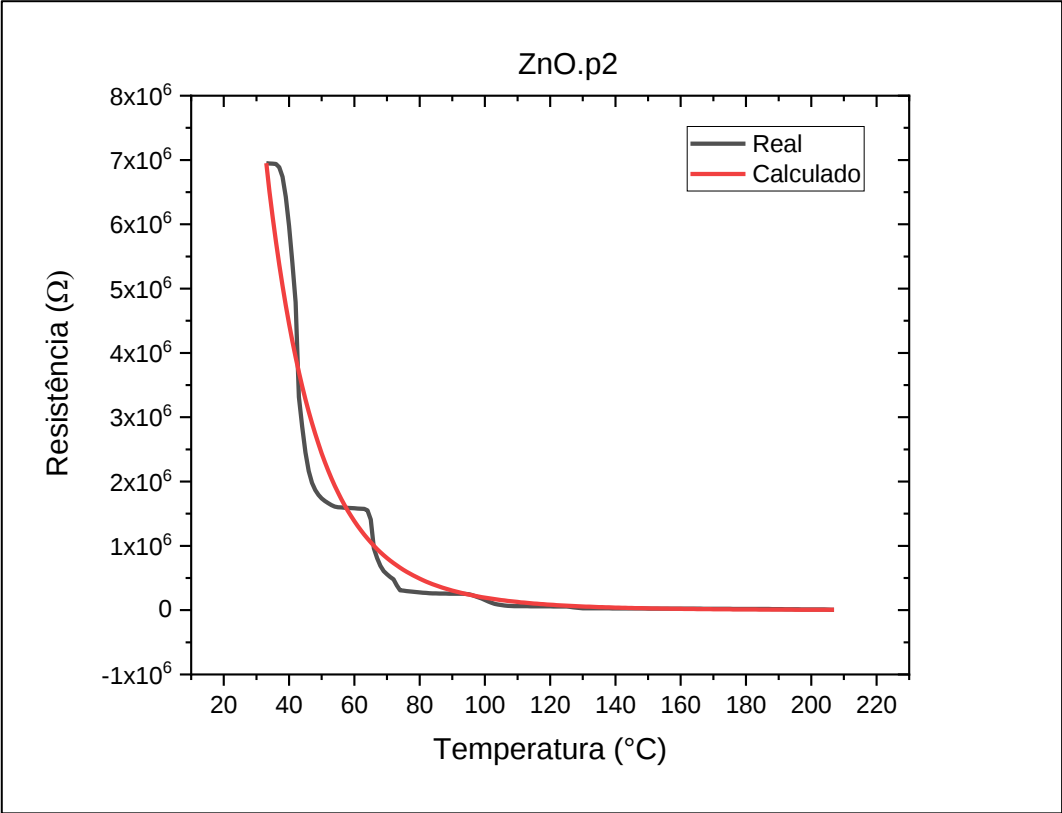
(b)



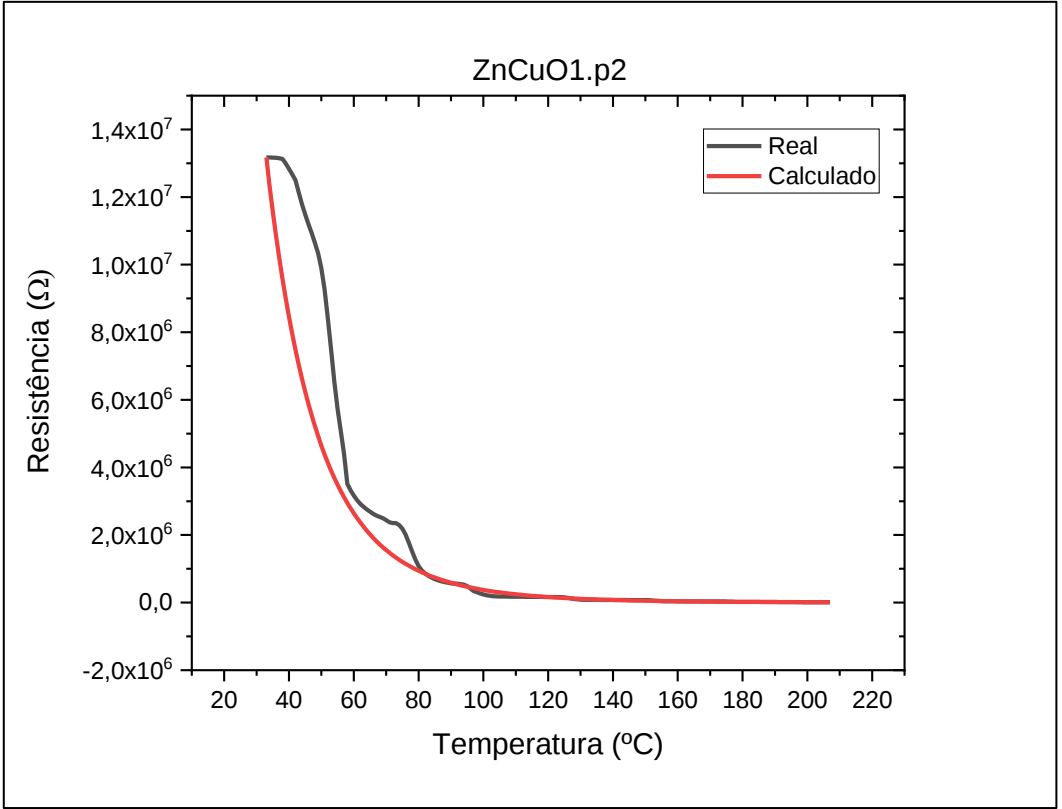


(e)

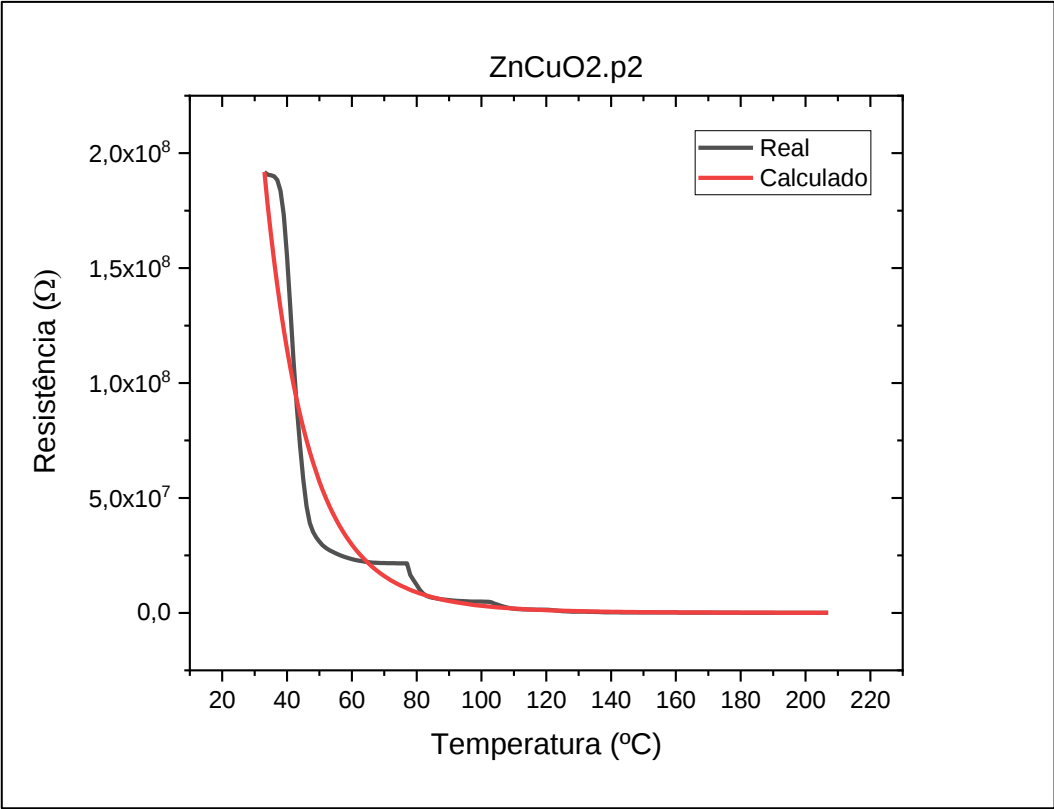
Figura 30:



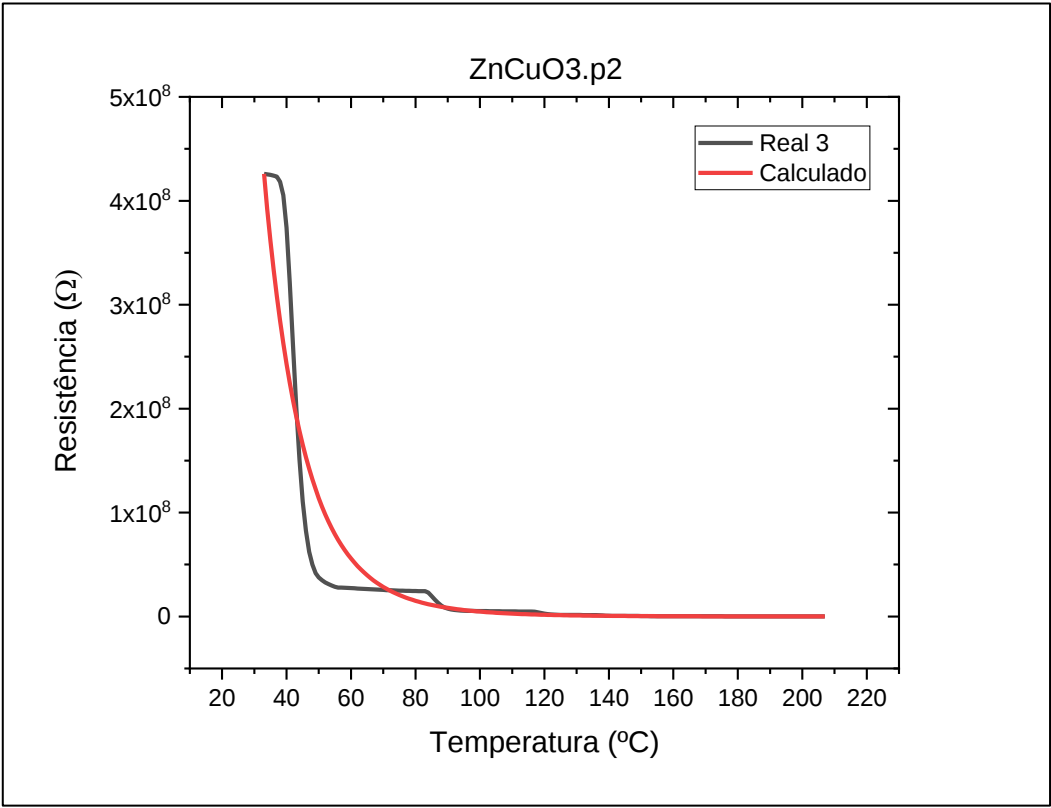
(a)



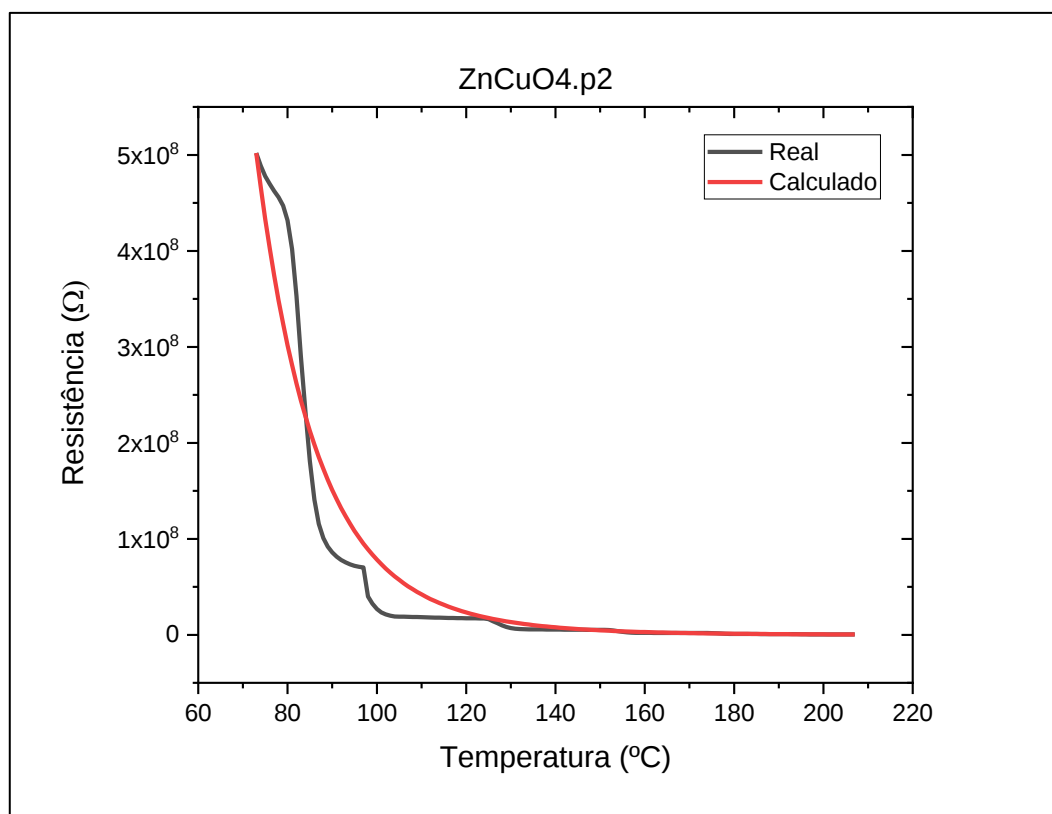
(b)



(c)

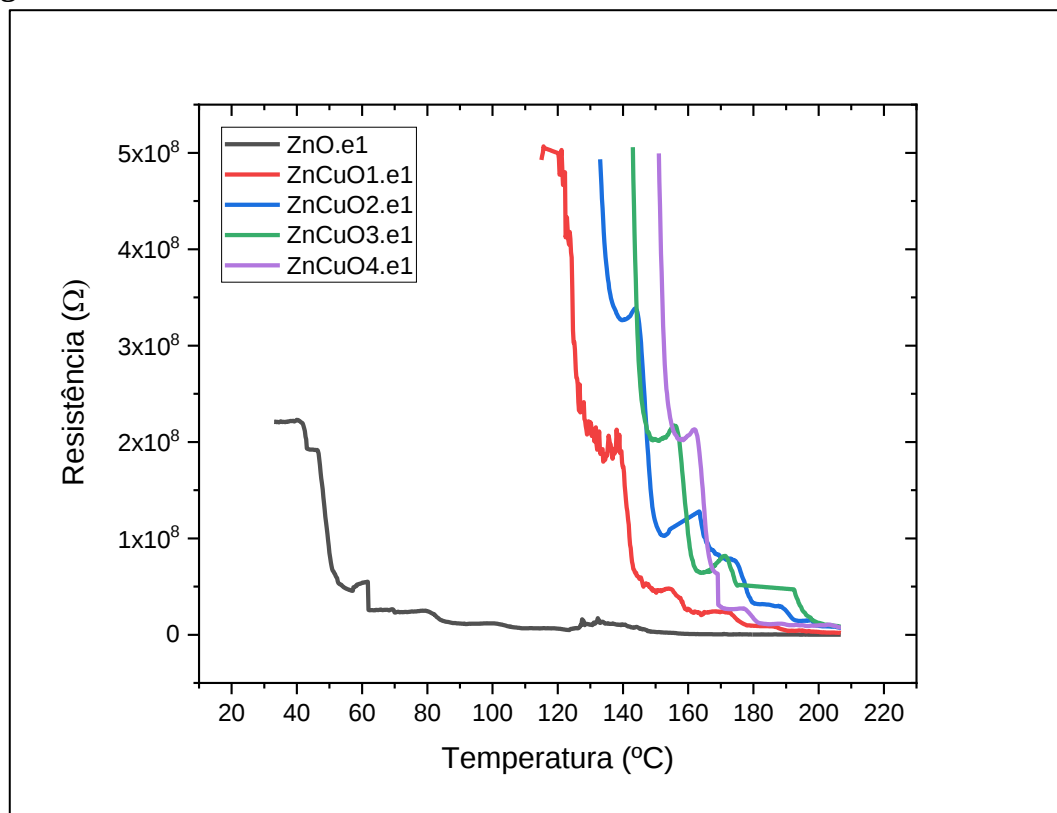


(d)

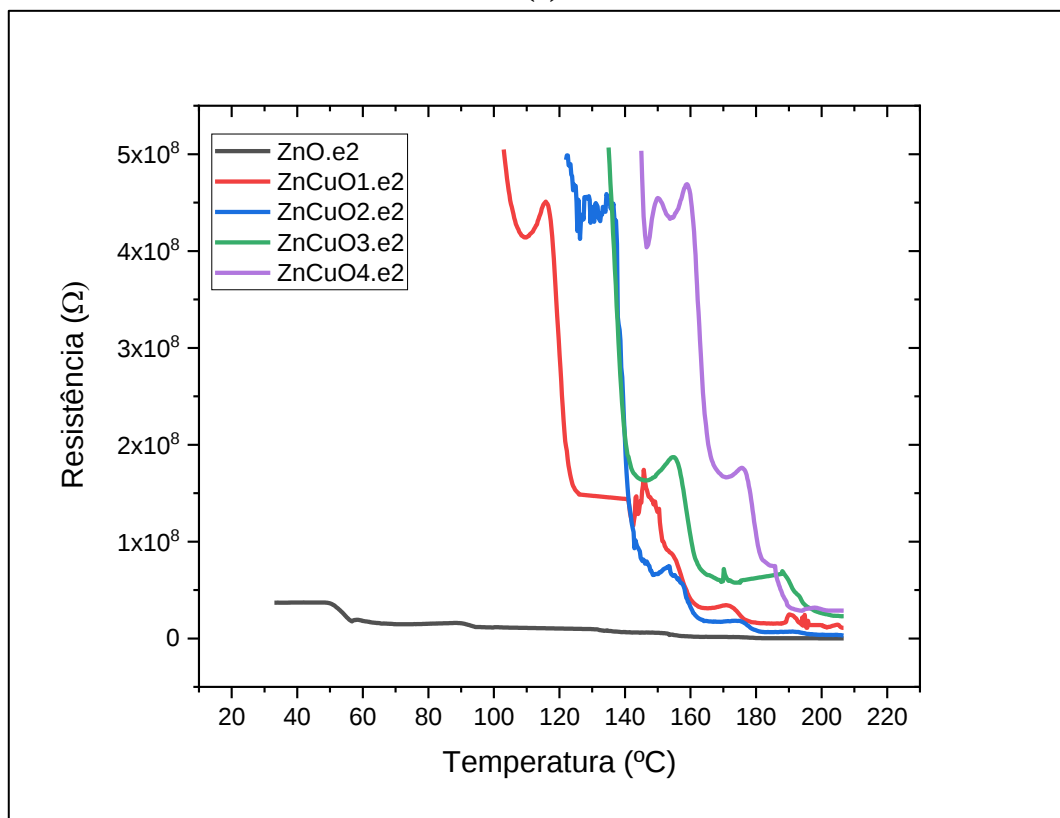


(e)

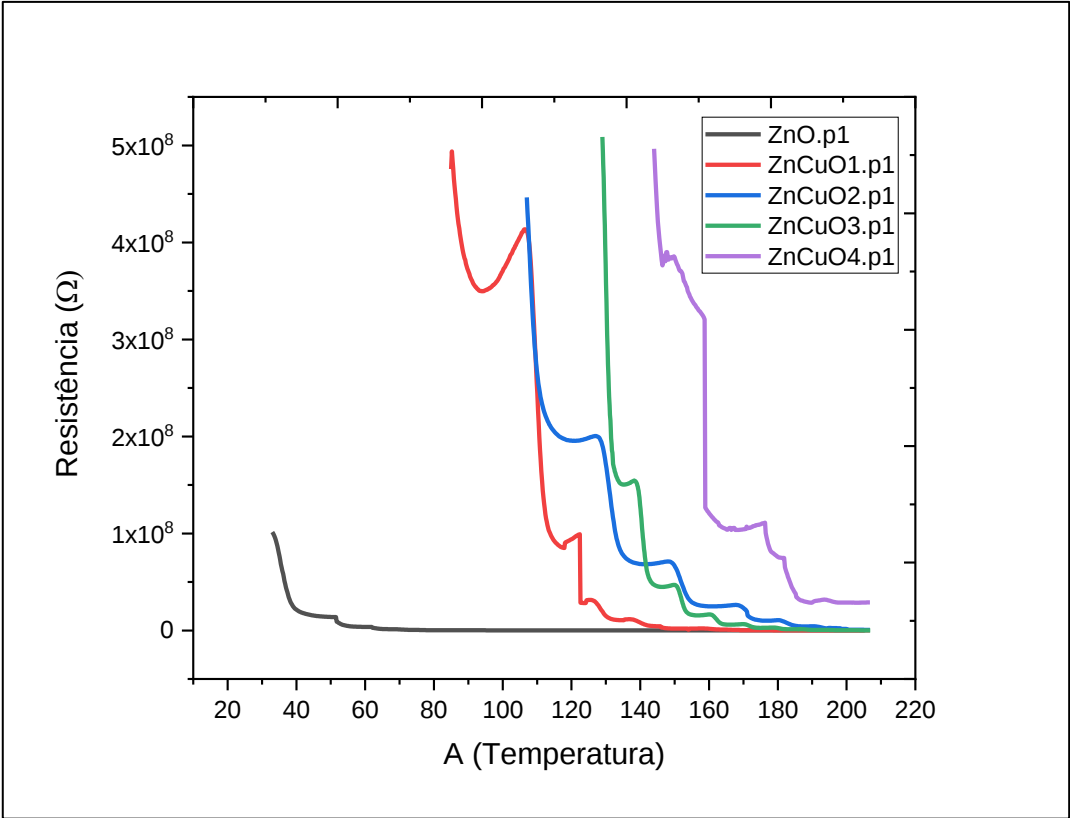
Figura 31:



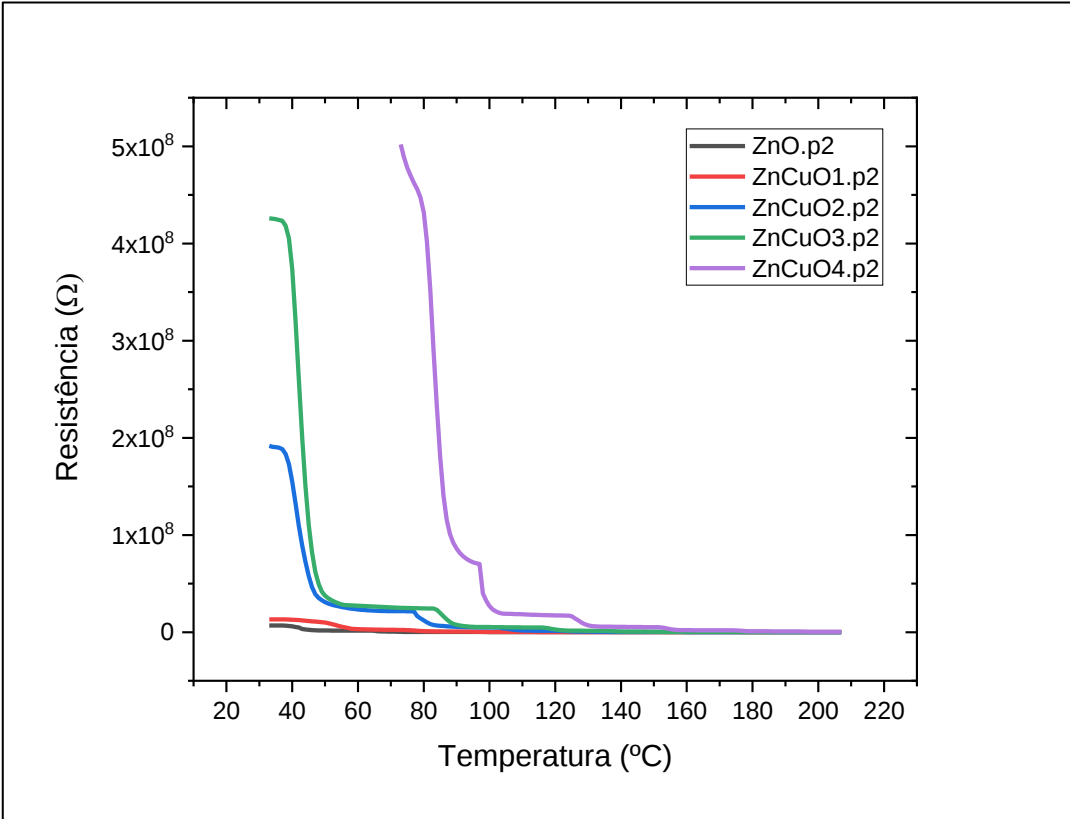
(a)



(b)

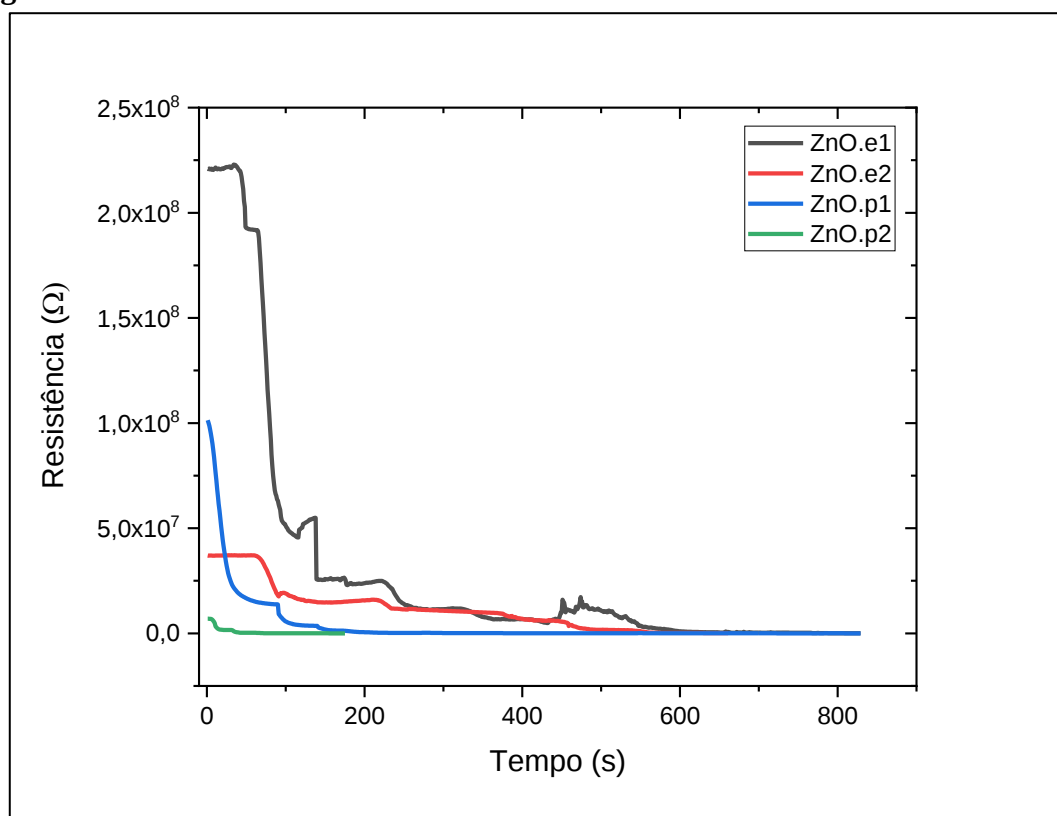


(c)

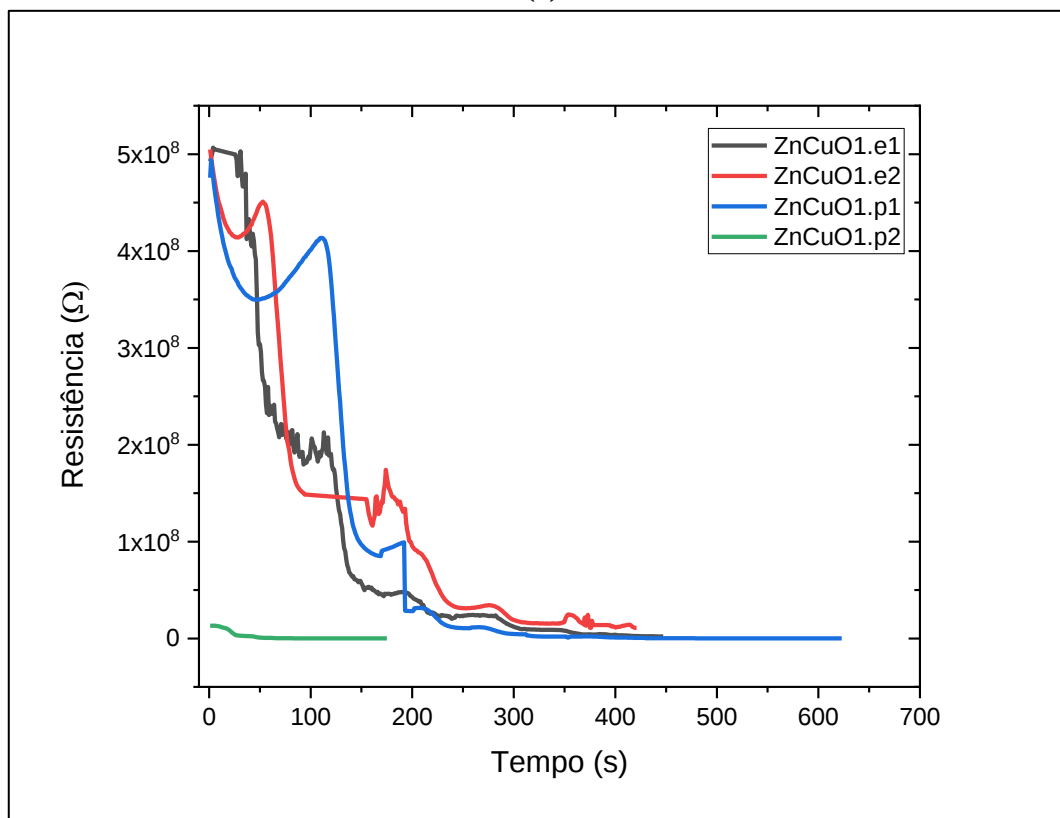


(d)

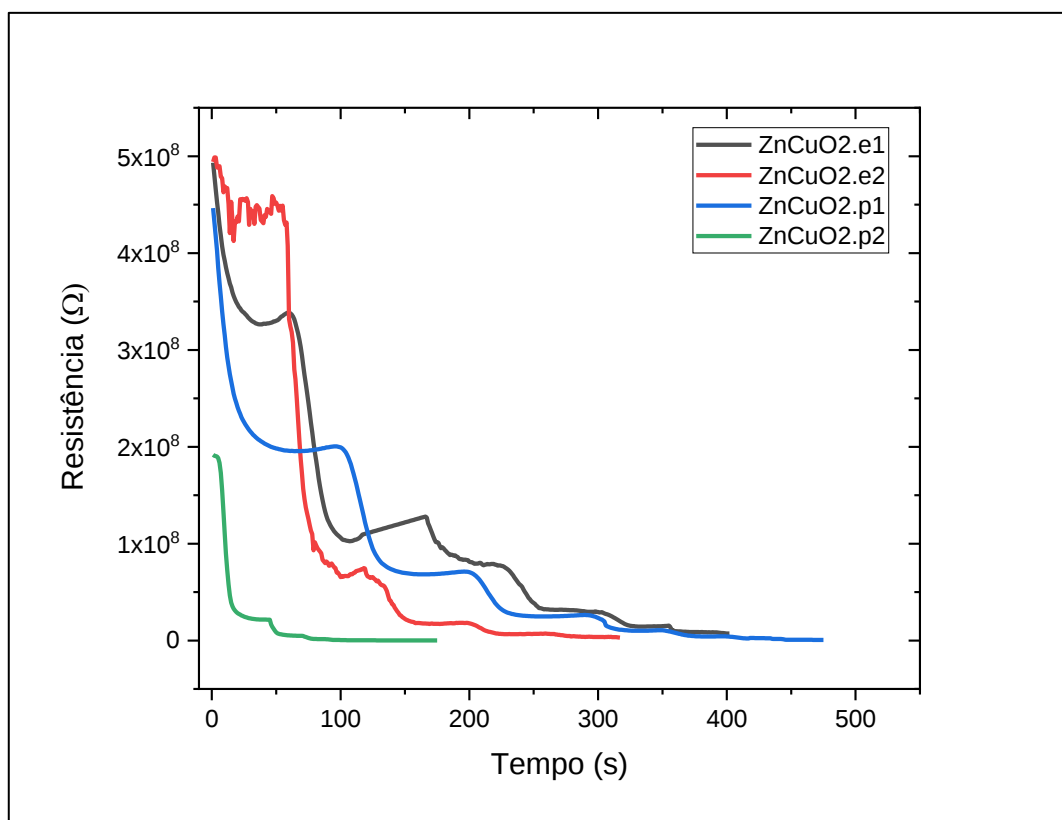
Figura 32:



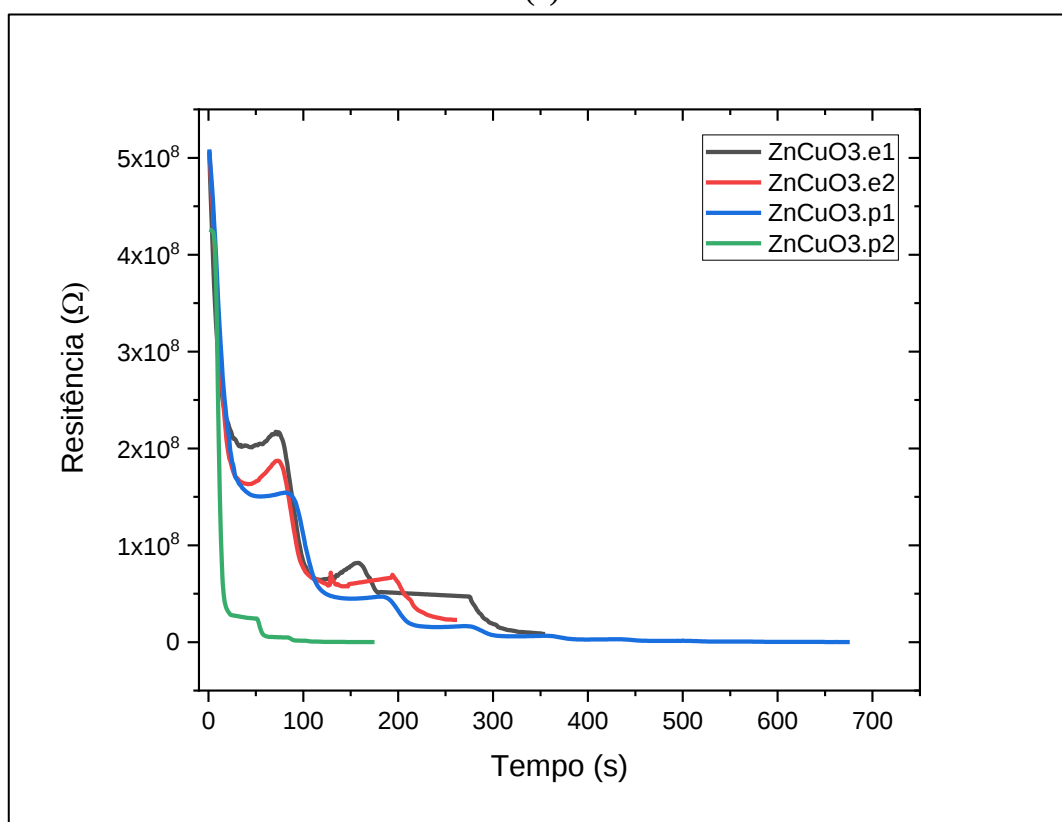
(a)



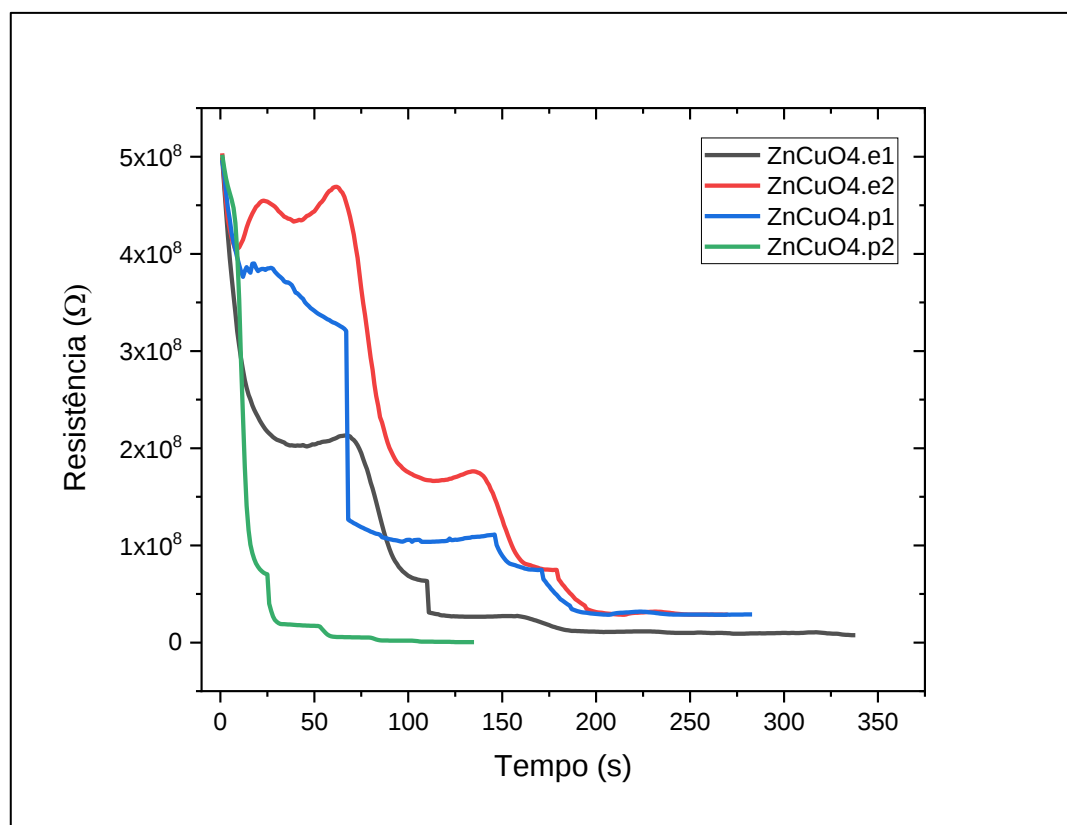
(b)



(c)

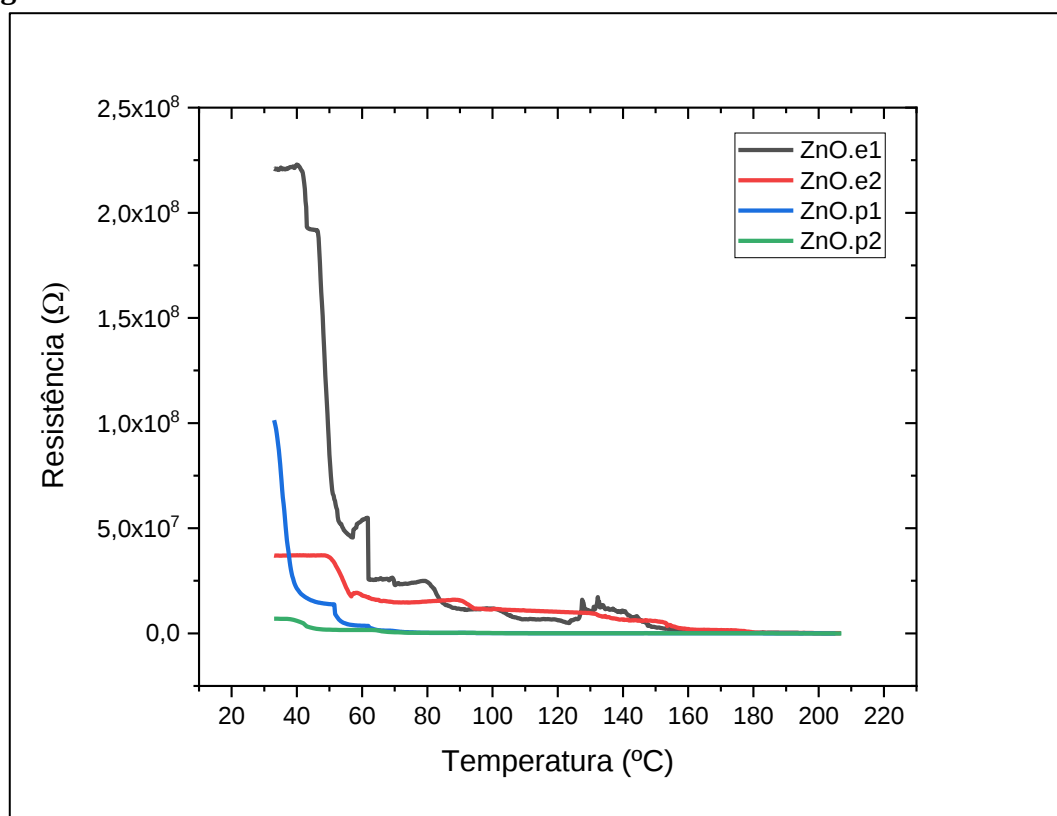


(d)

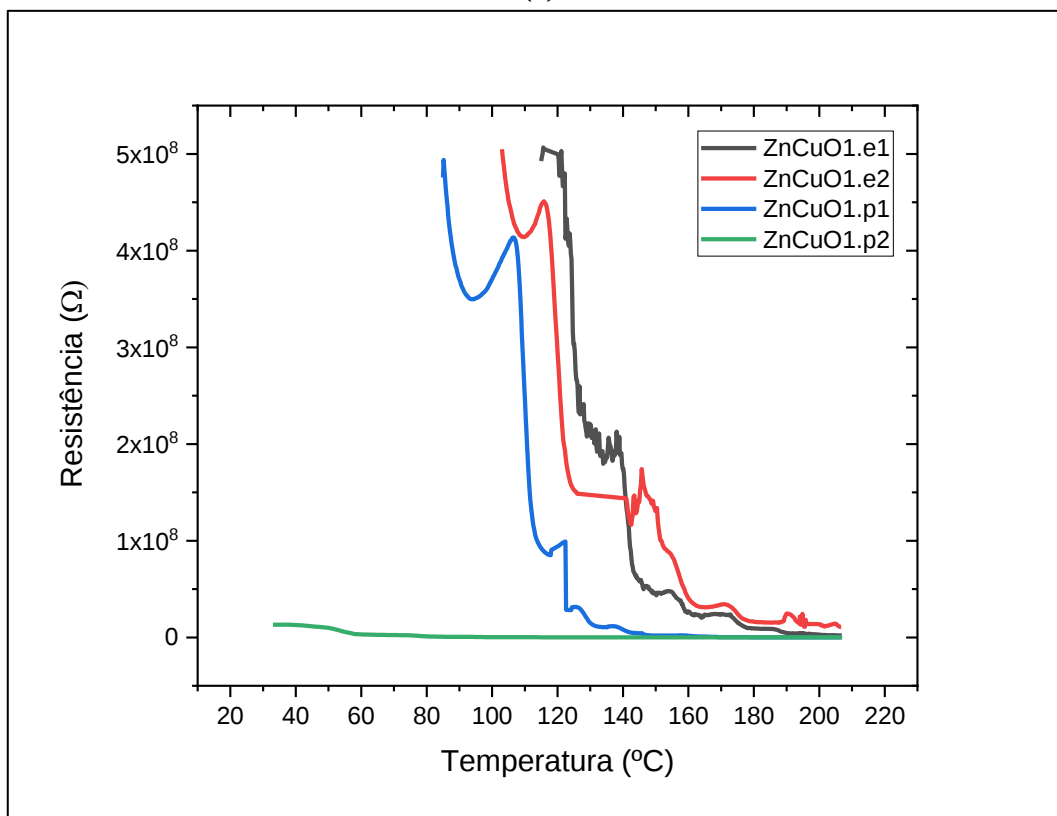


(e)

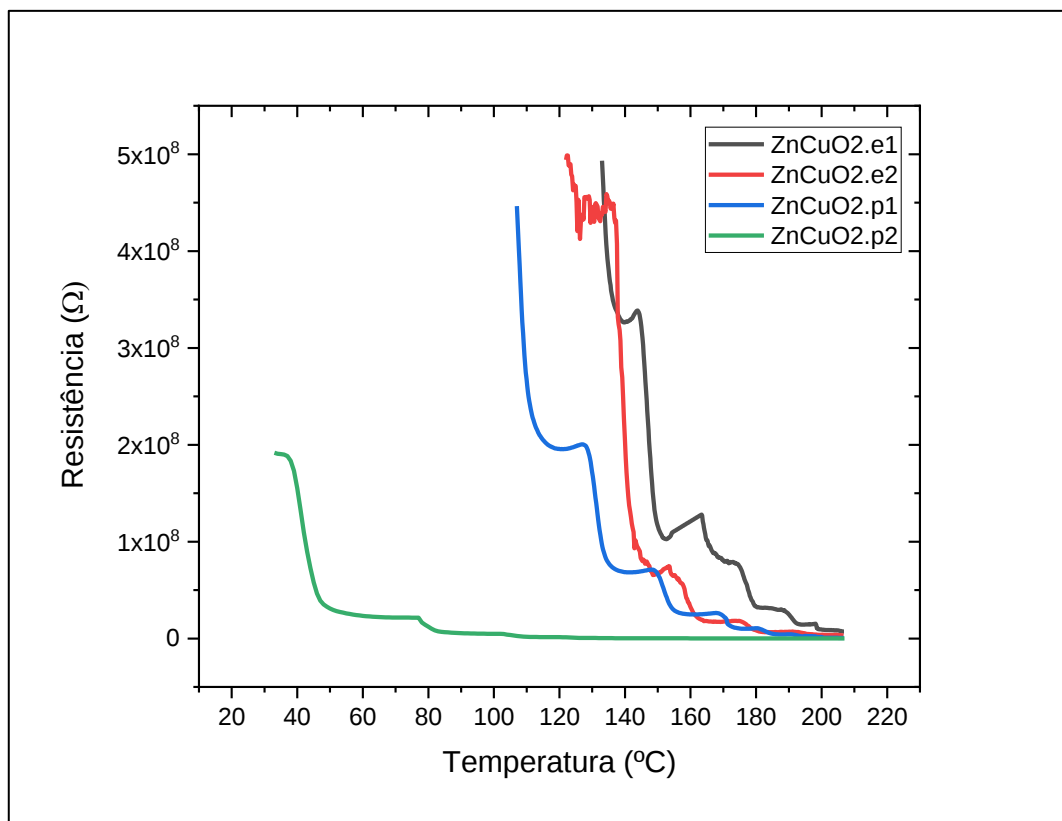
Figura 33:



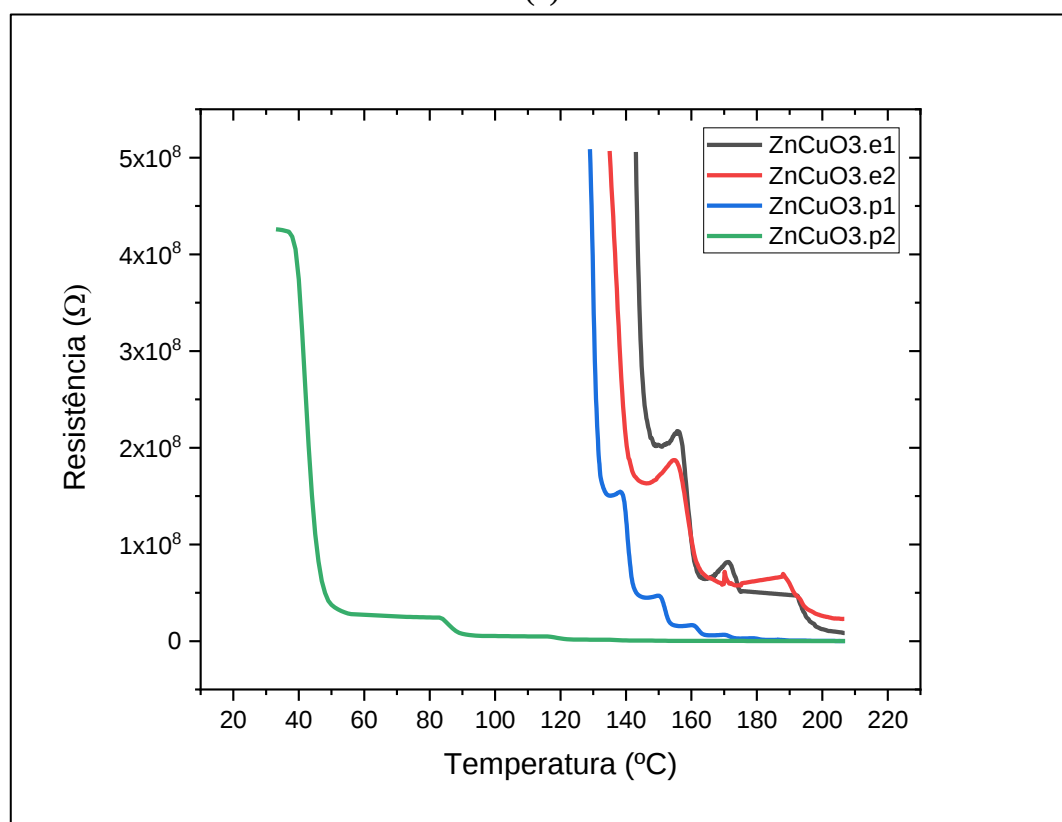
(a)



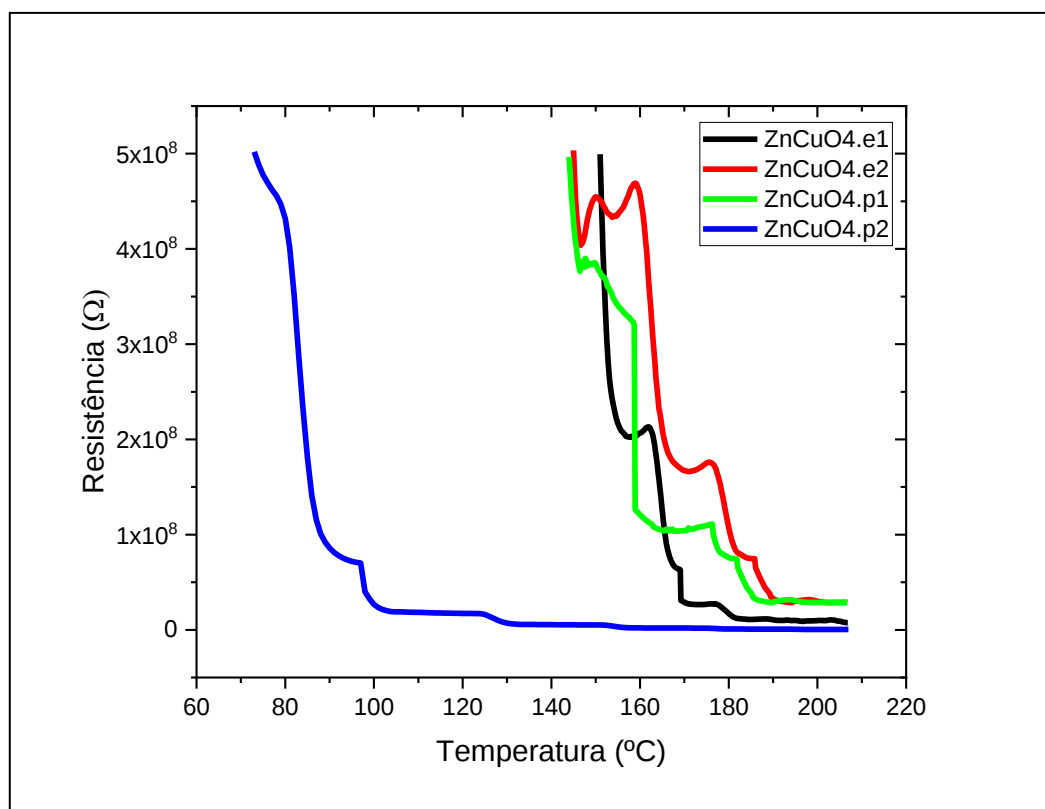
(b)



(c)



(d)



(e)