

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”
INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA
Programa de Pós-graduação em Ciências e Tecnologia de Materiais

RANILSON ANGELO DA SILVA

ESTUDO MORFOLÓGICO E DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM
NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA APLICAÇÕES EM SENSOR

Araraquara
2016

RANILSON ANGELO DA SILVA

ESTUDO MORFOLÓGICO E DE TRANSPORTE ELETRÔNICO EM
NANOESTRUTURAS DE ZnO PARA APLICAÇÕES EM SENSOR

Tese apresentada como requisito à obtenção do título de Doutor à Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais área de concentração Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi.

Araraquara

2016

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA TESE DE DOUTORADO DE RANILSON ANGELO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DA FACULDADE DE CIÊNCIAS.

Aos 29 dias do mês de junho do ano de 2016, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro Central - UNESP/Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI - Orientador(a) do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências e Tecnologia de Presidente Prudente, Prof. Dr. NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO do(a) Centro de Desenvolvimento Tecnológico / Universidade Federal de Pelotas, Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO SIQUEIRA JUNIOR do(a) Departamento de Física / Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Prof^a Dr^a REGINA CELIA GALVAO FREM do(a) Departamento de Química Geral e Inorgânica / Instituto de Química de Araraquara, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da TESE DE DOUTORADO de RANILSON ANGELO DA SILVA, intitulada **Estudo Morfológico e de Transporte Eletrônico em Nanoestruturas de ZnO para Aplicações em Sensor**. Após a exposição, o discente foi arguido oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: Aprovado _____. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI
Prof. Dr. SILVIO RAINHO TEIXEIRA
Prof. Dr. NEFTALÍ LENIN VILLARREAL CARREÑO
Prof. Dr. JOSÉ ROBERTO SIQUEIRA JUNIOR
Prof^a Dr^a REGINA CELIA GALVAO FREM

Silva, Ranilson Angelo.

Estudo morfológico e de transporte eletrônico em nanoestruturas de ZnO para aplicações em sensor /

Ranilson Angelo da Silva, 2016

96 f. : il.

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual Paulista.
Instituto de Química, Araraquara, 2016

1. Sensor de gás. 2. Fotodetector. 3. Óxido de zinco. I. Universidade Estadual Paulista. Instituto de Química. II. Título.

À minha família

Agradecimentos

À minha família, pelo incentivo, carinho e união em todos os momentos. Aos meus pais pelo apoio, paciência e esforços que mesmo com dificuldade, puderam proporcionar a meus irmãos e eu uma excelente educação. À minha mãe (*in memoriam*), que hoje em sua ausência, compreendemos o qual grande foi seu esforço para que desfrutássemos somente de coisa boas. Ao meu pai, pela total dedicação a família, sempre nos colocando em primeiro lugar. Aos meus irmãos, pela união, mesmo estando distantes. Agradeço à Mayara, por estar ao meu lado no desenvolvimento deste trabalho, sempre disposta a me ajudar direta e indiretamente, através de sua dedicação, compreensão, companheirismo, carinho e amor.

Ao Prof. Marcelo pela oportunidade de realizar este trabalho e por sua orientação.

Ao Prof. Silvio pela sua amizade e por me proporcionar os primeiros passos no meio científico.

Ao Prof. Mario Cilense pela sua amizade e disposição em ajudar a todos em qualquer momento.

A todos os amigos pelo o ótimo convívio no laboratório, tornando o ambiente de trabalho mais agradável e descontraído. Em especial ao Fernando Modesto, Eurípedes, Pedro, Wagner, Martin, Mateus, Dany, Diego ao Prof. Felipe La Porta, ao Prof. Anderson, pelas trocas de ideias e por partilharem das mesmas metas.

À CNPq e ao Posmat por todo o suporte financeiro concedido durante o período de doutoramento.

Aos Professores de minha banca, por dedicarem um pouco de seus tempos à leitura do trabalho.

*“Compreender é o começo da aprovação”
(Baruch Spinoza)*

Resumo

A eficiência dos materiais semicondutores óxidos metálicos utilizados em dispositivos sensores, depende fortemente de parâmetros morfológicos e estruturais. É de grande interesse que os materiais apresentem um elevado grau nos parâmetros de medidas que definem um bom sensor, como: sinal, sensibilidade, seletividade. Devido a isso, métodos de sínteses adequados têm grande influência no desempenho dos dispositivos, já que interferem diretamente na morfologia e estrutura dos materiais semicondutores. Através dessa perspectiva, nesse trabalho, morfologias do composto semicondutor óxido metálico ZnO foram superficialmente modificadas com o intuito de realizar melhorias para aplicações em sensores de gás e de radiação luminosa (fotocondução) na faixa do ultravioleta. Dois métodos de sínteses foram utilizados: i) evaporação térmica por redução carbotérmica e ii) hidrotermal assistido por micro-ondas, responsáveis por obter morfologias tipo tetrapés e estrelas multipontas, respectivamente. Processos de evaporação térmica por redução carbotérmica tem a grande vantagem de obter estruturas com morfologias unidimensionais, em contrapartida, o método hidrotermal assistido por micro-ondas pode sintetizar uma enorme gama de diferentes morfologias com a vantagem de ser um processo rápido e de baixos custos energéticos. Técnicas como microscopia eletrônica de varredura, microscopia eletrônica de transmissão, difração de raios-X, espectroscopia ultravioleta visível e infravermelho, foram utilizadas para caracterizar o material em seu aspecto morfológico e estrutural. Análises em gases como NO₂, CO e H₂, e da radiação eletromagnética na região ultravioleta, foram realizadas com a finalidade de se obter parâmetros relevantes como, sinal do sensor (para aplicação em sensor de gás) e responsividade (para aplicação em fotocondução), e verificar a performance do ZnO puro e decorado

nesses dois seguimentos de aplicação. Através dos resultados é possível observar que houve boa uniformidade das partículas metálicas aderidas à superfície do ZnO. Com relação as respostas do sensor de gás para os materiais puros e decorados houve um aumento do sinal para decoração com Ag na presença do gás H₂. Na presença do gás NO₂ o material puro obteve um maior sinal, para ambas morfologias. Já para o gás CO, somente é observado uma resposta do sensor para as estrelas multipontas decoradas com platina. A responsividade das amostras de tetrapés foram elevadas em comparação as amostras de estrelas multipontas com valor da ordem de 0,8 A/W. Os resultados obtidos são de fundamental importância para contribuição científica e levanta margem para um foco ainda mais profundo para o desenvolvimento de dispositivos sensores de alto desempenho.

Palavras-chave: Sensor de gás. Fotodetector. Óxido de zinco.

Abstract

Efficiency of the metal oxide semiconductor materials used in sensor devices, relies heavily on morphological and structural parameters. It is of great interest that the materials have a high degree in the measurement parameters that define a good sensor, such as signal sensitivity, selectivity. Methods suitable synthesis have great influence on the performance of the devices, since they directly affect the morphology and structure of the semiconductor materials. Therefore, in this work, morphologies of the compound semiconductor metal oxide ZnO were surface modified in order to make improvements for applications in gas sensors and light radiation (photoconduction) in the ultraviolet range. Two methods of synthesis were used: i) thermal evaporation by carbothermal reduction and ii) hydrothermal assisted by microwave, responsible for obtaining morphologies type tetrapods and stars multi-point, respectively. Thermal evaporation processes by reduction carbothermic, has the great advantage of obtaining structures with one-dimensional morphology, however, the hydrothermal method assisted by microwave can synthesize a wide range of different morphologies with the advantage of being a quick process and lower costs energy. Techniques such as scanning electron microscopy, transmission electron microscopy, X-ray diffraction, ultraviolet–visible spectroscopy and infrared, were used to characterize the material in its morphological and structural aspect. Analysis of gases such as NO₂, CO and H₂, and electromagnetic radiation in the ultraviolet region were performed in order to obtain relevant parameters as sensor signal (for use in gas sensor) and responsivity (for use in photoconduction) and check the performance of ZnO and decorated ZnO, in these two application segments. From the results it is observed that there was good uniformity of metal particles adhered to the surface of ZnO. In relation the responses of the gas sensor

for pure and decorated material, there was an increase signal for decoration with Ag in the presence of H₂ gas. In the presence of NO₂ gas, there was a higher signal to both morphologies of pure ZnO. For CO gas, a response to the multi-point stars decorated with platinum is observed. The responsivity of the tripods samples was high compared with multi-point stars, with value of the order of 0.8 A / W. The results are of fundamental importance for scientific contribution and raises margin for an even deeper focus to developing high-performance sensor devices.

Key words: Gas sensor. Photodetector. Zinc oxide.

Lista de Figuras

Figura 1 – Estrutura cristalina wurtzita do ZnO.....	21
Figura 2 – Representação de um material fotocondutor.....	34
Figura 3 – Processo de síntese por redução carbotérmica.	39
Figura 4 – Processo de síntese por hidrotermal assistido por micro-ondas.	40
Figura 5 – Eletrodo interdigital com aquecimento <i>self-heat</i>	46
Figura 6 – Gráfico de calibração, responsividade por comprimento de onda, para o fotodiodo utilizado.	48
Figura 7 – Estruturas tipo tetrapés de ZnO obtidas pelo processo de redução carbotérmica A), estrutura isolada B).....	50
Figura 8 – Estrelas multipontas obtidas pelo método HAM (A), estrela multipontas isolada (B), secção hexagonal de um bastão (C).....	51
Figura 9 – Estruturas tipo tetrapés decoradas com Ag (A), detalhe de uma estrutura isolada decorada com Ag (B), espectro de EDS (C).	53
Figura 10 – Tetrapés decorados com Pd (A) e (B), espectro de EDS dos tetrapés decorados com paládio (C).	54
Figura 11 – Tetrapés decorados com Pt (A), detalhe de um pé decorado (B), espectro de EDS.	55
Figura 12 – Estruturas de ZnO com morfologia tipo estrelas multipontas decoradas com Ag (A), estrutura isolada (B), espectro de EDS (C).	56
Figura 13 – Estrelas multipontas decoradas com platina.	57
Figura 14 – Imagens de FEG-MEV de estrelas multipontas decoradas com paládio.	58
Figura 15 – Difratoograma de raios X das estruturas de tetrapés.	60

Figura 16 – Difratoograma de raios X para as estrelas.	61
Figura 17 – Imagens de microscopia de transmissão e HRTEM dos tetrapés.	62
Figura 18 – Micrografia de transmissão e HRTEM da base de um bastão da estrela multipontas.	63
Figura 19 – Imagem de TEM para estruturas tetrapés decoradas com Ag, isolada (A) e imagem de HRTEM dos planos atômicos da prata (B).	64
Figura 20 – Imagens de TEM para tetrapés decorados com platina. (A) estrutura isolada, (B) superfície analisada e (C) imagem de HRTEM das partículas de Pt.	65
Figura 21 – Imagens de TEM para tetrapés decorados com paládio, (A) para um pé decorado e (B) HRTEM das partículas de paládio.	66
Figura 22 – Imagem de microscopia de transmissão e de HRTEM das estrelas decoradas com Ag.	66
Figura 23 – EDS das amostras de estrelas decoradas com Ag.	67
Figura 24 – Estrelas multipontas decoradas com platina, (A) imagem de baixo aumento, (B) detalhes dos bastões decorados e (C) imagem de HRTEM.	68
Figura 25 – Imagens de MET das amostras de estrelas multipontas decoradas com paládio, HRTEM de partícula de paládio.	69
Figura 26 – Espectros de FTIR do ZnO puro e do ZnO decorado com os elementos metálicos (Ag, Pt e Pd) para as diferentes morfologias sintetizadas: a) tetrapés e b) estrelas multipontas.	70
Figura 27 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de ZnO nas morfologias: a) tetrapés e b) estrelas multipontas.	72
Figura 28 – Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia para as amostras nas morfologias: a) tetrapés e b) estrelas multipontas.	73
Figura 29 – Resposta do sensor para o gás NO ₂ das amostra de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B), puras e decoradas.	76

Figura 30 – Sinal do sensor para o gás N ₂ O da amostra de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B) puras e decoradas.....	77
Figura 31 – Resposta do sensor para o gás H ₂ das amostras de tetrapés (A) e amostras de estrelas (B)	78
Figura 32 – Sinal do sensor para o H ₂ das amostra de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B).	80
Figura 33 – Resposta e sinal do sensor para o gás CO da amostra estrelas.....	81
Figura 34 – Fotocorrente por unidade de área, (A) das amostras de tetrapés e (B) estrelas multipontas.	83
Figura 35 – Diagrama esquemático da camada de depleção de ZnO, A), sem a adsorção de oxigênio, B) adsorção de oxigênio do ambiente e C) com a luz incidente.....	85
Figura 36 – Responsividade das amostras de ZnO puro e decorado, para morfologia tipo tetrapés (A) e estrelas multipontas (B).	86

Lista de Tabelas

Tabela 1 – Valores de E_{gap} e $\lambda_{\text{máx}}$ para o semicondutor.	74
Tabela 2 – Sinal do sensor do gás N02 para as duas morfologias.	77
Tabela 3 – Sinal do sensor das amostras tipo tetrapés e estrelas para o gás H2. ...	80

Sumário

1.	INTRODUÇÃO	18
1.1.	Óxido de Zinco	20
1.2.	Métodos de Sínteses	23
1.2.1.	Redução Carbotérmica	23
1.2.2.	Hidrotermal Assistido por Micro-ondas	26
1.2.3.	Processo Poliol	27
1.3.	Sensores	28
1.3.1.	Sensores de Gás	29
1.3.2.	Sensores de Luz	32
1.4.	Sensores de Materiais Decorados	35
2.	OBJETIVOS	37
3.	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	38
3.1.	Síntese das Estruturas de ZnO	38
3.1.1.	Redução Carbotérmica	38
3.1.2.	Hidrotermal Assistido por Micro-ondas	39
3.1.3.	Decoração das Estruturas	40
3.2.	Caracterização Morfológica e Estrutural	41
3.2.1.	Drifração de raios X	41
3.2.2.	Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)	41
3.2.3.	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	42
3.2.4.	Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta Visível (UV/VIS)	43
3.2.5.	Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR/ATR)	44
3.3.	Medidas das Propriedades do Sensor de Gás e Luz	45
3.3.1.	Desenvolvimento do Sistema de Medidas para sensor de Gás	45
3.3.2.	Sistema de medidas para Sensor de Luz	47
4.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	49

4.1. Caracterização Morfológica e Estrutural	49
4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras Puras.....	49
4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras de ZnO Decoradas	52
4.1.3. Difração de Raio-X das Amostras Puras	59
4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Puras	61
4.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Decoradas	63
4.1.6. Análise de FTIR/ATR	69
4.1.7. Análise de UV/VIS	71
4.2. Análise das Propriedades como Sensor de ZnO	74
4.2.1. Sensor de Gás.....	74
4.2.2. Sensor de Luz.....	82
5. CONCLUSÕES	87
REFERÊNCIAS	88

1. INTRODUÇÃO

A necessidade de um controle e monitoramento dos gases e da radiação ultravioleta no meio ambiente tem sido responsável pelo crescente aumento na investigação e desenvolvimento de dispositivos de alto desempenho de detecção.

Os gases e vapores produzidos, em muitas circunstâncias, têm efeitos nocivos sobre os trabalhadores a eles expostos, seja por inalação, absorção através da pele ou por ingestão. Muitas substâncias tóxicas são perigosas para a saúde em concentrações tão pequenas quanto 1 ppm (uma parte por milhão). Dado que 10000 ppm é equivalente ao volume de 1% de todo um determinado espaço, pode ser visto que uma concentração extremamente baixa de alguns gases tóxicos pode apresentar um perigo fatal.

Substâncias tóxicas gasosas são especialmente perigosas já que são muitas vezes invisíveis e/ou inodora. Seu comportamento físico nem sempre é previsível, além de padrões de temperatura ambiente, pressão e ventilação, influenciam significativamente o comportamento de vazamentos. Gases como dióxido de nitrogênio NO_2 são particularmente perigosos em concentrações acima de 10 ppm, embora danos graves a exposição só sejam susceptíveis em ambientes ocupacionais. Em exposição a concentrações de 10–20 ppm pode causar uma ligeira irritação do nariz e da garganta, 25–50 ppm pode causar edema pulmonar levando a bronquite ou pneumonia e os níveis acima de 100 ppm pode causar a morte por asfixia a partir de fluidos nos pulmões. Normalmente, possui um odor desagradável e uma coloração marrom-avermelhada em temperatura ambiente.

Definições para as concentrações máximas de exposição de gases tóxicos variam de acordo com o país. Os limites estipulam o máximo de exposição durante um dia normal de trabalho. O valor limite (VL), dentro do campo da segurança do trabalho, é a concentração máxima de uma substância química a que se pode estar um ser humano exposto sem que apareçam efeitos irreversíveis em sua saúde. Devem ser definidos para um determinado tempo de exposição, que, normalmente, referem-se a 8 horas de trabalho por dia, mas para alguns casos, são valores propostos para períodos de exposição curtos (valores máximos).

Outro gás de destaque é o hidrogênio com fórmula molecular H_2 . Em temperatura e pressão ambiente, é incolor, inodoro, insípido, não-tóxico, mas

extremamente inflamável. Em mistura com o ar, na proporção entre 4–75%, se torna explosivo, fator que o faz ser de grande interesse no uso como combustível para motores, além de não ser poluente, já que sua queima libera água. Entretanto, devido ter um alto grau de combustão, existe a necessidade de um controle, tanto para área industrial quanto para o meio ambiente. Sua temperatura de autoignição no ar é cerca de 500 °C.

Compostos gasosos podem ainda ser um meio de auxiliar os diagnósticos clínicos mediante a detecção através de suas concentrações na respiração e na transpiração dos enfermos.

A análise moderna da respiração apareceu no início de 1970, quando Pauling et al. demonstraram, através da cromatografia de partição gás-líquido (CPGL), que cerca de 250 compostos gasosos aparecem na respiração humana (PAULING et al., 1971). Nos dias atuais é sabido que alguns compostos gasosos já podem ser relacionados com patologias específicas, e são denominados de marcadores. Alguns estudos mostram que mais de 115 compostos estão relacionados a diversos tipos de câncer encontrados na literatura na última década (HAICK et al., 2014), bem como podem ser relacionados com marcadores da respiração de doenças cardiovasculares (CIKACH JR; DWEIK, 2012).

Já a radiação UV tem um impacto profundo, tanto positivo quanto negativo, sobre a sobrevivência e o desenvolvimento da humanidade. Em exposição moderada da pele, à luz natural ou UV artificial, facilita a síntese da vitamina D (HOLICK, M. F., 1994; HOLICK, MICHAEL F., 2009). Por outro lado, a radiação UV em excesso pode causar várias doenças, tais como a catarata e câncer de pele, e ainda acelerar o processo de envelhecimento (PAWLOWSKA; WYSOKINSKI; BLASIAK, 2016). A faixa de radiação UV liberada principalmente pelo sol e por fontes artificiais, como lâmpadas, é subdividida pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) (PROTECTION, 2004) em três tipos: UV-A (entre 400 e 320nm), UV-B (entre 320 e 280nm) e a UV-C (entre 280 e 100nm). A UV-A chega normalmente à superfície terrestre, não sendo absorvida eficientemente por nenhum dos constituintes atmosféricos. Em excesso, a radiação UV-A pode trazer complicações à saúde, porém esta não tende a aumentar sua intensidade com o passar dos anos, como a UV-B. A UV-B é fortemente absorvida pela camada de ozônio da atmosfera terrestre, causando uma variação muito forte na intensidade da

radiação medida na superfície entre os limites de 280 e 320nm. Já o UV-C é totalmente absorvido pela atmosfera terrestre.

A faixa de radiação ultravioleta digna de cuidados é a UV-B, que é afetada pela camada de ozônio. Entretanto, com a ausência ou diminuição da camada de ozônio complicações mais sérias podem ocorrer, provocando grandes mudanças na distribuição térmica e na circulação da atmosfera, havendo incidência direta da radiação ultravioleta, afetaria significativamente à vida terrestre. O limite de exposição da radiação UV para os seres humanos é da ordem de 3 mJ/ cm² em um segundo ou 3 mW/ cm².

Com a aplicação do efeito fotoelétrico e a teoria dos fótons, dispositivos fotodetectores de UV, baseados em semicondutores, vem sendo desenvolvidos com o intuito de transformar os sinais de radiação UV em sinais eletrônicos. Assim, a radiação UV pode ser facilmente medida e monitorada.

1.1. Óxido de Zinco

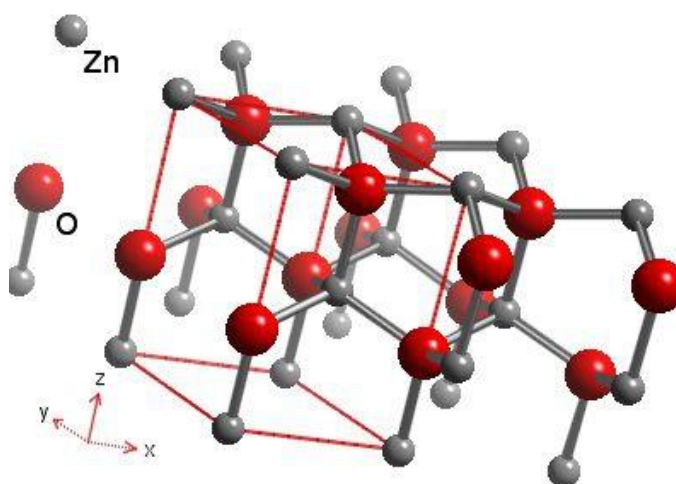
O óxido de zinco, cuja estrutura molecular é representada por ZnO, é um material semicondutor que se destaca pela sua versatilidade de aplicações científicas e conseqüentemente industriais. Apresenta-se como um pó branco, praticamente insolúvel em água e álcoois e, solúvel em grande parte dos ácidos e bases. Com isso, ZnO é anfótero, dissolvendo-se em ácidos para formar sais e em bases para formar zincatos, como $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$ e $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ (GREENWOOD, 1997).

Nas últimas décadas maior atenção tem se voltado para o ZnO, devido ao fato de possuir um *band gap* direto de ~ 3,44 eV a baixas temperaturas e de ~ 3,37 eV a temperatura ambiente (MANG; REIMANN; RÜBENACKE, 1995), admitindo diversas aplicações optoeletrônicas nas regiões do azul e ultravioleta do espectro eletromagnético, como LEDs (FENG et al., 2015; LIU, MENG et al., 2015), lasers diodo (QIAO et al., 2013; WANG, C. et al., 2015), fotodetectores (YANG et al., 2010). A elevada energia de ligação do éxciton para o ZnO (60meV), faz com que os processos de emissão excitônicas através da recombinação do éxciton, aconteçam mesmo em temperatura maiores que a ambiente (BAGNALL et al., 1997; REYNOLDS; LOOK; JOGAI, 1996). A grande energia de ligação do éxciton faz do

ZnO um material promissor para dispositivos ópticos que são baseados em efeitos excitônicos.

O ZnO pode cristalizar-se em três formas distintas: wurtzita (hexagonal), blenda de zinco (cúbico) e rocksalt (estrutura do cloreto de sódio; cúbico). A estrutura wurtzita é mais estável em condições ambiente e, portanto, mais comum. Nessa estrutura, o ZnO consiste em uma estrutura hexagonal na qual, em sua cela unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, coordenado com quatro outros átomos de oxigênio Figura 1. A baixa simetria da estrutura cristalina wurtzita combinada com um grande acoplamento eletromecânico do ZnO, dá origem a fortes propriedades piezoelétricas e piroelétricas (HSIAO et al., 2009; JUNG et al., 2015; PAN et al., 2014; WEI et al., 2006), tornando-se eficiente em aplicações como dispositivos sensores.

Figura 1 – Estrutura cristalina wurtzita do ZnO.



Fonte: Silva, 2010, p. 13 (SILVA, 2010).

O ZnO é espontaneamente um semiconductor do tipo-n, e o motivo para o qual ele tem essa característica ainda é muito discutido na literatura (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2005; KOHAN et al., 2000; VLASENKO; WATKINS, 2005). A vacância de oxigênio foi mais comumente citada na literatura como causa frequente da condutividade tipo-n (HARRISON, 1954; HUTSON, 1957), no entanto, recentes

pesquisas indicam que essa atribuição não está correta (ANDERSON; CHRIS, 2009). Embora a vacância de oxigênio tenha a menor energia de formação entre os defeitos que se comportam como doadores, cálculos do funcional da densidade indicam que a vacância é muito mais profunda do que um doador superficial e, por isso, não pode contribuir para a condutividade tipo-n do ZnO (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2006; JANOTTI, ANDERSON; VAN DE WALLE, CHRIS G, 2007). A causa estaria relacionada com a incorporação de impurezas não intencionais que agem como doadores rasos, tais como o hidrogênio que está presente em quase todos os ambientes de síntese e processamento (VAN DE WALLE, 2000), onde tem sido demonstrado que hidrogênio intersticial forma uma ligação forte com o oxigênio do ZnO e atua como um doador raso, contrariamente ao comportamento anfotérico do hidrogênio intersticial em semicondutores convencionais. Recentemente, estudos tem sugerido que o hidrogênio também pode substituir o oxigênio em ZnO e atuar como um doador raso (JANOTTI, ANDERSON; VAN DE WALLE, CHRIS G., 2007), no qual a substituição é mais estável do que o hidrogênio intersticial, explicando assim a estabilidade da condutividade do tipo n.

Muitos são os métodos de sínteses utilizados para o crescimento de diferentes morfologias do ZnO. As distintas técnicas de crescimento envolvem diferentes mecanismos de crescimento, onde se tem variação no tipo e concentração dos defeitos gerados, garantindo a diversidade das propriedades elétricas e ópticas do material. Métodos de evaporação térmica (TIAN, T. et al., 2015) e hidrotérmicos (DE MOURA et al., 2010; OCAKOGLU et al., 2015) são muito utilizados como vias de sínteses, processos os quais cobrem vasta gama das morfologias particulares do ZnO.

Maior atenção tem se voltado para materiais nanoestruturados, pelo fato de frequentemente possuírem propriedades únicas. Com a redução do tamanho, propriedades peculiares elétricas, mecânicas, químicas e ópticas são introduzidas, o qual se acredita, em grande parte, ser o resultado de efeitos de superfície e de confinamento quântico (ZHONG LIN, 2004). Os nanomateriais são geralmente classificados em três grupos: zero dimensional, unidimensional e bidimensional. Define-se nanoestruturas zero dimensional como sendo materiais que apresentam todas as suas dimensões em escala nanométrica (nanopartículas, nanoesferas, pontos quânticos); nanoestrutura unidimensional como aquelas que possuem duas de suas dimensões nanométricas (nanotubos, nanofios, nanobastões) e

nanoestruturas bidimensionais como as que possuem apenas uma dimensão nanométrica (filmes finos, nanoredes, poços quânticos). Nanoestruturas 1D são materiais úteis para investigar a dependência do transporte elétrica e térmico ou propriedades mecânicas em dimensionalidade de tamanho reduzido (ou confinamento quântico) (XIA et al., 2003). Entre as nanoestruturas unidimensionais (1D), nanofios de ZnO é um dos mais importantes nanomateriais para pesquisa em nanotecnologia nos dias de hoje (WANG, ZHONG LIN, 2009).

Em dispositivos sensores de gás, o ZnO tem se mostrado um material sensível a detecção de gás, devido sua condutividade elétrica que pode ser drasticamente afetada pela adsorção/ dessorção das moléculas do gás em sua superfície (KAEWRUKSA et al., 2013). Uma das características dos materiais nanométricos é a sua elevada relação área de superficial/ volume. Isto favorece a adsorção de gases sobre o material sensor e pode aumentar a sensibilidade do dispositivo, pois a interação entre os analitos e a superfície de detecção é maior. Muitos estudos têm-se voltado para a redução do tamanho dos óxidos metálicos na forma de nanopartículas e nanofios (AN et al., 2013; GU et al., 2013; VUONG; KIM; KIM, 2015).

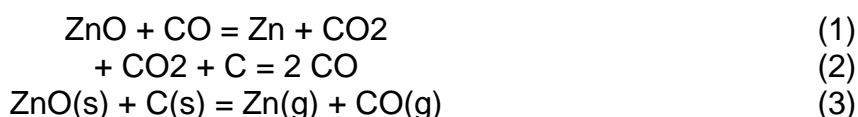
1.2. Métodos de Sínteses

1.2.1. Redução Carbotérmica

Nanoestruturas 1D com diferentes morfologias, como nanofios (XING et al., 2004), nanobastões (CHEN, Z.-G. et al., 2007), nanotubos (CHEN, Y.-J.; ZHU; XIAO, 2008), podem ser fabricadas pelo método de evaporação térmica dos materiais. O método experimental é relativamente simples, onde o gradiente de temperatura e as condições da atmosfera de síntese são dois parâmetros bastante relevantes para a formação de nanoestruturas. Os materiais típicos para esse tipo de síntese são óxidos metálicos, como ZnO, SnO₂, In₂O₃, entre outros (ZHANG, YINGJIU et al., 2002). A fabricação dessas nanoestruturas ocorre através da evaporação de pós dos óxidos metálicos comerciais a temperaturas elevadas, em vácuo ou atmosfera inerte (através de um fluxo de gás inerte). As nanoestruturas são tipicamente formadas nas regiões de baixa temperatura, onde o processo de nucleação e

crescimento de cristais ocorre. Quando as nanoestruturas são geradas diretamente a partir da fase vapor, esse processo é geralmente chamado de crescimento Vapor-Sólido (VS). Nesse caso, a morfologia unidimensional do produto final se deve à anisotropia da energia superficial dos sólidos, o que leva a uma minimização da área de certos planos cristalinos, para que haja uma redução da energia-livre do sistema (AGUIAR, 2004). Algumas vezes, para se obter a fase vapor dos materiais de origem, é necessária a utilização de vácuo. Isso ocorre porque alguns materiais não podem sublimar em atmosfera ambiente. Uma maneira eficaz de gerar o vapor dos óxidos metálicos em uma atmosfera ambiente é a de adicionar materiais para reagir com a matéria prima, esse processo é chamado de redução carbotérmica. Consiste em tratamento químico de redução de uma substância mineral (quimicamente um óxido) com o emprego do gás CO, que tem origem numa substância portadora do elemento carbono. Por exemplo, pó de ZnO não sublima em atmosfera normal a 1100°C. Ao adicionar um material rico em carbono (agente redutor) para reagir com a fonte ZnO, Zn ou fase vapor de Zn-subóxido, podem ser gerados em 1100°C.

Uma possível reação que descreve o processo pode ser escrita da seguinte forma:



Onde a primeira das reações (1) é denominada de redução indireta e a segunda (2) é a reação de Boudouard, que é a reação redox de uma mistura de equilíbrio químico de monóxido de carbono e dióxido de carbono a uma dada temperatura. A reação de redução direta (3) pode expressar o caso da redução dos óxidos muito estáveis, onde a concentração de CO na fase gasosa resultante é necessária e extremamente elevada (HECK, 2007).

Várias morfologias de nanoestruturas de ZnO podem crescer na zona de baixa temperatura com o método de redução carbotérmica. Neste caso, as condições de vácuo e o uso de catalisadores são desnecessários. Entretanto, estudos mostram que a temperatura é um fator importante para a formação de diferentes morfologias das nanoestruturas de ZnO (HOU et al., 2009; HSUEH; HSU, 2008; PARK, J.-H.; CHOI; PARK, 2005; WU et al., 2002).

Y.S. Lim et al. (LIM; PARK; HONG; et al., 2006; LIM; PARK; KIM; et al., 2006) desenvolveram um estudo sobre a formação de estruturas tipo nanopentes de ZnO, além de tetrapés e nanoflores e também fizeram um estudo a respeito do efeito da fonte de carbono no processo de síntese, ambos pelo método de redução carbotérmica, utilizando negro de fumo como agente redutor e, para efeito de comparação, foi utilizado grafite nas mesmas condições experimentais. Os resultados obtidos mostraram que a fonte de carbono com grande área de superfície fornece vapor de Zn de forma mais eficiente pela reação sólida de C e Zn.

M. Biswas et al. (BISWAS; MCGLYNN; HENRY, 2009) cresceram nanoestruturas de óxido de zinco em substrato de safira e silício utilizando o método de redução carbotérmica, onde acrescentaram ao ZnO comercial, diferentes fontes de carbono, especificamente grafite com uma área de superfície $10 \text{ m}^2/\text{g}$ e carvão ativado com área de superfície de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ e testou a rota mais eficiente para síntese, variando a temperatura e a pressão de vapor. A morfologia das nanoestruturas de ZnO obtidas utilizando carvão ativado foi diferente das utilizando grafite, onde em $\sim 950 \text{ }^\circ\text{C}$ foram obtidos nanobastões usando pó de grafite e nada se obteve utilizando carvão ativado. Somente em uma temperatura de $\sim 800 \text{ }^\circ\text{C}$, foi possível a obtenção de nanoestruturas de ZnO utilizando fonte de carvão ativado. Os autores atribuem isso ao fato de que o carvão ativado poder produzir uma pressão parcial de vapor de Zn suficientemente elevada em comparação ao pó de grafite que, por sua vez, gera uma pressão parcial baixa. Além disso, a área de superfície elevada do carvão ativado em relação à grafite pode também aumentar a taxa de reação. Isso faz com que o carvão ativado tenha diferenças significativas no processo de síntese, permitindo o crescimento de nanoestruturas em baixa temperatura. No entanto, para altas temperaturas, os autores acreditam que a alta taxa de evolução de vapores de zinco e de CO, criados no processo da redução carbotérmica usando o carvão, deslocam o oxigênio da região de crescimento no forno, inibindo assim o crescimento.

1.2.2. Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Os métodos hidrotérmicos vêm se destacando ao longo dos anos por propiciar a preparação de diversos óxidos metálicos com alta pureza, excelente rendimento e morfologia bem definida. Este é um processo que é baseado em temperaturas relativamente baixas e em pressões elevadas. É considerado um processo eficiente com relação a custos energéticos, por se tratar de um sistema isolado com poucas perdas de energia. No entanto, o método tem limitação devido à baixa cinética de cristalização responsável pela baixa temperatura envolvida no processo. Deste modo, combinando ondas eletromagnéticas na faixa de micro-ondas obtém-se o rápido aumento da temperatura e pressão do sistema, acelerando partículas sólidas, provocando colisões entre partículas e então a fusão no momento da colisão. Pela literatura atual (MINGOS; BAGHURST, 1991), sugere-se que as micro-ondas causam a fusão das partículas adjacentes não diretamente interagindo com os átomos e elétrons, já que para que ocorram orientação e polarização (dipolo) de elétrons e átomos é necessária uma maior energia, que não pode ser produzido por meio de frequências de micro-ondas, mas sim através do aumento da temperatura do meio, que também irão atuar no crescimento e cristalização dos diferentes tipos de morfologias (KHARISOV; KHARISSOVA; MÉNDEZ, 2012). Portanto, efeitos de micro-ondas não contribuem para a polarização das partículas do meio (AL-HARAHSEH; KINGMAN, 2004; MINGOS; BAGHURST, 1991). A fusão causa inicialmente a fixação de partículas primárias nas camadas exteriores das nanoestruturas, que são os produtos intermediários entre as nanopartículas (inicial) e nanoestruturas (final).

Condução iônica por micro-ondas é outro importante mecanismo de aquecimento. Quando um campo de micro-ondas é aplicado em uma solução contendo íons, eles movem-se devido à sua carga inerente. Como resultado, os íons colidem e as colisões causam a conversão da energia cinética em energia térmica. Como a concentração de íons aumenta em solução, mais colisões ocorrem, fazendo com que a solução aqueça mais rapidamente.

Pequenas partículas podem se agregar de forma orientada para produzir um grande monocristal; ou elas podem agregar de forma aleatória e reorientar, recristalizar; ou sofrem transformações de fase para produzir grandes monocristais.

Esse tipo de modo de crescimento pode levar à formação de partículas facetadas ou crescimento anisotrópico, se houver diferença suficiente na energia de superfície de diferentes faces cristalográficas. Portanto, acredita-se que a formação de nanoestruturas pelo método hidrotermal micro-ondas passa por três etapas em sequência, que são induzidas por micro-ondas: (1) a hidrólise (hidrolise alcalina), que leva à formação de nanopartículas primárias; (2) a fusão destas nanopartículas primárias acompanhando o crescimento para formar a estrutura; e (3) um maior crescimento e processo de cristalização, dando origem à formação do produto e morfologia característica final.

Stuerga e Guillard (STUERGA; GAILLARD, 1996a;1996b) fizeram uma análise das interações fundamentais entre as ondas e a matéria e as consequências do aquecimento por micro-ondas. Eles concluíram que, para as reações, a energia do fóton de micro-ondas não é suficiente para quebrar ligações químicas e que a intensidade do campo elétrico não pode induzir qualquer mudança no equilíbrio químico. Além disso, a intensidade do campo elétrico é muito baixa para induzir a organização. A absorção de energia eletromagnética induz movimentos caóticos de momentos dipolares, levando à conversão térmica da energia eletromagnética, e em fases condensadas, os estados rotacionais não existem. Portanto, os efeitos de aquecimento de micro-ondas deverão ser apenas os efeitos térmicos.

G. A. Tompsett, W. C. Conner et al. (TOMPSETT; CONNER; YNGVESSON, 2006) afirmam em seus estudos de síntese hidrotermal por micro-ondas de zeólitas, que a capacidade de uma solução de síntese interagir e absorver energia de micro-ondas é refletido em sua permissividade. Essa propriedade depende do pH da solução e controla a profundidade de penetração da energia dentro da mistura da síntese.

1.2.3. Processo Poliol

O processo poliol refere-se à preparação de partículas metálicas através da redução de compostos inorgânicos em meio a líquidos polióis. A reação geral ocorre através da dissolução do precursor sólido, redução em solução, nucleação homogênea e crescimento da fase metálica a partir da solução.

O grupo polioliol tem o etileno glicol (EG) como seu representante mais simples. Os polióis compreendem duas séries principais de moléculas: (1) dietileno glicol (DEG), trietileno glicol (TrEG), tetraetileno glicol (TEG), até o polietileno glicol (PEG), com o último contendo mais de 2000 grupos etileno e tendo um peso molecular acima de 100000 g/mol; (2) propanodiol (PDO), butanodiol (BD), pentanodiol (PD), e etc. O glicerol (GLY), pentaeritritol (PE), e hidratos de carbono pertencem aos polióis. A partir destes, EG, DEG, GLY, e BD são geralmente mais frequentemente aplicados para preparar nanopartículas (DONG; CHEN; FELDMANN, 2015).

Algumas propriedades favoráveis dos polióis são: propriedades redutoras que permitam a preparação direta de partículas de metais, propriedades para funcionalização de superfície e estabilização coloidal de nanopartículas, remoção simples dos polióis a partir da superfície das partículas subsequentes a síntese, ampla adaptabilidade dos polióis variando de baixo peso molecular (EG) até alto peso molecular (PEG), ponto de ebulição elevado (até 320 ° C) (CAI; WAN, 2007).

A característica mais importante dos polióis vem do fato de ser um solvente equivalente à água, mas de alto ponto de ebulição. Assim, os polióis mostram as solubilidades dos compostos semelhantes à água, o que permite a utilização de sais de metal simples e de baixo custo como materiais de partida (XIONG et al., 2006).

Muitos são os metais utilizados para síntese através do processo polioliol, em especial metais nobres (BONET et al., 1999; BONET; TEKAIA-ELHSISSEN; SARATHY, 2000), já que nanoestruturas metálicas têm sido de grande interesse por décadas devido seu uso em catálise, fotografia, fotônica, eletrônica, armazenamento de informação (EL-SAYED, 2001; KALHOR; MOHAJERANI; HASHEMI POUR, 2015).

1.3. Sensores

Em geral, um dispositivo sensor pode ser definido como aquele que detecta eventos ou mudanças no meio onde está inserido e conseqüentemente, responde ao estímulo fornecendo um sinal de saída correspondente. A resposta ao estímulo pode gerar diversos tipos de sinais de saídas, muitas vezes elétrica, isto é, converte a energia recebida do estímulo em sinal elétrico. Com isso, podem ser chamados de transdutores, já que convertem um tipo de energia em sinal elétrico.

Existe uma infinidade de tipos de sensores utilizados em equipamentos eletrônicos com a finalidade de informar um circuito eletrônico a respeito de um evento que ocorra externamente, sobre o qual ele deva atuar, ou a partir do qual ele deva comandar uma determinada ação. Equipamentos mais simples podem usar apenas um sensor, já uma máquina industrial ou um equipamento médico complexo podem empregar muitos sensores e de variados tipos.

Como o estímulo é uma forma de energia (físico/ química), os sensores podem ser classificados de acordo com o tipo de energia que detectam. Dentre os mais comuns se destacam: i) sensores mecânicos, usam recursos mecânicos como chaves de acionamento por movimento ou posição para gerar um sinal; ii) sensores térmicos, atuam em função da variação da temperatura do meio em que se encontram; iii) sensores de pressão, detectam a variação da pressão onde está inserido, podendo ser pressão relativa ou absoluta; iv) sensores fotoelétricos, convertem um sinal luminoso em um sinal elétrico; v) sensores de gases, tem sua resposta com a variação da concentração um gás específico. Os dois últimos têm grande importância, principalmente no monitoramento ambiental, pois podem responder a determinados comprimentos de onda do espectro da luz solar prejudicial ao ser humano, detectar níveis de toxicidade dos gases em determinados ambientes e podem detectar baixos níveis de solventes orgânicos voláteis, como acetona, que podem diagnosticar doenças, como diabetes (FUJII et al., 2014).

1.3.1. Sensores de Gás

Um sensor de gás pode ser definido como um dispositivo que informa sobre a composição da atmosfera do ambiente (respondendo a um estímulo). Após interação com espécies químicas por meio de adsorção, reação química, e transferência de carga, as propriedades físico-químicas sensíveis, como a sua massa, volume, temperatura, e a resistência elétrica, altera reversivelmente. Estas mudanças são convertidas em um sinal elétrico, como frequência, corrente, tensão ou impedância/condutância.

Sensores de gás à base de óxido metálico podem ser classificados em três tipos: eletroquímico, onde o potencial de resistência muda através de transferência

de carga (SEGURA et al., 2015), sensores químico-mecânico de massa sensível, onde ocorre variação da massa devido à adsorção do gás (DZUNG VIET et al., 2010), sensores térmicos, onde mudanças de temperatura ocorrem através de interações químicas (MANSOOR et al., 2015).

Os sensores eletroquímicos são o maior grupo de sensores químicos, e eles podem ser divididos, de acordo com o seu modo de medição, tensão, corrente, condutividade. Na maioria dos casos, a resistência do sensor (R) ou a condutância (G) são tipicamente escolhidas como uma resposta do sensor para semicondutores óxido metálico.

Sensores de gás à base de óxido semicondutor são classificados de acordo com o sentido da alteração da condutância, causado por adsorção/ dessorção do gás e reação entre o oxigênio da superfície, devido a uma exposição a gases redutores e oxidantes. No qual, gases redutores (CO, H₂) em semicondutores tipo-n a condutância aumenta, para tipo-p ocorre à diminuição da condutância. O inverso ocorre para gases oxidantes (NO₂, O₂), semicondutores tipo-n a condutância diminui e para tipo-p ela aumenta. Esses fenômenos estão relacionados com o tipo da condutividade de superfície dos óxidos, o que é determinado pela natureza dos portadores de carga dominantes na superfície, elétrons ou buracos.

Medidas que avaliam a qualidade de um sensor de gás de acordo com suas propriedades são: sinal do sensor de detecção (S), sensibilidade (m), tempo de resposta/ recuperação (t_{resp./ rec.}) e seletividade (m_{ij}). A concentração do gás (c) é geralmente especificada como sendo o estímulo do sensor. Essas medidas estão relacionadas com as seguintes equações:

- Sinal do sensor S: $S_{red} = \frac{R_0}{R} = \frac{G}{G_0} \geq 1$ e $S_{ox} = \frac{R}{R_0} = \frac{G_0}{G} \geq 1$ (1.3-1)

- Sensibilidade m: $m_{red}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c}$; $m_{red}(c) = \frac{\partial G}{\partial c}$ e $m_{ox}(c) = \frac{\partial R}{\partial c}$; $m_{ox}(c) = -\frac{\partial G}{\partial c}$ (1.3-2)

- Tempo de resposta t_{resp}: $t_{resp} = t_{90\%(R_{gás}-R_0)} - t_{R0}$ (1.3-3)

- Tempo de recuperação t_{rec}: $t_{rec} = t_{10\%(R_{gás}-R_0)} - t_{R0}$ (1.3-4)

- Seletividade m_{ij}: $m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{S_i}{S_j}$ e $m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{m_i}{m_j}$ (1.3-5)

O sinal do sensor S é usado para criar uma relação entre a resposta do sensor R (ou G) e a resposta zero R_0 (ou G_0) na ausência do estímulo (resistência do sensor em um gás de transporte). A resposta do sensor R, por outro lado, geralmente está relacionada à resistência em uma atmosfera composta por um gás de transporte e de uma concentração definida de gás de teste (ou analito). Para sensores de gás baseados em óxidos metálicos semicondutores tipo-n, são considerados dois casos: (1) gases redutores, que diminuem a resistência; (2) gases oxidantes, que levam a um aumento da resistência.

A sensibilidade m descreve a mudança na resposta do sensor (R ou G) devido a uma mudança específica no estímulo c (concentração de gases). Quanto maior o valor da sensibilidade do sensor, mais significativo é a mudança na resposta do sensor (R ou G), iniciado por uma pequena mudança na concentração de gases.

Os sensores de óxidos metálicos não são lineares. Consequentemente, a mudança na resposta do sensor devido a uma mudança definida na concentração do gás depende fortemente da concentração do gás em si. Duas medidas são normalmente utilizadas para medir a velocidade de resposta do sensor. O primeiro é chamado tempo de resposta $t_{resp.}$, que se refere ao tempo necessário para chegar a 90% de uma resposta estável do sensor (patamar), após um aumento gradual do estímulo (gás). Portanto, ele mede o tempo mínimo necessário para uma medida de estímulo. A segunda medida é o tempo de recuperação $t_{recup.}$ ou tempo de decaimento, refere-se ao tempo que o sensor necessita para a resposta do sensor retomar a zero (R_0) após a remoção do estímulo, ou seja, o tempo que o sensor precisa para recuperar o efeito do estímulo precedente. No caso de um sensor semicondutor óxido metálico, a velocidade da resposta do sensor de gás será determinada pela progressão da interação do gás, que ocorre na superfície do óxido. Assim, quando um estado de equilíbrio na superfície do semicondutor for alcançado, a resposta do sensor atinge o seu valor de equilíbrio. Com isso, a velocidade da resposta do sensor depende muito das reais condições que a medida será executada, tais como a temperatura de operação, a umidade relativa do ambiente, as concentrações do gás e o estado da mistura dos gases.

Os sensores de gás são normalmente sensíveis a mais de um estímulo e geralmente apresentam sensibilidades cruzadas. A seletividade é uma medida para avaliar a especificidade de um sensor, comparando os efeitos de diferentes gases em um sensor. Além da capacidade de perceber um estímulo de forma rápida e com

alta precisão, outras propriedades são exigidas para que se tenha um bom sensor de gás que são a estabilidade, ou seja, a confiabilidade de um sensor ao longo do tempo, e a reprodutibilidade dos sensores.

1.3.2. Sensores de Luz

Sensores de luz ou fotodetector (detector de fótons) têm seu funcionamento análogo a sensores de gás. No entanto, o responsável por seu estímulo é o fóton, conseqüentemente, converte a energia dos fótons em alguma forma mensurável, como por exemplo, um sinal elétrico.

Dois processos são fundamentais para a maioria dos dispositivos semicondutores na optoeletrônica: 1) A absorção de um fóton pode criar um par elétron-buraco, onde esses portadores de carga móvel resultante da absorção de um fóton, altera as propriedades elétricas do semicondutor. Esse processo é a base da operação da fotocondutividade dos fotocondutores; 2) A recombinação de um elétron e um buraco pode resultar na emissão de um fóton, esse processo é o princípio de operação de fontes de fótons em semicondutores. A recombinação espontânea do elétron-buraco dá origem a geração de fótons em um diodo emissor de luz (LED).

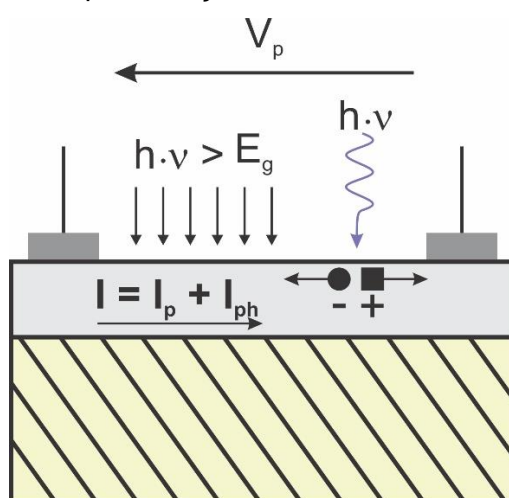
Fotodetectores são divididos em duas classes: detectores térmicos (convertem a energia dos fótons em calor) e fotoelétricos (alguns materiais absorvem fótons resultando em uma direta transição eletrônica a um nível de energia mais elevado, gerando portadores de carga móvel). A maioria dos detectores térmicos são ineficientes e relativamente lentos, devido ao tempo necessário para alterar a sua temperatura. Portanto, eles não são adequados para a maioria das aplicações em fotônica. Já os detectores fotoelétricos geram portadores de carga que sob efeito de um campo elétrico movem-se e produzem uma corrente elétrica.

Podem ocorrer processos externos e internos em detectores fotoelétricos. Nos processos externos envolve a emissão fotoelétrica, onde os elétrons fotoenergizados escapam do material tornando-se elétrons livres. Já processos internos estão relacionados com a fotocondutividade, no qual transportadores fotoenergizados permanecem no interior do material, geralmente um semicondutor, e aumentam a sua condutividade. A maioria dos fotodetectores modernos opera por processos

internos, originando a fotocondução, o qual é exibida por muitos materiais semicondutores.

A fotocondução em semicondutores tem como princípio geral a criação de pares elétron-buraco sob a incidência de luz. Quando um material semicondutor é iluminado por fótons de uma energia superior ou igual ao seu bandgap, os fótons absorvidos promovem elétrons da banda de valência em estados excitados para a banda de condução, onde eles se comportam como elétrons livres capazes de viajar longas distâncias através da estrutura do cristal sob a influência de um campo elétrico intrínseco ou aplicado externamente. Além disso, os buracos de carga positiva criados na banda de valência contribuem para a condução elétrica ao passar de um local para outro sob o efeito do campo elétrico. Desta forma, a criação dos pares elétron-buraco pela absorção de luz, dá origem a uma fotocorrente, que por definição é a fração de carga fotogerada pelos portadores de carga livres detectada nas extremidades do material por eletrodos, e cuja intensidade devido a um determinado comprimento de onda é uma função crescente da intensidade de luz incidente. Uma representação simples de um fotocondutor é mostrada na Figura 2, onde uma tensão fixa de magnitude V_P é aplicada entre dois contatos nas extremidades, de tal maneira que uma corrente de polarização I_P flui através da camada do semicondutor, seguindo a lei de Ohm. A superfície óptica ativa é formada a partir da região entre os dois eletrodos. Quando é iluminado, as alterações fotogeradas produzida sob o efeito do campo elétrico aplicado conduz a uma fotocorrente I_{PH} o qual é somado à corrente de polarização, de forma a aumentar a condutividade do dispositivo.

Figura 2 – Representação de um material fotocondutor.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os principais parâmetros que avaliam o desempenho de fotocondutores são: responsividade ou coeficiente de resposta (\mathfrak{R}), eficiência quântica externa (η), ganho (\mathfrak{G}), tempo de recuperação ou queda (τ_f), tempo de resposta ou subida (τ_r), ruído de energia equivalente (NEP), detectividade (\mathfrak{D}). Os parâmetros são relacionados com as seguintes equações:

- Responsividade (\mathfrak{R}): $\mathfrak{R} = \frac{I_{PH}}{P_{opt.}}$, (1.3-6)

onde $I_{PH} = I - I_p$, é a fotocorrente e $P_{opt.}$ fluxo radiante, potência radiante ou potência óptica;

- Eficiência quântica externa (η): $\eta = (1 - \mathcal{R})\xi[1 - \exp(-\alpha d)]$, (1.3-7)

onde \mathcal{R} é a reflectância da potência radiante na superfície, ξ é a fração do par elétron-buraco que contribui com sucesso para o detector da corrente, α é o coeficiente de absorção do material (cm^{-1}), e d é a profundidade do detector;

- Ganho (\mathfrak{G}): $\mathfrak{G} = q/Q$, (1.3-8)

onde q é a carga efetiva produzida por cada portador de carga e Q é a carga prevista de cada portador de carga.

A responsividade \mathfrak{R} refere-se a corrente eléctrica que circula no dispositivo para uma dada potência radiante incidente. A responsividade pode ser prejudicada se o

detector é exposto a um número excessivamente grande da potência radiante. Esta condição, que é chamado de saturação do detector, limita faixa dinâmica linear do detector, que é a faixa sobre a qual ele responde de forma linear com a potência radiante incidente.

A eficiência quântica (η) de um fotodetector é definida como a probabilidade de que um único fóton incidente no dispositivo gere um par elétron-buraco que contribuirá para a detecção da corrente. Quando muitos fótons são incidentes, como quase sempre é o caso, η é a razão entre o fluxo de pares de elétron-buraco gerados, que contribuem para a detecção da corrente, e o fluxo de fótons incidentes η . Nem todos os fótons incidentes produzirão pares elétron-buraco, porque nem todos os fótons incidentes são absorvidos. Alguns fótons simplesmente deixam de ser absorvido devido à natureza probabilística do processo de absorção. Outros podem ser refletidos na superfície do detector, reduzindo assim ainda mais a eficiência quântica. Além disso, alguns pares elétron-buraco produzidos perto da superfície do detector, recombina rapidamente devido à abundância de centros de recombinação e são incapazes de contribuir para o detector de corrente. Finalmente, se a luz não está devidamente focada na área ativa do detector, alguns fótons serão perdidos.

O ganho \mathcal{G} é o número de portadores de carga detectados em relação ao número de pares elétrons-buracos fotogerados. \mathcal{G} deve ser distinguida da η , que é a probabilidade de que um fóton incidente produza um par elétron-buraco detectável.

1.4. Sensores de Materiais Decorados

Um método que vem se destacando com o intuito de melhorar as propriedades de superfície como fotoluminescência (PARK, S. et al., 2014), emissão UV (HE, XIN et al., 2013), e em destaque, propriedades de sensor de gás (GUO et al., 2014) de nanoestruturas de ZnO., é a aplicação de aditivos em sua superfícies, onde, o tipo e a quantidade do material utilizado como aditivo afeta em sua aplicabilidade (KAWAMURA et al., 2001).

Em muitos casos são usados os metais Ag, Au, Pd, Pt, (ZHANG, YUAN; XIANG; XU, 2011) como elementos aditivos em sensor, no qual, podem levar o sensor a ter

uma melhora significativa em seu desempenho, resultando em tempos de respostas e recuperação mais rápidos, um aumento do sinal, reprodutibilidade mais estável.

Algumas técnicas se destacam no processo de adição dos elementos, dentre elas estão inclusas: processo fotoquímico (CHANG; HON; LEU, 2012; XIANG et al., 2010), deposição via *sputtering* (*RF magnetron sputtering system*) (HE, XUAN et al., 2014; RASHID; PHAN; CHUNG, 2013), deposição por laser pulsado (PLD) (HE, XIN et al., 2013), método hidrotérmico (SHI et al., 2011; TIAN, F.; LIU; GUO, 2014), rota via solução química (ASHOK; DURGA, 2011; DENG et al., 2013; JOSHI et al., 2009), método de auto-montagem (*self-assembly*). (ZHAO et al., 2014).

Em geral, a concentração dos elementos aditivos na superfície do sensor pode aumentar ou/e diminuir a energia de ativação dos reagentes nas reações de superfície. Eles podem fornecer sítios de adsorção e estados eletrônicos de superfície, o que poderia mediar processos de transferência eletrônica (ZHANG, Y. et al., 2010).

Dois modelos são comumente utilizados para explicar as mudanças provocadas pelos aditivos na superfície dos óxidos metálicos.

O primeiro modelo é conhecido como *spillover* ou efeito catalítico. No qual, o catalisador facilita a ativação das partículas do gás de análise, como exemplo, a dissociação de oxigênio ou de hidrogênio. Em seguida, os reagentes ativados atingem o semicondutor e a reação final ocorre. Devido ao *spillover*, as reações podem ser aceleradas resultando em menor tempo de resposta e maiores sensibilidade. Se um determinado catalisador facilita a ativação de apenas alguns gases, uma maior seletividade pode ser obtida.

O segundo modelo é o denominado controle de energia de Fermi. Neste caso, o contato eletrônico próximo do semicondutor com o catalisador predomina o sinal do sensor. Espécies de oxigênio na superfície capturam elétrons nas armadilhas catalisadoras, que são reabastecidos por elétrons do semicondutor. Como resultado, é criada uma camada de depleção no interior do semicondutor. Sob a influência do gás da atmosfera ambiente, as partículas do catalisador mudam seu estado de oxidação. A estequiometria do catalisador depende da composição da atmosfera de gás ambiente e o mesmo acontece com a sua posição de nível de Fermi. No equilíbrio, o nível de Fermi do catalisador e dos semicondutores estão na mesma altura. Uma vez que o gás reage com o catalisador através de óxido de metal, o catalisador escolhido pode alterar fortemente a seletividade do óxido puro.

2. OBJETIVOS

O trabalho tem como finalidade principal criar e desenvolver dispositivos sensores de detecção de gases e luz, a partir de nanoestruturas do semicondutor ZnO e suas possíveis modificações morfológicas e estruturais, que incluem a decoração das nanoestruturas com elementos metálicos e, avaliar os diferentes parâmetros designados a medir a qualidade de um sensor. Com isso, desenvolver o estudo focado na área de dispositivos sensor de alto desempenho.

Podendo dividir as etapas da pesquisa com os seguintes objetivos específicos:

1. Sintetizar nanoestruturas de ZnO pelo método de evaporação térmica por redução carbotérmica e hidrotermal assistido por micro-ondas;
2. Adicionar aditivos metálicos Ag, Pd e Pt as nanoestruturas de ZnO obtidas pelos métodos de síntese;
3. Realizar caracterização morfológica e estrutural das amostras;
4. Realizar e analisar medidas das respostas do material como sensor para diferentes gases como, NO₂, CO e H₂;
5. Realizar e analisar medidas de fotocondução do material para radiação luminosa com comprimento de onda da região ultravioleta;

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

3.1. Síntese das Estruturas de ZnO

3.1.1. Redução Carbotérmica

Para as sínteses por redução carbotérmica foi utilizado um forno tubo (EDG, modelo HT40; com temperatura máxima de 1300 °C) (Figura 3) e tubos de alumina de alta densidade. Para as sínteses, o óxido de zinco (99,9%, sigma-aldrich) foi primeiramente misturado por 12 horas (em moinho de bolas) com o agente redutor (1:1 em número de mols, utilizando negro de fumo) e a mistura final foi utilizada como material de partida. Um grama do material resultante da mistura foi colocado em uma barquinha de alumina que foi introduzida na região quente do tubo (previamente calibrado) com uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1100 °C, em que a temperatura, atmosfera e tempo de evaporação foram cuidadosamente controlados. As extremidades do tubo foram fechadas com tampas de alumínio e vedações com *o-rings* de *viton* para evitar a entrada de gás oxigênio dentro do tubo. Um fluxo dinâmico de gás inerte (nitrogênio) foi conectado ao tubo para transportar o vapor oriundo da sublimação do óxido para uma região mais fria do tubo e, desta forma, solidificar o vapor do óxido. Uma quantidade controlada de oxigênio foi inserida no tubo durante a síntese com uma proporção nitrogênio/ oxigênio (80:60), proporção de melhor eficiência, para que a fase desejada pudesse ser obtida. O controle da morfologia do material sintetizado foi feito através do controle empírico do nível de supersaturação do vapor dentro do tubo, sabendo que para obter materiais unidimensionais, baixos níveis de supersaturação são desejáveis. Os modelos de crescimento dos materiais foram investigados tomando como partida os modelos existentes para materiais sintetizados a partir da fase vapor.

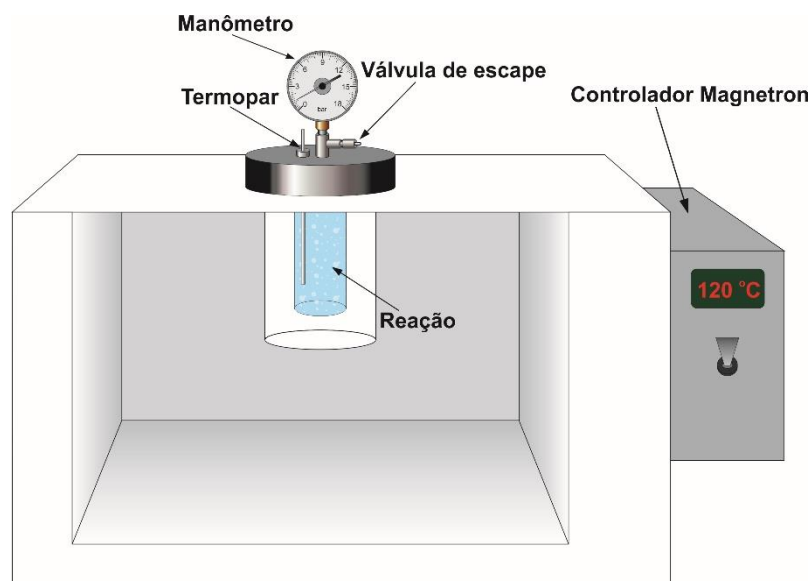
Figura 3 – Processo de síntese por redução carbotérmica.

Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.2. Hidrotermal Assistido por Micro-ondas

Para a síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, foi utilizado um micro-ondas convencional devidamente adaptado (Figura 4) e como precursores acetato de zinco (99,99% sigma-aldrich) e hidróxido de sódio em uma proporção 1:15 em mols. O acetato de zinco foi dissolvido em água deionizada com agitação constante e em seguida adicionado o hidróxido de sódio de modo a se obter uma solução límpida, então colocada e selada na célula reacional de Teflon®, que foi então selada. O processo de síntese foi realizado com uma taxa de aquecimento de 120 °C/min até 120 °C e foi mantido nessa temperatura por 20 minutos. O reator foi resfriado naturalmente até alcançar a temperatura ambiente e as partículas obtidas foram lavadas em água deionizada diversas vezes para atingir um pH neutro (pH 7).

Figura 4 – Processo de síntese por hidrotermal assistido por micro-ondas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

3.1.3. Decoração das Estruturas

As estruturas de ZnO foram decoradas utilizando três tipos de elementos metálicos: prata, paládio e platina.

Foi utilizado o método hidrotermal assistido por micro-ondas para decorar as estruturas obtidas através das duas rotas diferentes de síntese. O método adotado consiste em misturar os precursores dos elementos metálicos em meio a suspensão do ZnO, no qual foi utilizado álcool isoamílico para suspensão das estruturas obtidas pelo método HAM e água para o método de redução carbotérmica. Isso se deve a observação de que cada tipo de morfologia obtida nos processos de sínteses permanecia em melhor suspensão. Foi utilizado AgNO_3 (Sigma-Aldrich), PtCl_4 (Sigma-Aldrich) e Na_2PdCl_4 (Sigma-Aldrich) como precursores para a decoração.

Foi mantida a proporção de 1:50 em mol (2% em mol), ou seja, 1 mol do precursor do elemento de decoração para 50 mols de ZnO.

O processo de síntese utilizando álcool isoamílico foi realizado em temperatura de 150°C com taxa de aquecimento de 150°C/min, onde foi mantida por 20 minutos. Já para o processo de síntese utilizando água, foi realizado em temperatura de 120°C e taxa de aquecimento de 120°C/min, mantendo a temperatura de patamar por 20 minutos. Após o resfriamento natural da autoclave, as partículas obtidas foram

lavadas com água deionizada para remoção dos resíduos provenientes dos precursores.

3.2. Caracterização Morfológica e Estrutural

3.2.1. Difrração de raios X

As fases cristalinas foram analisadas pela técnica de difração de raios X, utilizando a radiação $K\alpha$ do cobre (DRX; Rigaku, modelo RINT 2000), que é uma técnica de identificação de fases cristalinas muito utilizada principalmente para a análise qualitativa. Através dessa técnica pode-se identificar possíveis crescimentos preferenciais para determinados planos atômicos, o que é de grande importância em materiais com estruturas nanométricas unidimensionais.

Para obtenção dos difratogramas de raios X, os materiais obtidos pelas diferentes rotas de síntese, foram colocados em porta-amostra de vidro próprio para a análise e introduzido ao equipamento de análise. A varredura foi realizada em um intervalo de ângulos de Bragg (2θ) de 20 a 80°, intervalo cujo a maioria dos picos de ZnO e dos elementos utilizados na síntese se encontram.

Para identificação das fases obtidas durante os processos de sínteses, os difratogramas foram comparados com padrões cristalográficos do banco de dados JCPDS-ICDD (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards – International Center for Diffraction Data*) pelo método computacional.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (FEG-MEV)

As características morfológicas dos materiais foram analisadas através de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons de emissão por campo (FEG-MEV; JEOL, 7500F) equipado com espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS). A técnica de MEV permite que as características morfológicas dos materiais sejam estudadas, como forma, homogeneidade superficial, existência de defeitos macroscópicos (por exemplo, trincas, furos, etc.). É uma técnica que se faz necessária para o estudo dos materiais sintetizados neste trabalho, já que a microscopia óptica não possui resolução suficiente para caracterizá-los, tendo em

vista que o material a ser analisado tem interação com a irradiação de um feixe de elétrons, com pequeno comprimento de de Broglie, ao lugar da radiação da luz como ocorre na microscopia óptica. Com isso, uma série radiações emitidas da amostra são convertidas em sinal, fornecendo informações características sobre a amostra (topografia da superfície, composição, cristalografia, etc.). Os sinais de maior interesse para a formação da imagem são os elétrons secundários, os quais possuem baixa energia (<50eV) e fornecem detalhes topográficos tridimensionais, e os elétrons retroespalhados, que são de alta energia e foram refletidos elasticamente pela amostra e podem fornecer informação de diferença de elementos químicos na constituição da superfície do material.

Foi utilizada a técnica de EDS afim de corroborar qualitativamente com a identificação da composição química das amostras, cujo é uma técnica utilizada para análise elementar baseada na interação de raios X com a amostra. Quando um feixe de elétrons de alta energia interage com a superfície da amostra, ocorre a emissão de elétrons e raios X. Quando um elétron de uma camada interior de um átomo é arrancado por um elétron de alta energia (do feixe incidente) deixando para trás um buraco, o átomo retorna a seu estado de energia inicial através da ocupação desse buraco com a movimentação de um dos elétrons de uma camada mais externa para a camada interior. Nesse processo há liberação de energia na forma de radiação eletromagnética. Essa emissão resulta no espectro característico de raios X e as energias dos raios X são características do elemento químico que as gerou.

Para obtenção das imagens de FEG-MEV, foram preparadas suspensões das amostras obtidas das sínteses em meio a álcool isopropílico e colocadas em banho ultrassônico por alguns minutos, para desaglomerar as partículas, em seguida foram gotejadas, através de micropipeta, pequena quantidade em substratos de silício que por sua vez é embutido em porta-amostra par introdução ao microscópio.

3.2.3. Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As estruturas foram também observadas e indexadas em um MET de marca Philips, modelo CM200 equipado com EDS, técnica na qual um feixe de elétrons é transmitido através de uma amostra ultrafina (<100nm), interagindo diretamente com ela enquanto a atravessa. Uma imagem é formada a partir da interação dos elétrons

transmitidos através da amostra, a imagem pode ser então ampliada e focada em um dispositivo formador de imagem, tal como uma tela fluorescente de sulfeto de zinco (ZnS), em uma camada de película fotográfica, ou detectada por um sensor como uma câmara CCD.

Através da técnica de MET juntamente com as técnicas de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), difração de elétrons por área selecionada (SAD) e EDS é possível fazer uma caracterização morfológica e estrutural das amostras. Com a técnica de HRTEM, permite-se a obtenção de imagens em escala atômica da amostra, podendo detalhar sua estrutura atômica, como planos atômicos, defeitos cristalográficos, por exemplo, discordância em linha, contornos de grão, empilhamento etc. Já a técnica de SAD, possibilita identificar o padrão de difração da área exposta selecionada o que auxilia no conhecimento estrutural do material, bem como orientação de crescimento, essencial em materiais nanoestruturados unidimensionais.

Para obtenção das imagens de MET, pequena quantidade do material obtido da síntese é colocado em suspensão em meio a álcool isopropílico e disperso em banho ultrassônico, grades especiais de cobre recobertas com filme ultrafino de carbono são então mergulhas por alguns segundos na suspensão, em seguida as grades são inseridas em porta-amostra e introduzidas ao microscópio.

3.2.4. Espectroscopia de Absorção na região Ultravioleta Visível (UV/VIS)

Os espectros de absorção UV/VIS das amostras de ZnO foram coletados em temperatura ambiente em um equipamento espectrofotômetro de absorção na região do UV/Vis/NIR (Perkin Elmer, modelo Lambda 1050) equipado com esfera integradora de 150mm de diâmetro com detectores InGaAs (NIR) e PMT (UV/VIS), operando na faixa espectral de 250 a 2500nm em modo de reflectância difusa e transmitância. A região analisada foi de 200 a 800 nm com um passo de 2 nm e com uma troca de lâmpada (Visível – Ultra-Violeta) em 350 nm. As amostras foram compactadas em porta-amostra com janela de quartzo, não houve necessidade de adição de aglutinantes.

O *band gap* de cada amostra pôde ser determinado através do método de Tauc (TAUC, 1968), o qual relaciona o coeficiente de absorbância (α) e a energia do *band gap* (E_g) (equação 3.2-1):

$$(\alpha h\nu)^{1/n} \propto (h\nu - E_g) \quad (3.2-1)$$

Onde $h\nu$ é a energia do fóton, o valor do expoente n representa a natureza de transição da amostra, para transição direta $n = 1/2$, indireta $n = 2$, direta proibida $n = 2/3$, indireta proibida $n = 3$. Para o caso do semicondutor ZnO, a natureza de transição é direta e é utilizado $n = 1/2$.

Os dados obtidos do espectro UV-VIS (comprimentos de onda (λ)) devem ser convertidos em energia conforme a equação (3.2-2):

$$E = h\nu = h \frac{c}{\lambda} \quad (3.2-2)$$

O valor da energia do gap (E_g) é determinado pela extrapolação de uma tangente no ponto de inflexão da curva de absorção até a abscissa energia. De acordo com o método de Tauc, a curva de absorção é característica de um material semicondutor.

3.2.5. Espectroscopia vibracional na região do Infravermelho (FTIR/ATR)

A espectroscopia vibracional no infravermelho foi utilizada para ajudar na elucidação das características estruturais. As mudanças estruturais na formação do óxido de zinco para as amostras das duas morfologias sintetizadas foram estudadas por espectroscopia de absorção medida na região do infravermelho (FTIR/ATR) através das mudanças rotacionais e vibracionais das moléculas.

Os espectros de FTIR foram obtidos no espectrômetro VERTEX 70 (Bruker) equipado com um acessório de ATR (reflectância total atenuada). Foi utilizada resolução de 4 cm^{-1} , 64 varreduras e faixa de absorção de 4000-400 cm^{-1} .

As amostras obtidas das sínteses foram diretamente posicionadas na região de incidência do laser infravermelho no modulo ATR.

3.3. Medidas das Propriedades do Sensor de Gás e Luz

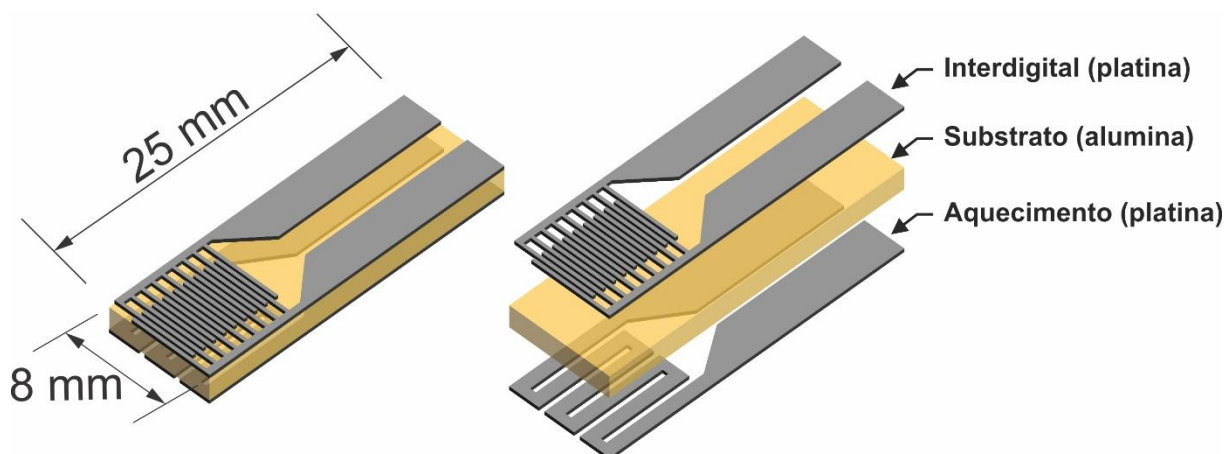
3.3.1. Desenvolvimento do Sistema de Medidas para sensor de Gás

Uma câmara hermeticamente fechada com saída e entrada para gases, foi construída para a realização das medidas de sensor de gás das amostras sintetizadas. Ela possui quatro canais de medidas individuais, possibilitando a realização e aquisição das medidas de quatro amostras simultâneas com o mesmo gás de análise. Cada canal de medida também possui aquecimento individual através do sistema *self-heating*, permitindo controlar a temperatura para cada amostra durante a medida.

Foi criado um eletrodo interdigital, juntamente com o sistema de aquecimento *self-heating*, através da deposição por pulverização catódica (*sputtering*) da platina em substratos de alumina de alta densidade (Figura 5). A técnica consiste da ejeção de partículas a partir de um material alvo (ex. platina, ouro) através do seu bombardeamento por partículas altamente energéticas. As espécies mais utilizadas no processo são átomos inertes, pesados e ionizáveis. Inertes de modo a reduzir a possibilidade de reação com íons do plasma e pesados de modo a possuírem um maior momento linear no impacto com o alvo. Por estas razões o argônio é um dos gases mais utilizados, onde, para ionizar os átomos efetua-se uma descarga eléctrica, a baixa pressão, entre o cátodo e o ânodo na câmara de deposição.

Mascaras foram utilizadas para delimitar as áreas de deposição da platina no substrato de alumina. O processo de deposição ocorreu com a utilização do sistema de pulverização catódica DC (corrente contínua) (Denton Vacuum, modelo DV502A DC magnetron Sputter coater) com alvo de platina, no qual, foi utilizada uma potência de 60 watts e fluxo constante de gás argônio de 13 cm³/min ajustado por um controlador de fluxo (MKS Instruments, modelo GV50A) . O tempo de deposição para a superfície do eletrodo interdigital foi de 30 minutos e para a superfície responsável pelo aquecimento (*self-heat*) foi de 25 minutos.

Figura 5 – Eletrodo interdigital com aquecimento *self-heat*.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para análise do desempenho como sensor, dos materiais obtidos nos processos de síntese, foram criadas suspensões em isopropílico para cada amostra e depositados nos eletrodos interdigitais, constituídos de substratos de alumina com trilhas de platina, pelo processo de pipetagem. Os dados elétricos (resistência) das amostras foram coletados pelo método de duas pontas por meio de uma unidade de aquisição (DAQ), comutação e registro de dados LXI (Agilent, modelo 34972A) integrada ao módulo (34908A) de comutação multiplexador de 40 canais. Para o controle da temperatura com sistema de aquecimento *self-heating*, foi utilizada uma fonte de tensão DC (Minipa – DC Power Supply, modelo MPL-1303) ligada a um circuito divisor de corrente, que através do efeito Joule há o aquecimento da trilha de platina (*self-heating*), potenciômetros ligados a cada canal é responsável pelo controle da temperatura.

As respostas do sensor de gás para ZnO puro e decorado, foram analisadas inicialmente utilizando os gases H₂ (gás redutor), CO (gás redutor), CH₄ (gás redutor) e NO₂ (gás oxidante), gases com concentrações pré-determinadas com relação a ar sintético (em ppm, partes por milhão). Ar sintético foi utilizado como gás de purga e para diluição dos gases de análise. Ciclos definidos e alternados entre ar sintético e ar sintético + gás de análise, foram mantidos constantes para todas as medidas, onde foi definido 10 minutos de exposição com diluição do gás de análise em ar sintético e 20 minutos de exposição somente ao ar sintético.

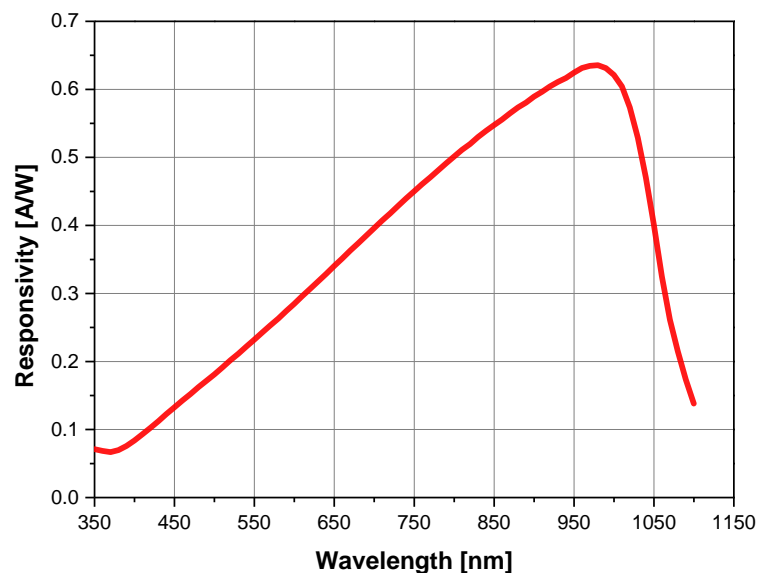
Foi utilizado uma temperatura de trabalho de 300 °C, temperatura a qual mostrou-se melhor eficiência para o ZnO. Um fluxo constante de 100 cm³/min foi mantido durante toda medida, onde variou somente a concentração dos gases de análise para 5, 10, 50 e 100 ppm para os gases CO e NO₂ e, para os gases H₂ e CH₄ foi utilizada concentração em porcentagem de volume em ar sintético de 0,3, 0,9, 1,5 e 3 %. Antes da inserção de cada gás de análise, um tempo de 12 horas, em temperatura de trabalho e com passagem somente de ar sintético na câmara, foi estabelecido. Isso é necessário principalmente para que se limpe a amostra de resquícios de gases adsorvidos do ambiente.

3.3.2. Sistema de medidas para Sensor de Luz

As medidas de fotocondução foram realizadas em atmosfera e temperatura ambiente e foi utilizada uma gaiola de Faraday como câmara escura. Um sistema composto por um posicionador linear preso a um porta-amostra em uma das extremidades e um LED fixo na outra extremidade foi montado para a realização do experimento. Assim, a distância entre a amostra e a fonte de luz pôde ser variada através do posicionador linear. Foi utilizado um LED com faixa de comprimento de onda de 360 nm, com potência radiante típica de 150 mW.

Inicialmente foi necessário a aquisição da potência radiante por unidade de área do LED. Para isso, foi utilizado um fotodiodo de silício (ThorLabs, modelo FDS100-CAL) calibrado em termos da responsividade pelo comprimento de onda (Figura 6). Portanto, com a utilização da equação (1.3-6) e a medida da fotocorrente coletada pelo picoamperímetro (Keithley, modelo 6487) gerada pelo fotodiodo, é possível determinar a potência radiante para uma determinada distância da fonte de Luz. A distância das amostras e da fonte de luz no experimento foi padronizada em 25 mm.

Figura 6 – Gráfico de calibração, responsividade por comprimento de onda, para o fotodiodo utilizado.



Fonte: ThorLabs Inc.

Para as medidas das amostras de ZnO pura e decoradas, ciclos foram realizados mantendo o padrão de 20 minutos com o LED acionado e 30 minutos com o LED desligado. As medidas foram coletadas com o auxílio do picoamperímetro/fonte de tensão (Keithley, modelo 6487). Para a alimentação do LED, foi utilizada uma fonte de tensão (Keithley, modelo series 2400).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

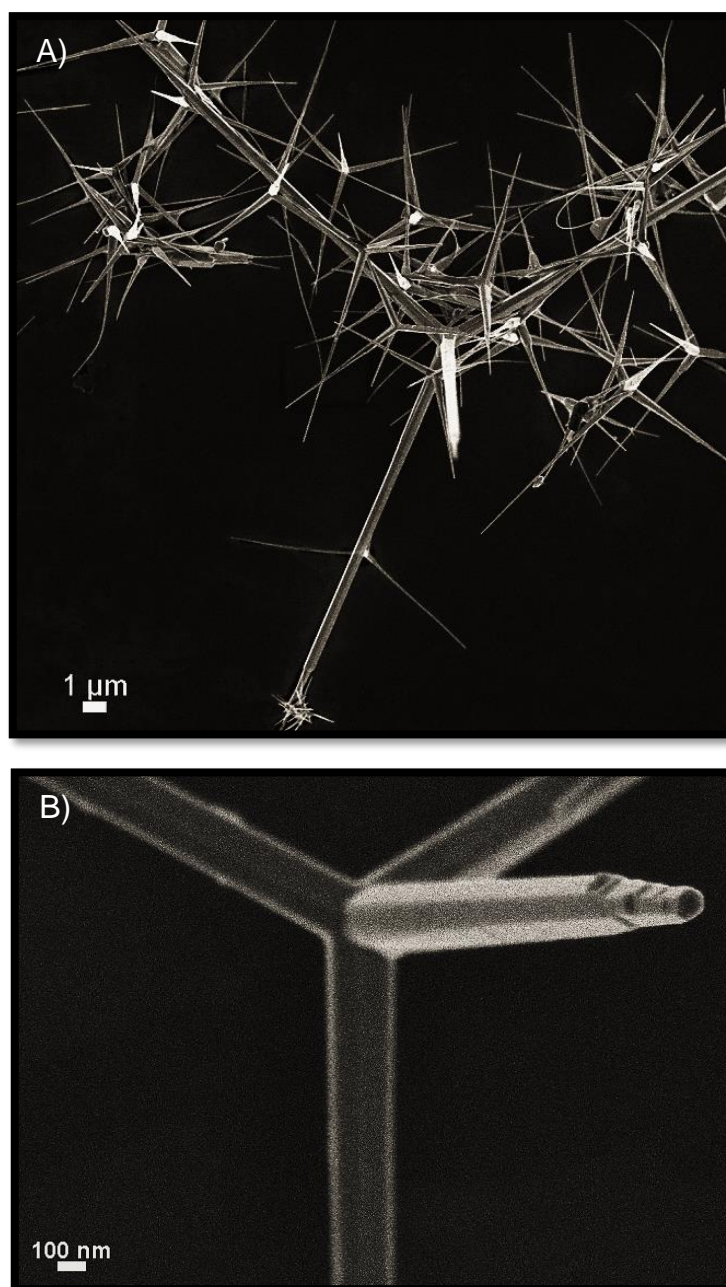
4.1. Caracterização Morfológica e Estrutural

4.1.1. Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras Puras

Foram obtidas estruturas com morfologia tipo tetrapés de ZnO, muito comum do ZnO, com alto rendimento e boa homogeneidade através do método de redução carbotérmica (Figura 7A). As imagens mostram uma morfologia de tetrapés bem homogênea, na qual em suas extremidades crescem longos fios/ bastões de secção transversal circular/ hexagonal. Os diâmetros de secção transversal dos pés das estruturas não foram uniformes variando entre 100 nm a maiores que 1 μm . Na Figura 7B é observado em detalhe uma das extremidades da estrutura tetrapé, onde é possível notar uma espécie de degraus da ponta até a região hexagonal, o que sugere um crescimento em camadas.

Durante o crescimento dos tetrapés de ZnO pelo método de evaporação carbotérmica, não foi necessário qualquer tipo de catalisador metálico para induzir o crescimento e o mecanismo de crescimento é baseado no modelo vapor-sólido (VS). Pelos baixos níveis de supersaturação associada a este processo é comum que no caso dos óxidos sintetizados pelo modelo VS tenham morfologia unidimensional. Para o caso particular de ZnO, estudos (LIU, D. H. et al., 2005; PARK, N.-K. et al., 2006) demonstraram que a baixa taxa de oxidação de vapor de Zn na superfície de partículas de Zn é eficiente para o desenvolvimento de estruturas de ZnO unidimensionais. A estrutura cristalina wurtzita hexagonal do ZnO é composta por íons O^{2-} e íons Zn^{2+} dispostas de uma maneira tetraédrica e empilhados alternadamente ao longo da direção do eixo c.

Figura 7 – Estruturas tipo tetrapés de ZnO obtidas pelo processo de redução carbotérmica A), estrutura isolada B).

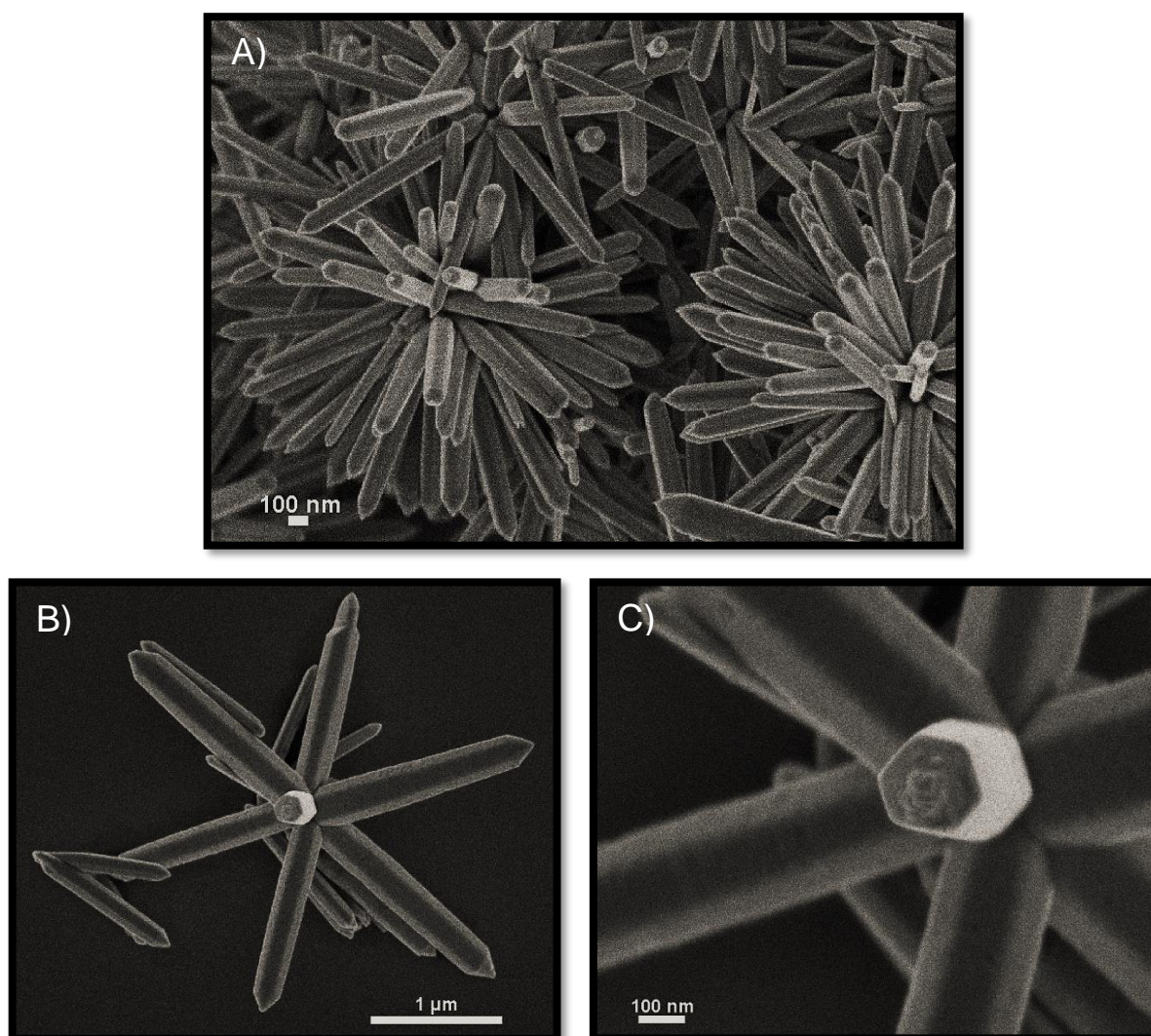


Fonte: Elaborado pelo autor.

Imagens de FEG-MEV das amostras de ZnO obtidas pelo método HAM são mostradas na Figura 8. É observado na Figura 8A um crescimento homogêneo e uniforme das estruturas com uma morfologia de estrela multipontas, onde bastões, com secção transversal hexagonal e pontas facetadas em forma de espadas são unidos por um ponto em comum, formando uma estrutura tridimensional na forma de estrela multipontas com diâmetro total aproximado de 3 µm. É observado variação do diâmetro de secção dos bastões medindo entre 100 a 200 nm. Na Figura 8B é

possível observar uma estrutura com morfologia de estrela multipontas isolada, cujo os bastões que a compõem não apresentam quaisquer defeitos aparentes em suas superfícies. A Figura 8C mostra em detalhe a secção hexagonal de um bastão que compõe a estrela.

Figura 8 – Estrelas multipontas obtidas pelo método HAM (A), estrela multipontas isolada (B), secção hexagonal de um bastão (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

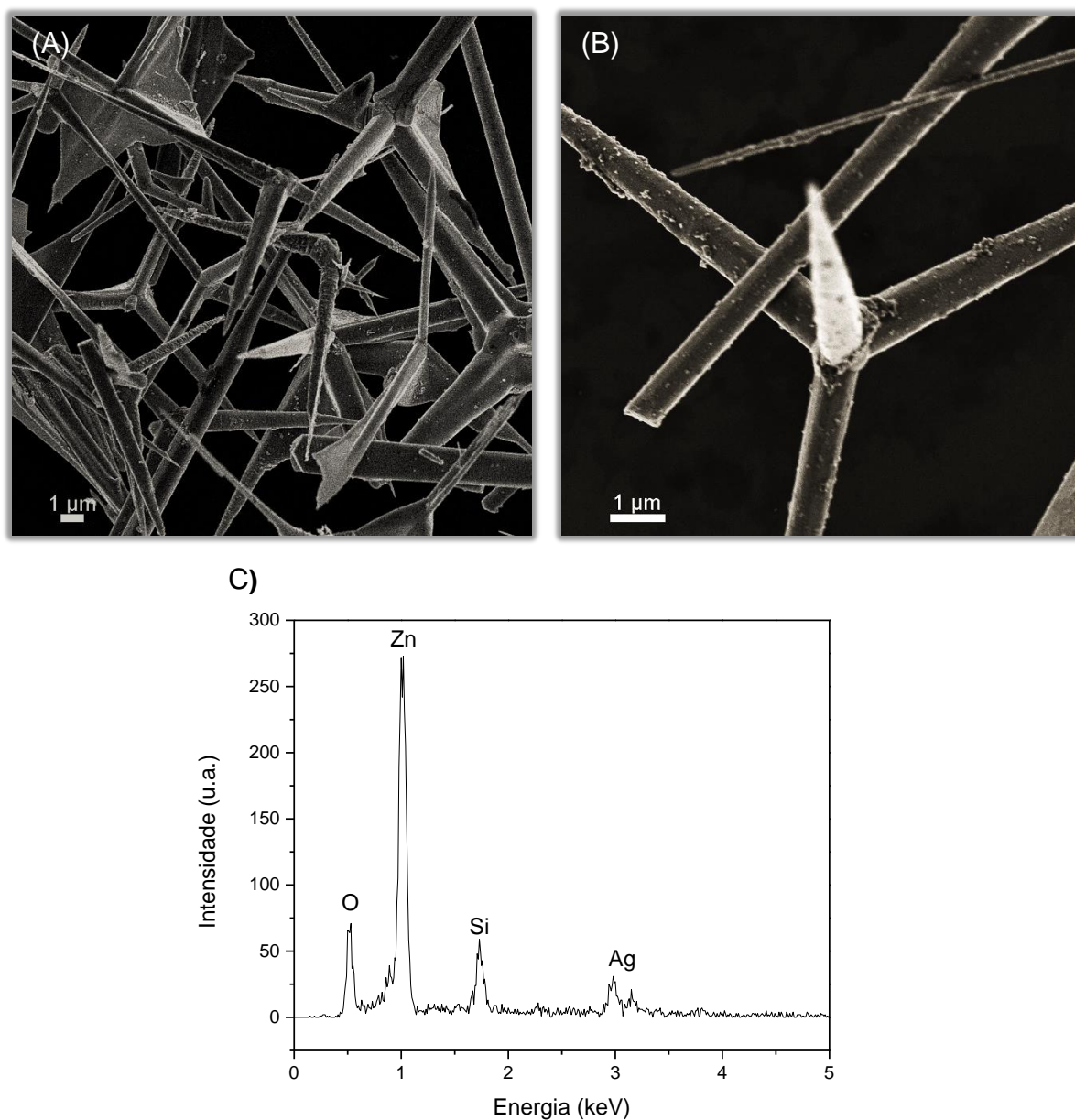
Huang et al. (HUANG et al., 2008) propuseram um modelo para descrever o crescimento da morfologia tipo estrelas multipontas. Em primeiro lugar, os núcleos são gerados pela radiação de micro-ondas induzida (pontos quentes) e, em seguida, progredem para a formação de nanopartículas de ZnO primárias. Com o andamento

da reação, ocorre o crescimento de bastões com secção transversal hexagonal. De modo a formar a morfologia estrela, bastões tendem a crescer a partir de um núcleo comum. Huang et al. sugere que este processo pode estar relacionado com um mecanismo de coalescência orientada (PENN; BANFIELD, 1998), no qual as partículas maiores são cultivadas a partir de nanopartículas primárias através de um processo de união orientada, em que nanopartículas adjacente são auto-organizadas pela partilha de uma orientação cristalográfica comum. Este modelo de crescimento pode levar à formação de partículas facetadas ou crescimento anisotrópico se existe diferença suficiente nas energias de superfície das diferentes faces cristalográficas. Portanto, acredita-se que a formação dos complexos de ZnO nanoestruturas passa por três passos em sequência: (1) hidrólise induzida por micro-ondas, que leva à formação de nanopartículas primárias de ZnO, (2) fusão das nanopartículas primárias acompanhando um crescimento orientado para formar estruturas de bastões; e (3) um processo de crescimento e cristalização, dando origem à formação da morfologia definitiva (estrelas multipontas).

4.1.2. Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras de ZnO Decoradas

A Figura 9A ilustra uma imagem de FEG-SEM das estruturas tipo tetrapés de ZnO decoradas com prata. Foi utilizado o método HAM para a decoração utilizando água como dispersante das estruturas de ZnO. É observada uma boa distribuição da prata na amostra e também uma homogeneidade das partículas de Ag ao longo dos pés das estruturas. Através da Figura 9B é ilustrado uma estrutura tipo tetrapé isolada, onde observa-se boa dispersão das nanopartículas de Ag por toda superfície da estrutura, ressaltando pequenos pontos de aglomeração. O gráfico da Figura 9C apresenta um espectro de EDS confirmando a presença do elemento prata em meio ao ZnO que por sua vez é representado pelos picos dos elementos zinco e oxigênio. A presença do pico do elemento silício é resultante da utilização do substrato de silício para a análise por microscopia.

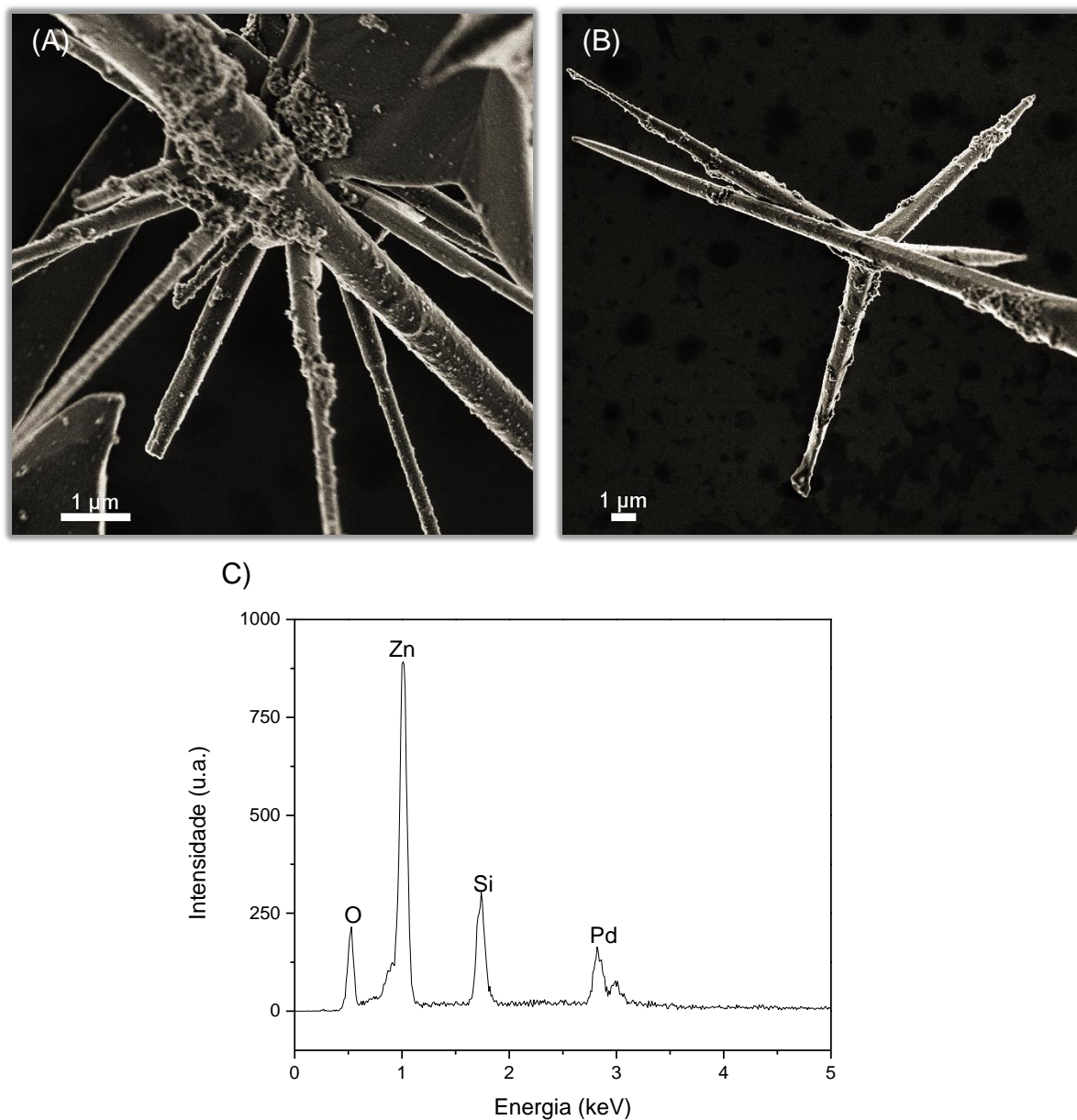
Figura 9 – Estruturas tipo tetrapés decoradas com Ag (A), detalhe de uma estrutura isolada decorada com Ag (B), espectro de EDS (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Nas Figura 10A e Figura 10B são mostradas estruturas de tetrapés decoradas com nanopartículas de Pd. O método HAM foi utilizado para a decoração, onde foi utilizado água como dispersante dos tetrapés. De forma geral, a decoração foi bem-sucedida, mas destaca-se a presença de muitos aglomerados e do baixo grau de homogeneidade das partículas de Pd pelos tetrapés. O espectro de EDS confirma a presença de paládio na estrutura (Figura 10C).

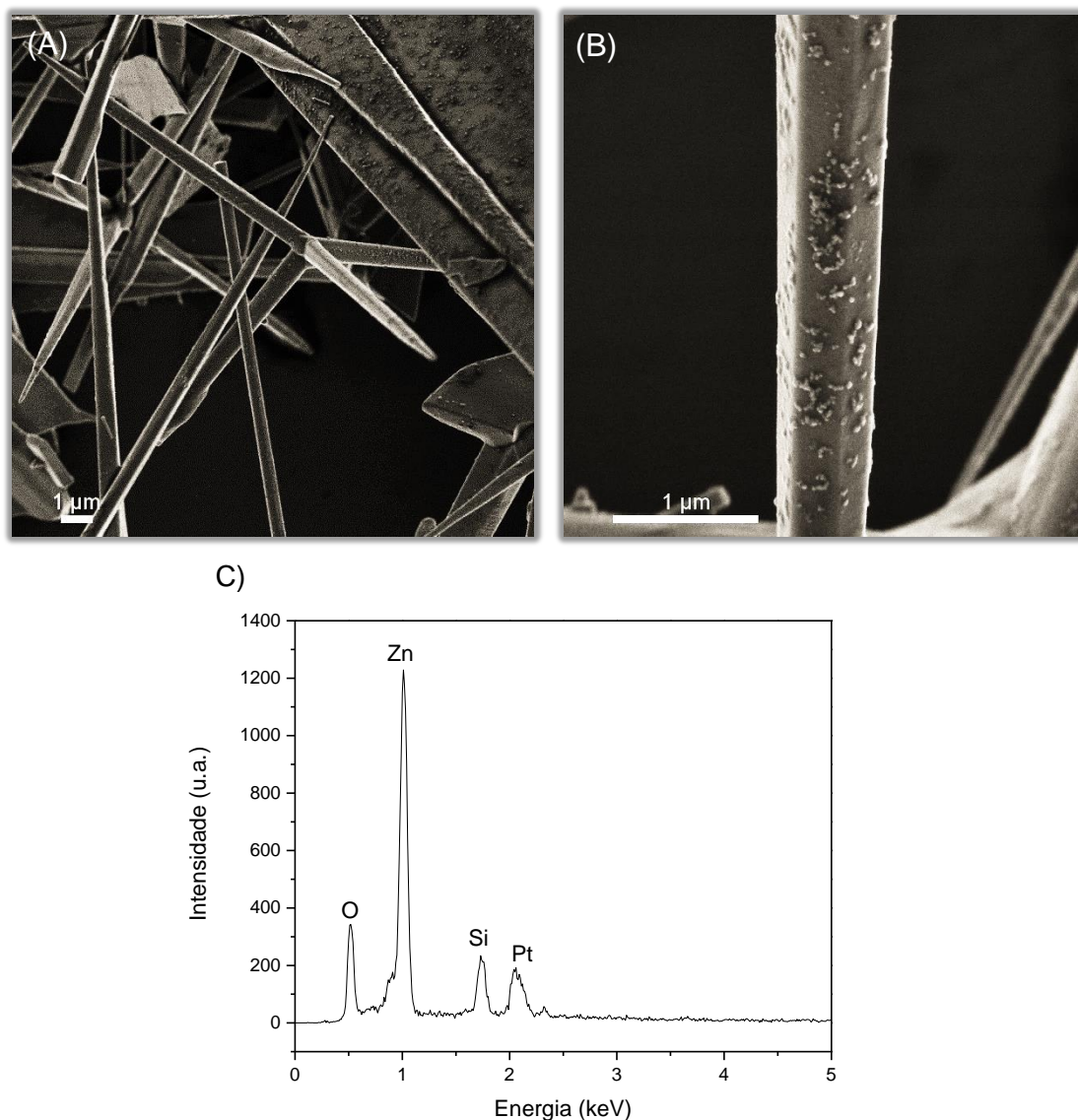
Figura 10 – Tetrapés decorados com Pd (A) e (B), espectro de EDS dos tetrapés decorados com paládio (C).



Fonte: Elaborado pelo autor.

Para os tetrapés de ZnO decorados com platina (Figura 11A e Figura 11B), foi observado um bom grau de homogeneidade das partículas de Pt ao longo da amostra e também em cada estrutura individual, sem grandes aglomerados. Foi utilizado, para a decoração por Pt, o método HAM com água como agente dispersante das estruturas tetrapés. O espectro de EDS da Figura 11 mostra a detecção da platina, confirmando a decoração das amostras de ZnO.

Figura 11 – Tetrapés decorados com Pt (A), detalhe de um pé decorado (B), espectro de EDS.

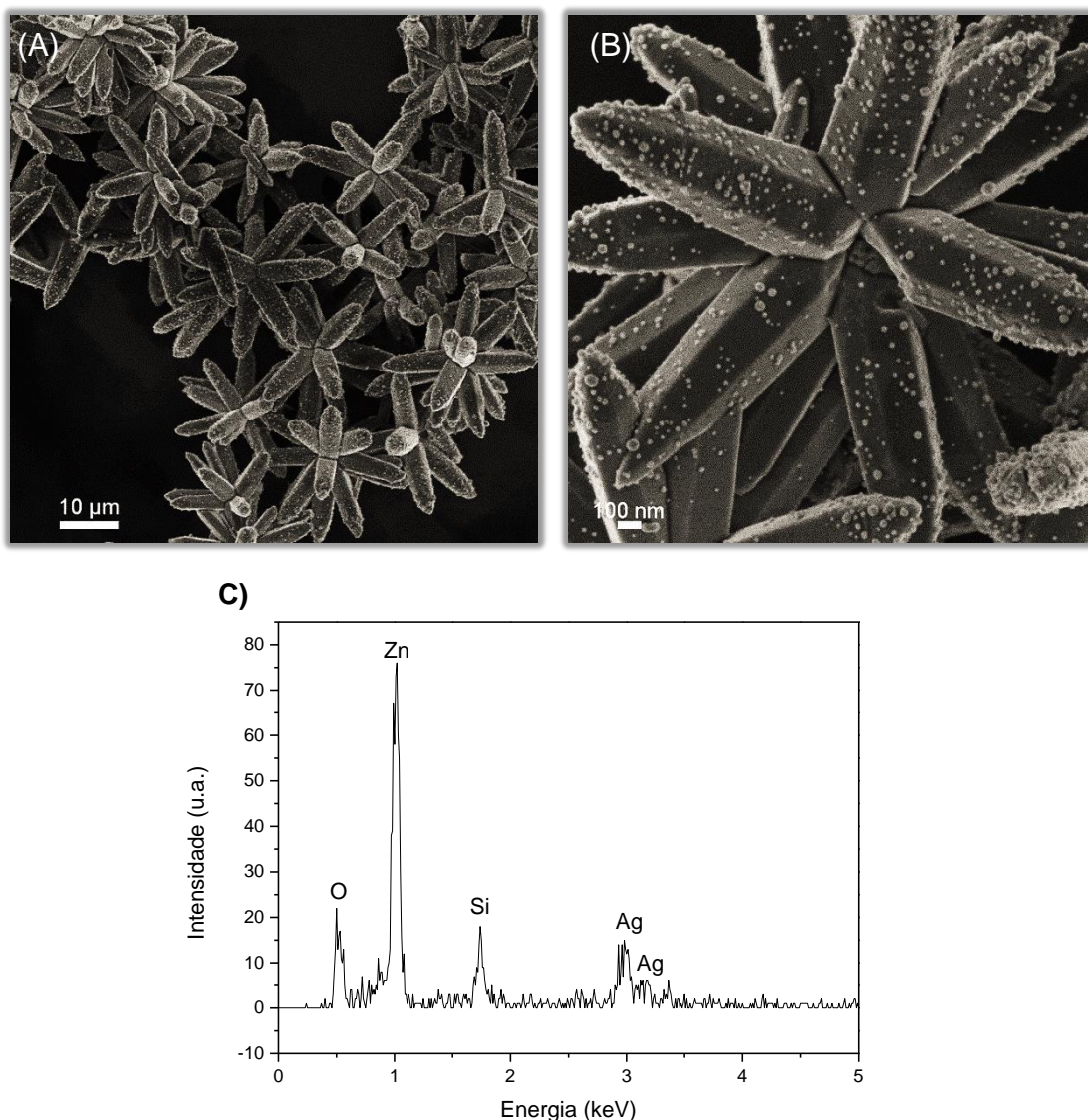


Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 12A mostra a decoração utilizando o elemento Ag como aditivo nas amostras de ZnO sintetizadas pelo método HAM. Foi utilizado método HAM para a decoração e, para a dispersão das estruturas de estrelas multipontas, foi utilizado o álcool isoamílico. Pode ser observado que há uma excelente homogeneidade das partículas de Ag em relação à amostra como um todo, ou seja, todas as estruturas de estrelas multipontas individuais foram igualmente decoradas. Observando em detalhe uma estrutura de estrela multipontas individual (Figura 12B), nota-se que há maior concentração de partículas de Ag nas pontas dos bastões. Isso, certamente,

se deve ao tipo da morfologia fechada das estrelas multipontas, tendo maior facilidade de as partículas aderirem em uma região mais exposta, no caso, as pontas dos bastões. A Figura 12C mostra o espectro de EDS e confirma a presença do elemento prata na superfície do ZnO.

Figura 12 – Estruturas de ZnO com morfologia tipo estrelas multipontas decoradas com Ag (A), estrutura isolada (B), espectro de EDS (C).

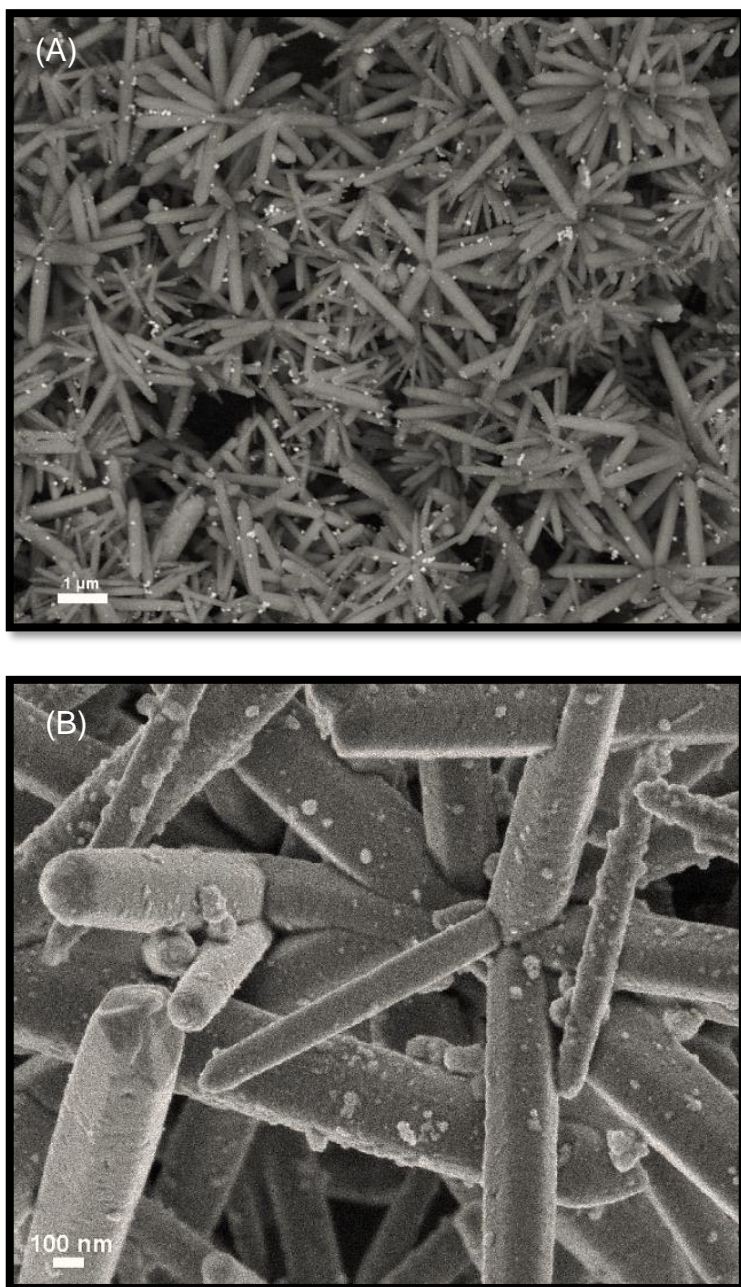


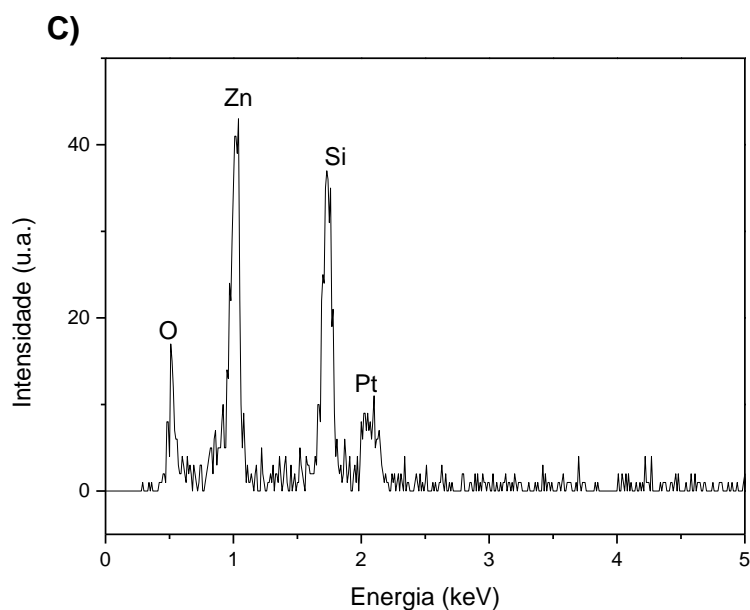
Fonte: Elaborado pelo autor.

As imagens de FEG-MEV das estruturas estrelas multipontas decoradas com platina, são mostradas na Figura 13. Na Figura 13A, é mostrado uma imagem de MEV por elétrons retroespalhados, na qual é possível observar baixa concentração de platina se comparada as outras estruturas decoradas com outros elementos

metálicos, mas ainda com bom nível de decoração. A Figura 13B mostra uma micrografia com maior aumento para as amostras de estrelas multipontas de ZnO decoradas com platina. O EDS confirma pela análise qualitativa a presença da platina aderida nas estruturas de ZnO.

Figura 13 – Estrelas multipontas decoradas com platina.

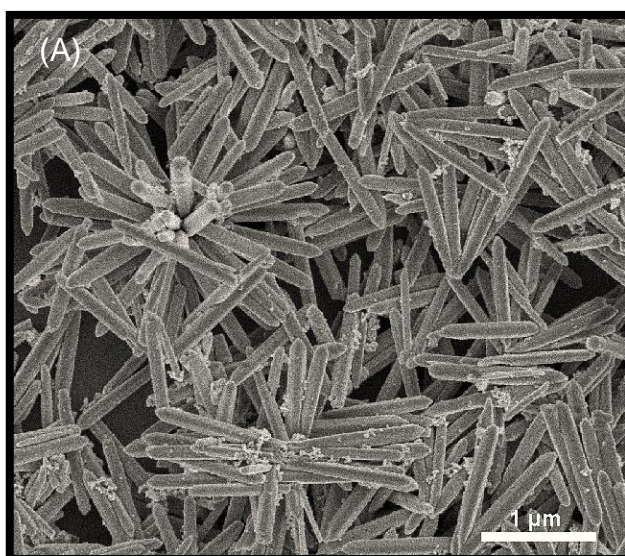


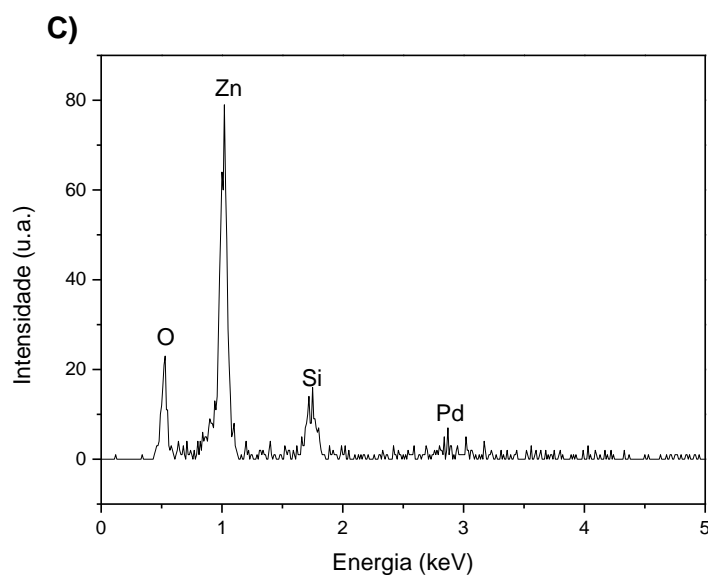
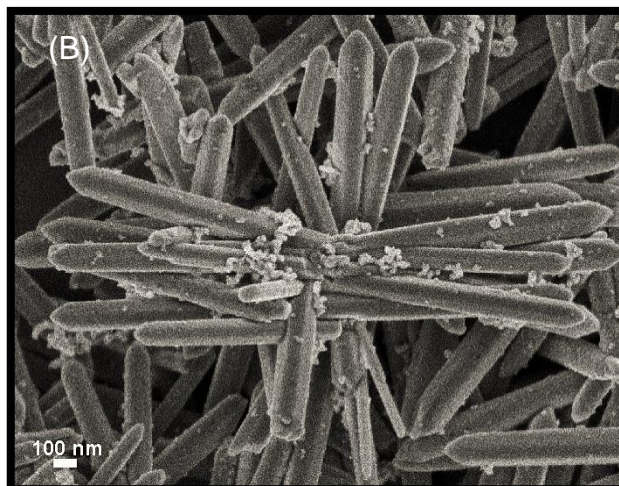


Fonte: Elaborado pelo autor.

Imagens das estruturas de estrelas multipontas decoradas com paládio são apresentadas na Figura 14. Pelas imagens é possível observar baixa distribuição das partículas de paládio pelos bastões das estrelas. Através da figura de maior aumento (Figura 14B), é observado grandes pontos de aglomeração de paládio. O espectro de EDS comprova a presença de paládio em meio as estruturas de ZnO com morfologia de estrelas multipontas.

Figura 14 – Imagens de FEG-MEV de estrelas multipontas decoradas com paládio.





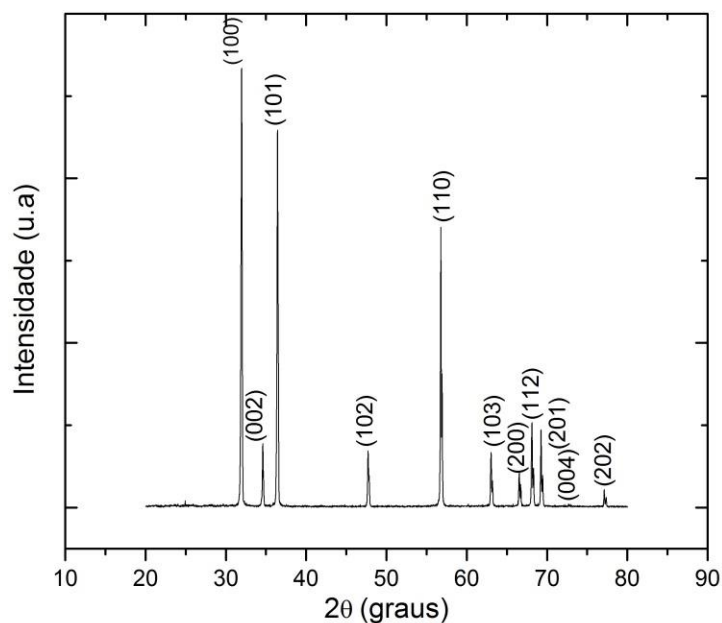
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.3. Difração de Raio-X das Amostras Puras

O material foi caracterizado por DRX e é mostrado na Figura 15 a indexação dos picos para as nanoestruturas do ZnO obtidos pelo método de redução carbotérmica. É possível observar que a amostra é composta apenas por estruturas de ZnO, com uma estrutura hexagonal wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$, ficha cristalográfica JCPDS 36-1451. É importante notar que picos de Zn metálico ou de outras impurezas não foram encontrados. Outro ponto que vale ressaltar é que a intensidade observada do pico (100) foi mais elevada do que deveria ser em um material policristalino

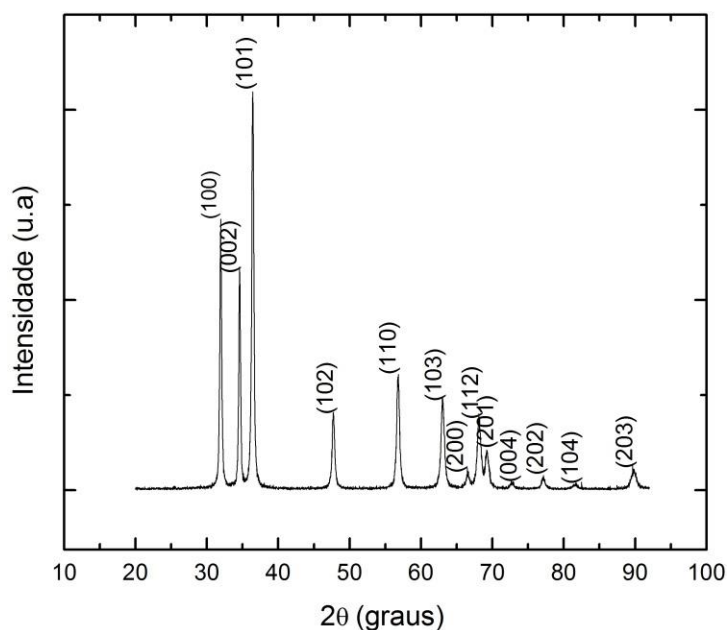
isotrópico, indicando uma possível orientação preferencial de ZnO ao longo do plano (100).

Figura 15 – Difratoograma de raios X das estruturas de tetrapés.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 16, é mostrado o difratograma de raios X do pó obtido da síntese HAM. Nota-se que os picos existentes são completamente indexados pela fase de ZnO com uma estrutura hexagonal wurtzita, estando as intensidades de acordo com a ficha JCPDS 36-1451, ou seja, sem orientação preferencial de crescimento. É importante notar que, embora tenha-se, individualmente, estruturas unidimensionais, não há orientação preferencial. Isso se deve ao fato de que, a longo alcance, o material macroscópico se assemelhar a uma esfera. Isso implica que haverá fios ou bastões constituintes das esferas, ligados por um núcleo comum, orientados em todas as direções possíveis, implicando em iguais probabilidades de difração de todos os planos, que resultará em um padrão de difração semelhante a uma amostra policristalina.

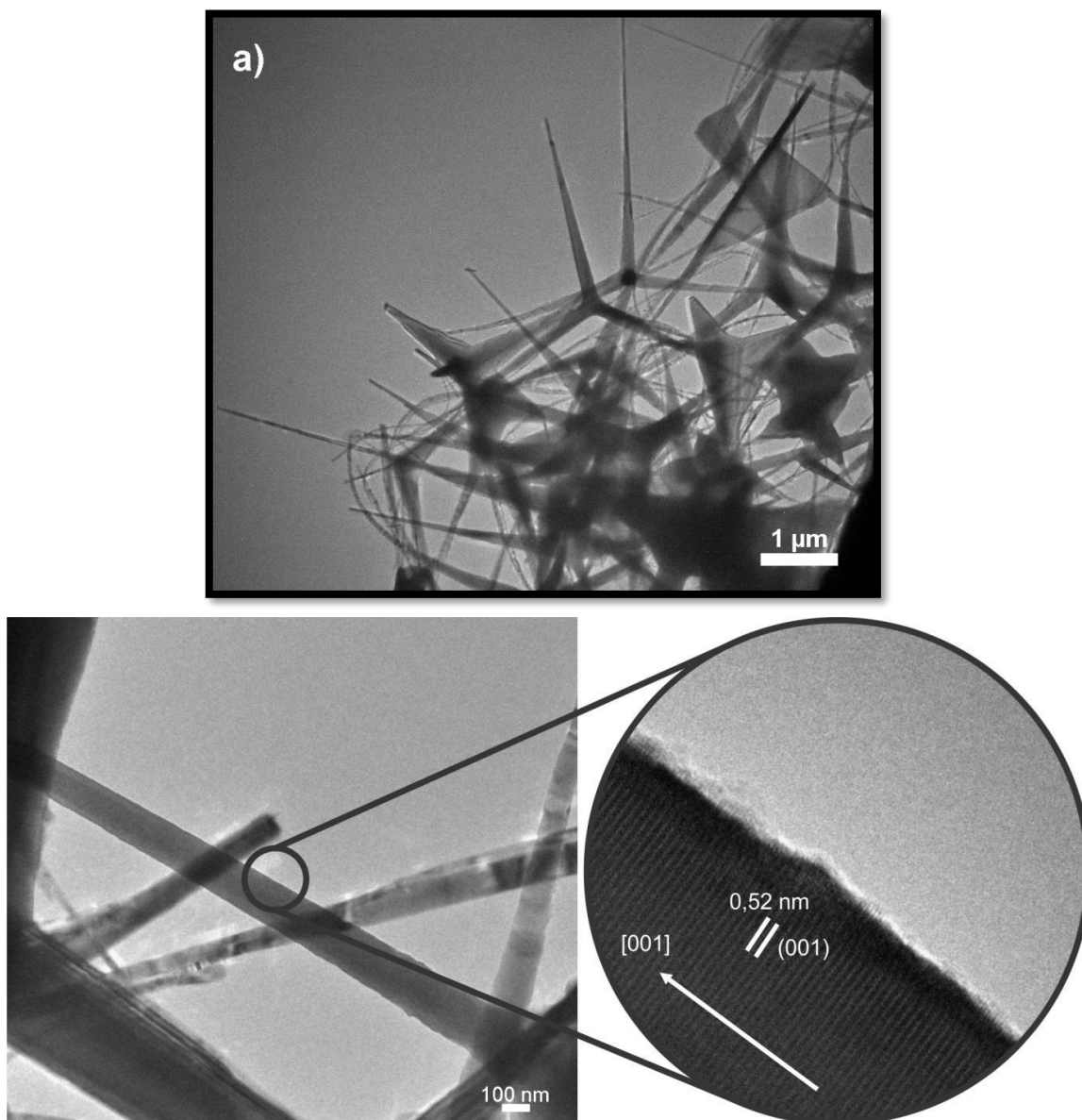
Figura 16 – Difratograma de raios X para as estrelas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.4. Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Puras

A Figura 17 mostra imagem de microscopia eletrônica de transmissão das estruturas de tetrapés de ZnO. Com base nas análises de HRTEM (detalhe da Figura 17) é possível confirmar o crescimento uniforme das nanoestruturas sem ocorrência de qualquer defeito ao longo do crescimento das mesmas, caracterizando cada um dos “pés” do material como um monocristal. Por meio das imagens obtidas por alta resolução, observa-se que as distâncias interplanares dos planos cristalinos na direção de crescimento têm o valor de 0,52 nm, os quais são referentes ao plano (001). Wang et al. (WANG, Z. L.; KONG; ZUO, 2003) mostrou que o crescimento de cristais de ZnO é mais rápido para o plano (001), devido às suas propriedades autocatalíticas. Pela imagem, é possível verificar que este plano faz um ângulo de 90° com a direção de crescimento de um pé das nanoestruturas tetrapés de ZnO. Logo, como os planos (001) fazem um ângulo de 90° com a direção [001], podemos afirmar que essa é a direção de crescimento dos tetrapés.

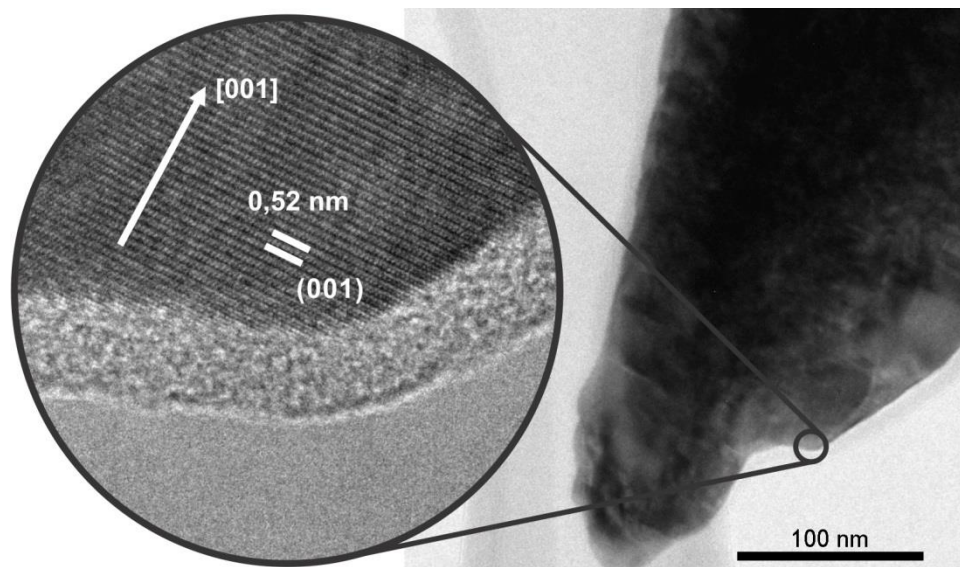
Figura 17 – Imagens de microscopia de transmissão e HRTEM dos tetrapés.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Micrografia por TEM da base (ponto de união dos bastões) de um bastão da estrela multipontas é mostrada na Figura 18. O detalhe da figura mostra uma imagem HRTEM, onde são observados planos atômicos sem defeitos aparentes, apontando os bastões como estruturas monocristalinas. As distâncias interplanares dos planos cristalinos têm o valor de 0,52nm, os quais são referentes ao plano (001). A direção de crescimento está ao longo da direção [001], o qual faz um ângulo de 90°C com o plano (001) observado.

Figura 18 – Micrografia de transmissão e HRTEM da base de um bastão da estrela multipontas.

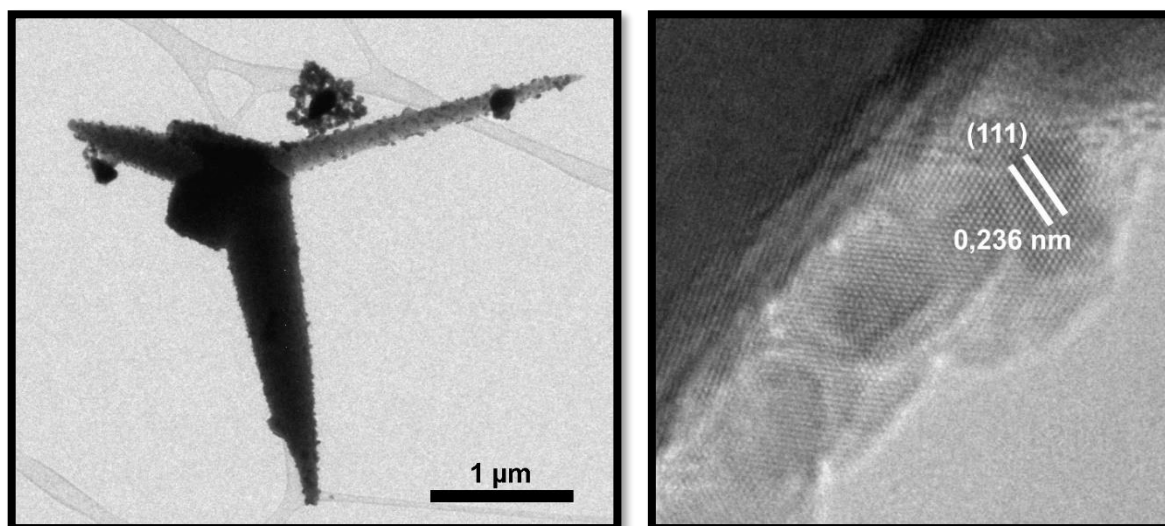


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.5. Microscopia Eletrônica de Transmissão das Amostras Decoradas

A Figura 19, mostra imagens de MET das amostras de tetrapés obtidas pelo método de redução carbotérmica, onde é observado na Figura 19A uma imagem de baixo aumento de um tetrapé isolado com pontos de decoração do possível elemento prata por toda sua superfície. Na Figura 19B é apresentada uma imagem de alta resolução da superfície do tetrapé, onde os valores das distâncias interplanares (0,236nm) condizem com o plano (111) da prata. Portanto, com a indexação do plano cristalino da prata pode-se afirmar que houve plena decoração dos tetrapés.

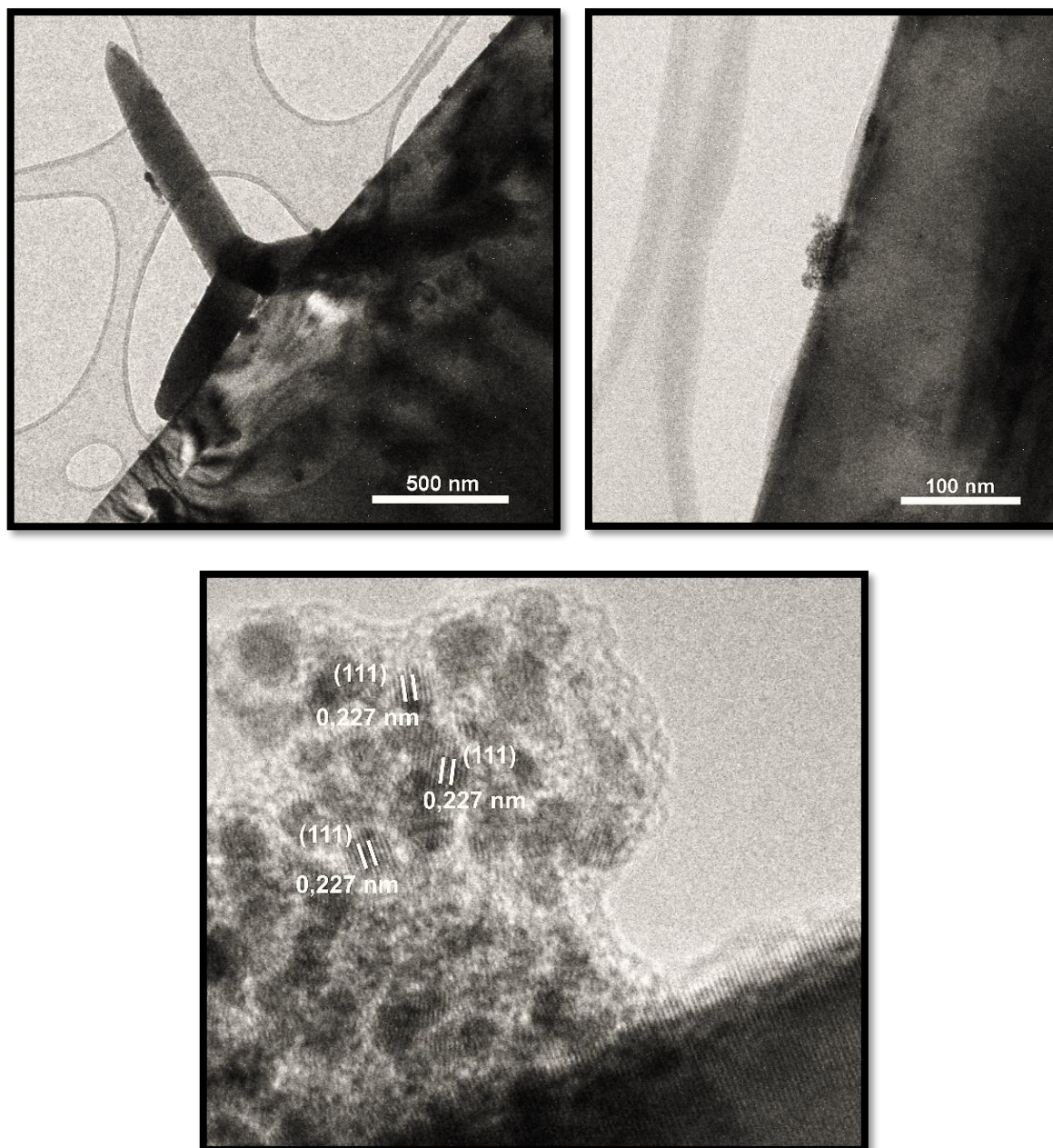
Figura 19 – Imagem de TEM para estruturas tetrapés decoradas com Ag, isolada (A) e imagem de HRTEM dos planos atômicos da prata (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 20 mostra imagens de MET com estrutura tipo tetrapés decorado com elemento de platina em sua superfície. Através da imagem de HRTEM na Figura 20C, é observado pequenos pontos de decoração. No entanto é possível verificar que onde era observado como partícula monocristalina pelo FEG-MEV, se trata de um aglomerado de nanopartículas de platina (da ordem de 3nm). Através dos cálculos da distância interplanar (0,227nm), é possível confirmar se tratar do elemento platina, com plano exposto (111).

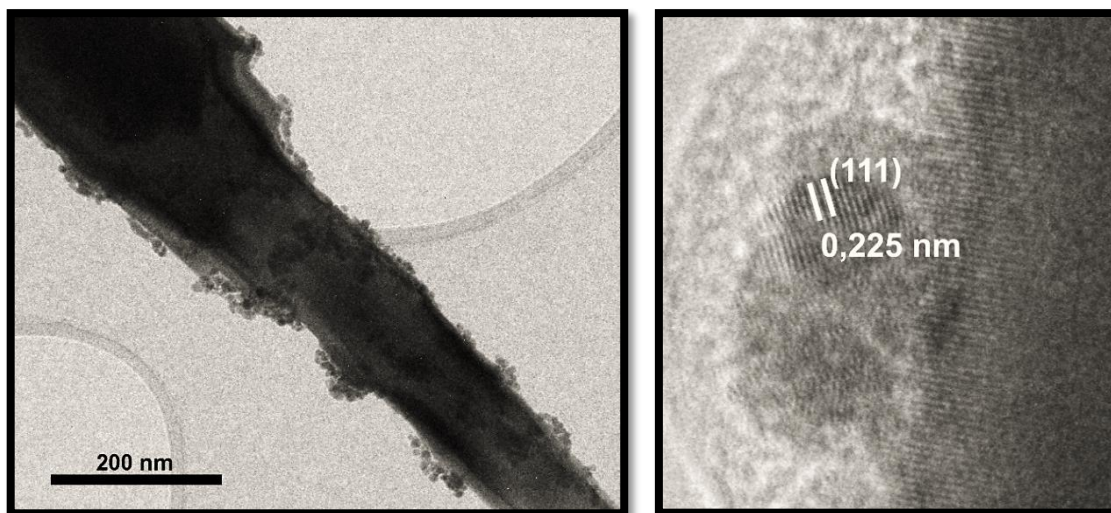
Figura 20 – Imagens de TEM para tetrapés decorados com platina. (A) estrutura isolada, (B) superfície analisada e (C) imagem de HRTEM das partículas de Pt.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Imagens da Figura 21 mostram estruturas tetrapés decoradas com paládio. Na Figura 21A os elementos de paládio encontram-se distribuídos por toda superfície do ZnO tetrapé. Na Figura 21B é observado que os planos atômicos do elemento encontrado na superfície do material distam de 0,225nm, o qual corresponde ao plano (111) do paládio, confirmando sua presença na decoração da estrutura.

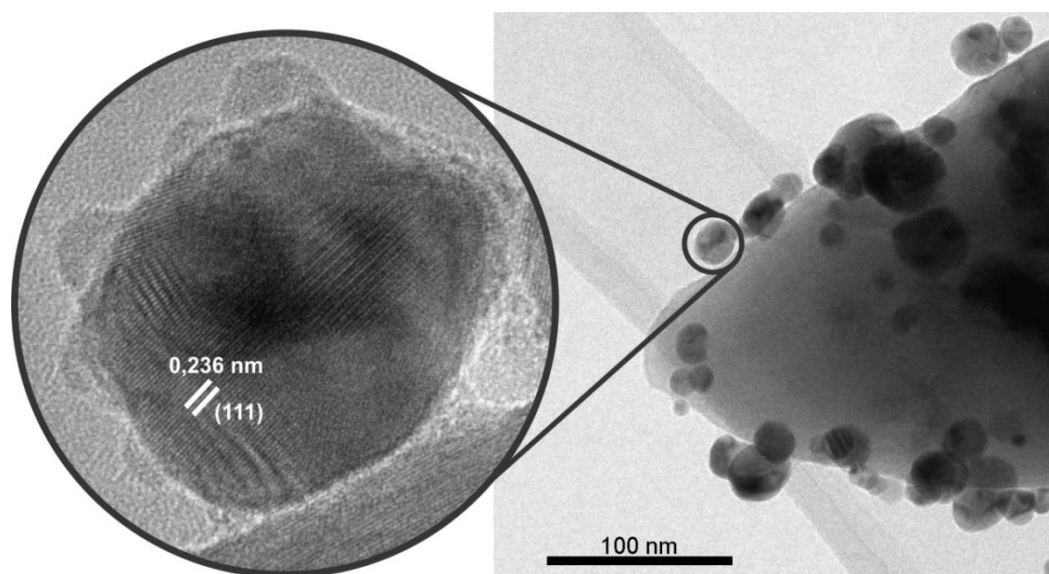
Figura 21 – Imagens de TEM para tetrapés decorados com paládio, (A) para um pé decorado e (B) HRTEM das partículas de paládio.



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 22 ilustra uma imagem de TEM da ponta de um bastão constituinte da morfologia de estrela multipontas com Ag como elemento aditivo. É observado partículas de Ag com diâmetro máximo de 50 nm. No detalhe da figura, é ilustrado uma imagem de HRTEM de uma partícula de Ag, onde foi identificado a distância interplanar 0,236 nm que representa o plano atômico (111) para a prata.

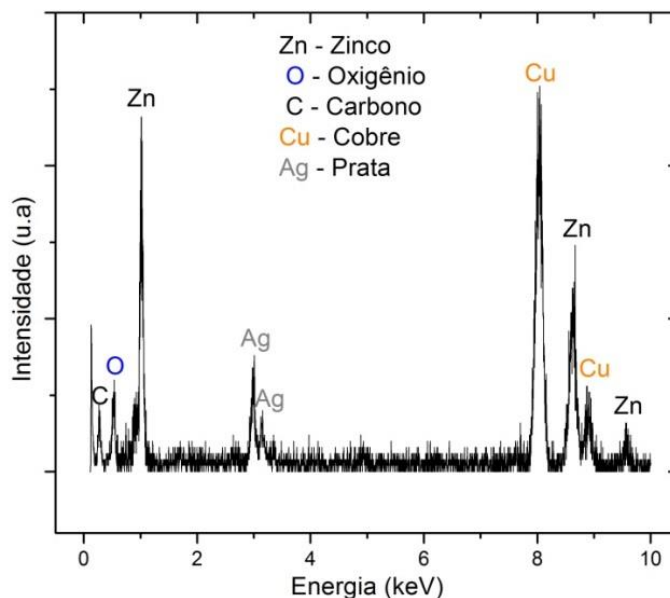
Figura 22 – Imagem de microscopia de transmissão e de HRTEM das estrelas decoradas com Ag.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Na Figura 23 é mostrado um espectro de dispersão em energia de raios X (EDS), onde foi possível constatar a fase da prata através da análise qualitativa da amostra. Os elementos, cobre (Cu) e carbono (C) presentes no espectro de EDS, representam os constituintes das grades de deposição das amostras, feitas de cobre cobertas com filme de carbono amorfo.

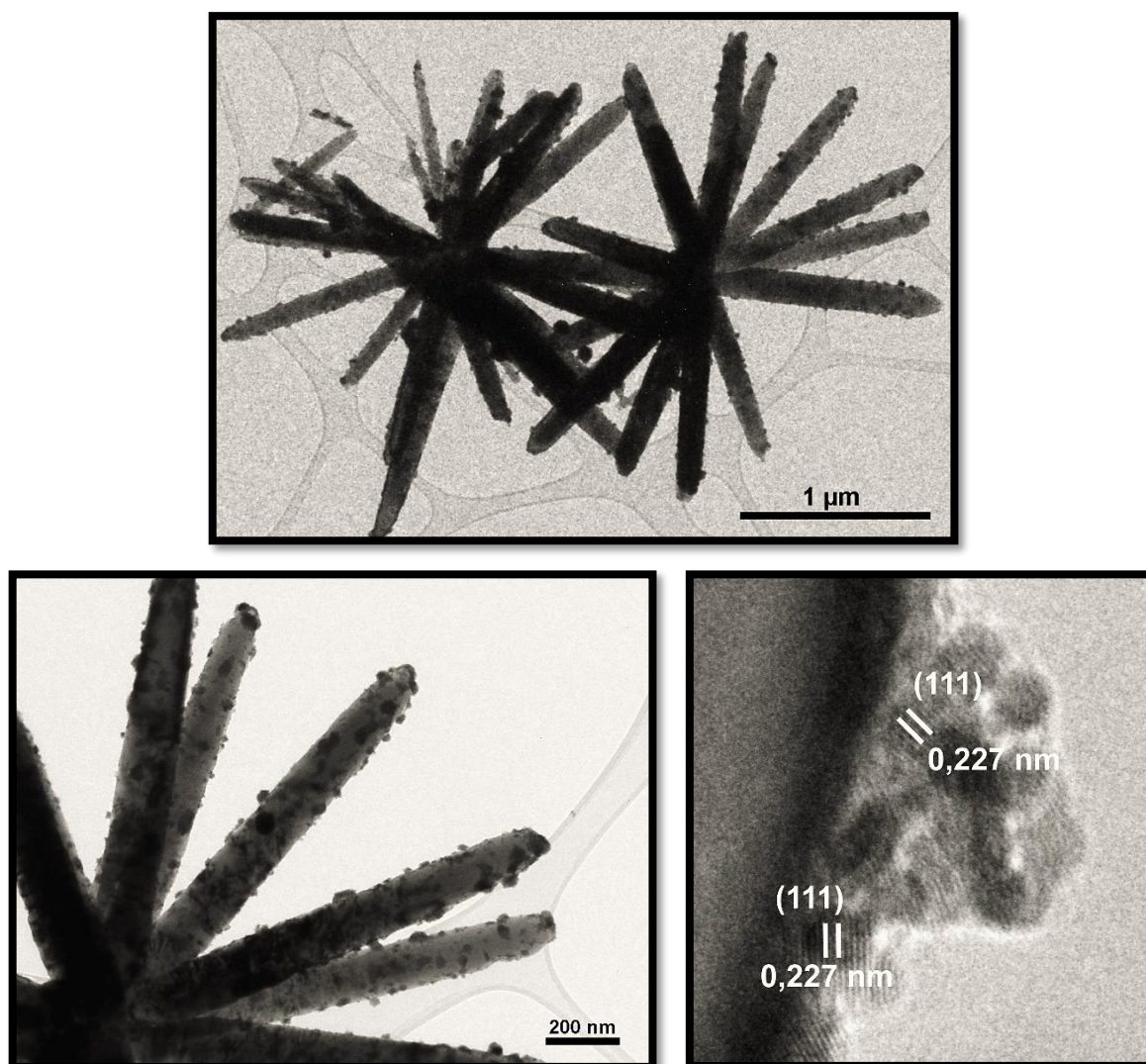
Figura 23 – EDS das amostras de estrelas decoradas com Ag.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Imagens de TEM para o ZnO com morfologia de estrelas multipontas decoradas com platina são apresentadas na Figura 24. A platina apresenta-se de forma bem distribuída por toda estrutura (Figura 24A), assim como para as estruturas morfológicas tipo tetrapés, a platina também aparece como forma de grandes aglomerados de pequenas partículas, com tamanhos da ordem de 3nm, formando o que parece ser um monocristal a baixo aumento. Através da imagem de HRTEM foi calculado as distâncias interplanares de algumas partículas do aglomerado disposto na superfície da estrutura, com valor de 0,227nm são características do plano (111) da platina.

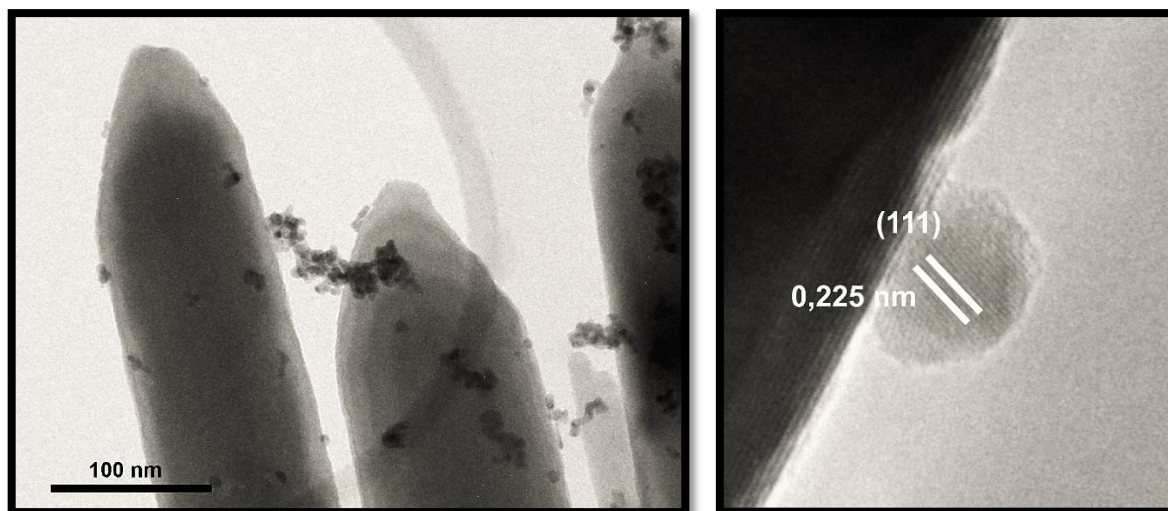
Figura 24 – Estrelas multipontas decoradas com platina, (A) imagem de baixo aumento, (B) detalhes dos bastões decorados e (C) imagem de HRTEM.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Imagens de MET da decoração das estrelas multipontas por paládio é mostrado na Figura 25, onde é observado baixa distribuição do paládio na estrutura com pontos de grandes aglomerados (Figura 25A). A Figura 25B mostra uma imagem de HRTEM, na qual foi indexado o plano cristalino do paládio, cuja a distância interplanar calculada é de 0,225nm que representa o plano (111).

Figura 25 – Imagens de MET das amostras de estrelas multipontas decoradas com paládio, HRTEM de partícula de paládio.

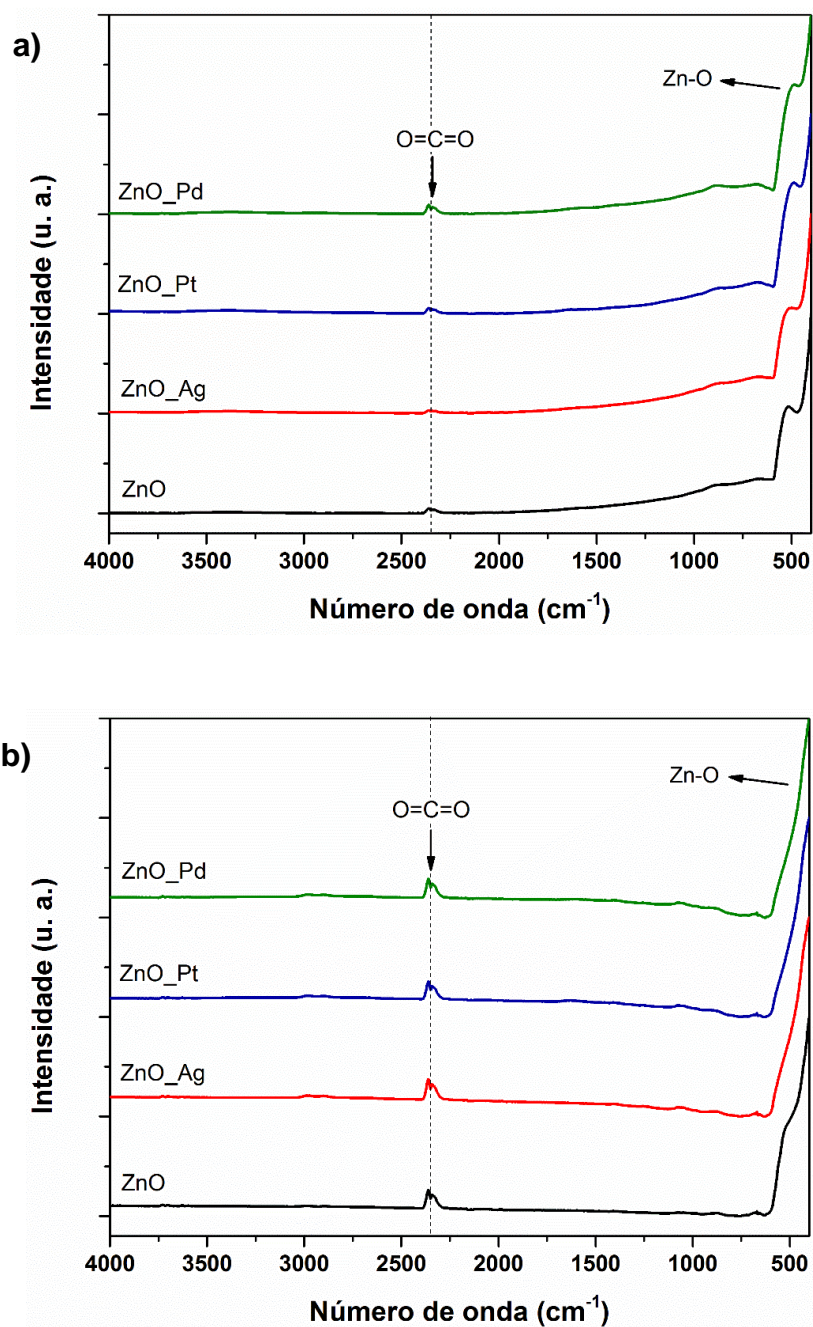


Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.6. Análise de FTIR/ATR

Os espectros de absorção no infravermelho são apresentados na Figura 26. A banda de absorção localizada entre 400-600 cm^{-1} , está relacionada a vibração de estiramento da ligação do óxido de zinco metálico (Zn–O) (WAHAB et al., 2008). Um padrão nos espectros de absorção é observado na banda característica da vibração da ligação do ZnO metálico e pode ser correlacionado com a mudança da estrutura morfológica (estrelas multipontas, tetrapés) dos dois processos de sínteses. A banda observada no intervalo de absorção de 2385-2290 cm^{-1} é atribuída à absorção de CO_2 atmosférico.

Figura 26 – Espectros de FTIR do ZnO puro e do ZnO decorado com os elementos metálicos (Ag, Pt e Pd) para as diferentes morfologias sintetizadas: a) tetrapés e b) estrelas multipontas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os espectros de FTIR podem ser utilizados na investigação do efeito de decoração dos elementos metálicos adicionados: Ag, Pt e Pd. Um comparativo com as amostras de ZnO puro para as duas morfologias sintetizadas indicam que não há nenhuma ligação química entre o ZnO e os elementos metálicos, os quais somente estão superficialmente nas amostras, como é observado nas análises de

microscopia eletrônica. Com isso, pode-se afirmar que as partículas metálicas estão apenas adsorvidas na superfície do ZnO.

Os espectros ainda confirmam a eficiência nos processos de sínteses, atribuída a ausência de bandas de absorção características do acetato de zinco e do grupo hidroxila resultando do hidróxido de sódio, associadas respectivamente ao precursor e ao agente mineralizante da síntese.

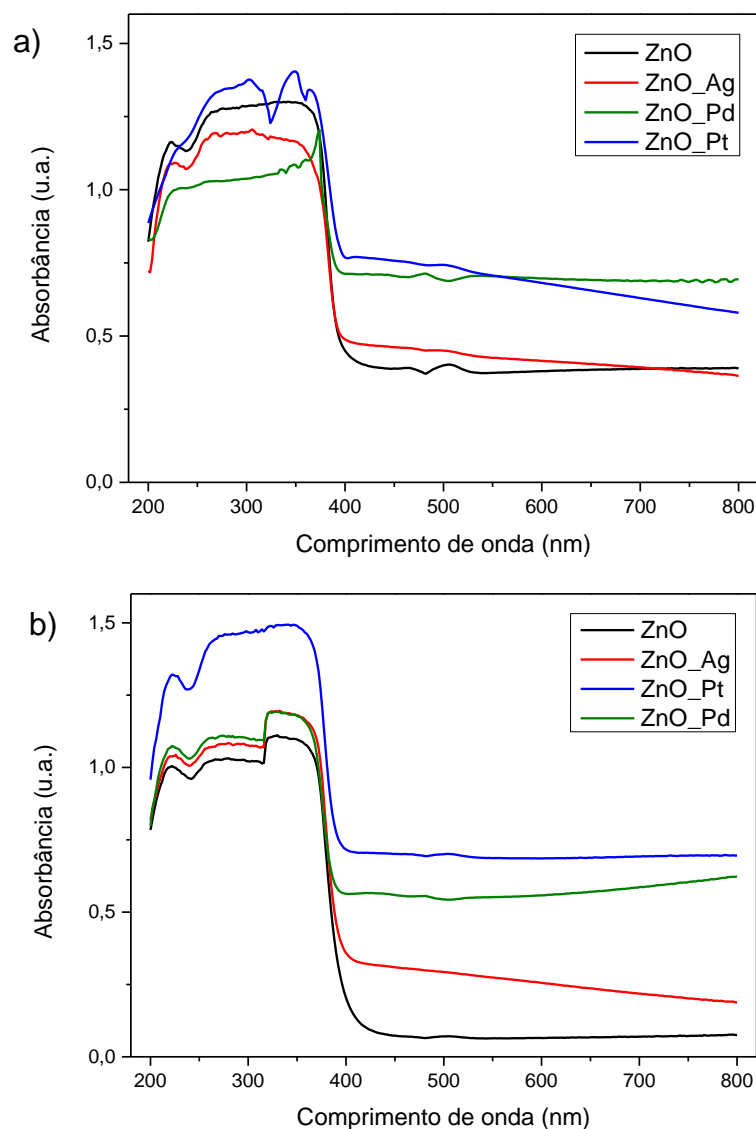
4.1.7. Análise de UV/VIS

O conceito de estrutura cristalina está relacionado com a organização dos átomos no espaço em arranjos regulares e tridimensionais cuja regularidade e estabilidade são conferidas em função das condições geométricas e das forças de ligação.

Os orbitais ligantes dão origem a banda de valência e os orbitais anti-ligantes a banda de condução, e nesta primeira banda a mobilidade eletrônica é baixa em virtude da atração exercida pelo núcleo. Porém, quando os elétrons são promovidos para a banda de condução, a mobilidade é maior e orientada em um fluxo contínuo. A diferença de energia que separam ambas as bandas é denominada *band gap* onde não há a transição de elétrons (banda proibida) e apresenta o valor mínimo de energia necessária para a transição do elétron da banda de valência para a banda de condução.

Através da técnica de espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível, realizou-se as medidas de absorbância das amostras do material semicondutor estudado nesse trabalho. Os espectros de absorção UV-Vis a temperatura ambiente para amostras de nanopartículas de ZnO são apresentados na Figura 27, onde é possível observar que não há mudanças significativas no intervalo de absorção em virtude da diferença de morfologia.

Figura 27 – Espectros de absorção na região do UV-Vis das amostras de ZnO nas morfologias: a) tetrapés e b) estrelas multipontas.

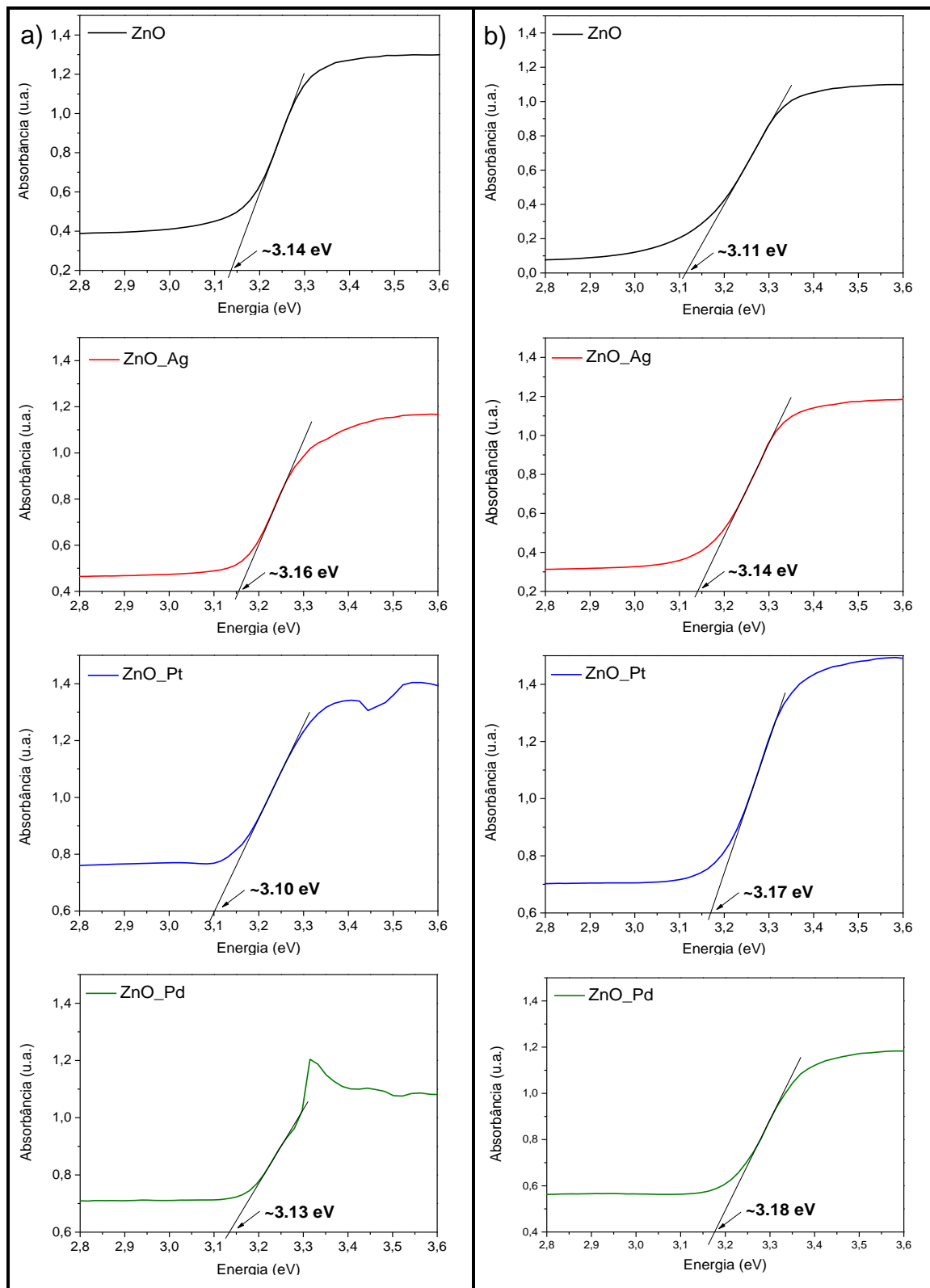


Fonte: Elaborado pelo autor.

A absorção de radiação nas amostras é observada em valores inferiores aos do espectro visível (400 – 800nm). O ZnO é conhecido como um semicondutor transparente o que justifica o máximo de absorção localizado a cerca de 360 nm e pode ser atribuído a absorção intrínseca característica (E_{gap}) do óxido de zinco metálico devido a transição dos elétrons da banda de valência para a banda de condução ($O_{2p} \rightarrow Zn_{3d}$) (ZAK et al., 2011).

A extrapolação das curvas de absorção obtidas para as amostras, Figura 28, forneceu os valores de E_{gap} , e foi possível observar que os valores do intervalo da banda óptica varia de 3,1eV - 3.2 eV, que fica próximo do *band gap* esperado para o ZnO à temperatura ambiente.

Figura 28 – Espectros de absorção na região do UV-Vis em função da energia para as amostras nas morfologias: a) tetrapés e b) estrelas multipontas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os valores de comprimentos de onda máximos ($\lambda_{\text{máx}}$) aproximados que são observados nos espectros de absorção para as amostras de diferentes morfologias e elementos metálicos adsorvidos estão apresentados na Tabela 1, um deslocamento é observado em relação ao valor para o *bulk*, que é de 380 nm (GOH; XU; MCCORMICK, 2014). O efeito do deslocamento na absorção é atribuído ao tamanho das partículas, nas quais são da ordem nanômetros.

Tabela 1 – Valores de E_{gap} e $\lambda_{\text{máx}}$ para o semicondutor.

Semicondutor	E_{gap} (eV)	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)
ZnO_T	3,14	362
ZnO_Ag_T	3,16	360
ZnO_Pt_T	3,10	370
ZnO_Pd_T	3,13	363
ZnO_E	3,11	360
ZnO_Ag_E	3,14	360
ZnO_Pt_E	3,17	362
ZnO_Pd_E	3,18	362

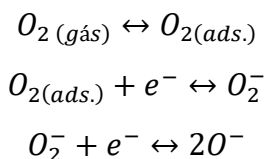
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2. Análise das Propriedades como Sensor de ZnO

4.2.1. Sensor de Gás

As Figuras 29 a 33 apresentam os gráficos da resposta e do sinal do sensor para as amostras com morfologia de tetrapés e estrelas multipontas, puras e decoradas, utilizando como gases de análise, NO_2 (gás oxidante), CO (gás redutor) e H_2 (gás redutor). A resposta do sensor (resistência) e o seu sinal foram plotados em função do tempo. Foram definidas as concentrações dos gases de análise em, 5, 10, 50 e 100 ppm para os gases NO_2 e CO, para o gás H_2 as concentrações foram definidas em porcentagem de volume de 0,3, 0,9, 1,5 e 3 % em volume de ar sintético. O tempo de cada ciclo, ou seja, o tempo entre uma concentração e outra, foi definido em 30 minutos (10 minutos com inserção do gás de análise e 20 minutos somente com gás de purga).

Inicialmente, oxigênio molecular é adsorvido sobre a superfície do ZnO capturando elétrons:



A adsorção de oxigênio é geralmente efetiva em temperaturas de trabalho relativamente altas, de 100 a cerca de 500 °C, onde a interação do oxigênio através da ionsorção pode ocorrer como espécies moleculares (O_2^{-}) e atômicas (O^{-} , O^{2-}). A literatura mostra por *Temperature Programmed Desorption (TPD)*, *Fourier Transform Infrared (FTIR)* e *Electron Spin Resonance (ESR)*, que abaixo de 150 °C a espécie dominante é a forma molecular e acima dessa temperatura dominam as espécies atômicas (BARSAN; WEIMAR, 2001). Com o oxigênio adsorvido ocorre formação de uma camada de carga negativa na superfície do material, aumentando a camada de depleção e, conseqüentemente, a função trabalho. Para um semicondutor do tipo-n, isso resultará na diminuição da condutância.

A Figura 29 mostra a resposta do sensor para a adsorção de NO_2 (gás oxidante) para amostras de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B). Para a morfologia de tetrapés (Figura 29A) não houve eficiência nos resultados das amostras decoradas com prata e paládio, que não foram incluídas no gráfico. As respostas para as amostras estão em concordância para um material considerado tipo-n na presença de um gás oxidante, no qual espera-se que a resistência aumente com o aumento da concentração do gás.

Quando o ZnO é exposto ao gás NO_2 , ele reage com os íons adsorvidos de O^{-} , bem como adsorve diretamente sobre a superfície de ZnO capturando elétrons da banda de condução. A concentração de elétrons na superfície de ZnO diminui e, correspondentemente, a resistência aumenta. A adsorção de O^{-} é um processo importante, pois auxilia o NO_2^{-} adsorvido na captura dos elétrons livres do ZnO. O processo de adsorção reversível de NO_2^{-} segue a seguinte sequência (FERRO; RODRÍGUEZ; BERTRAND, 2008):

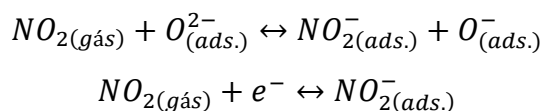
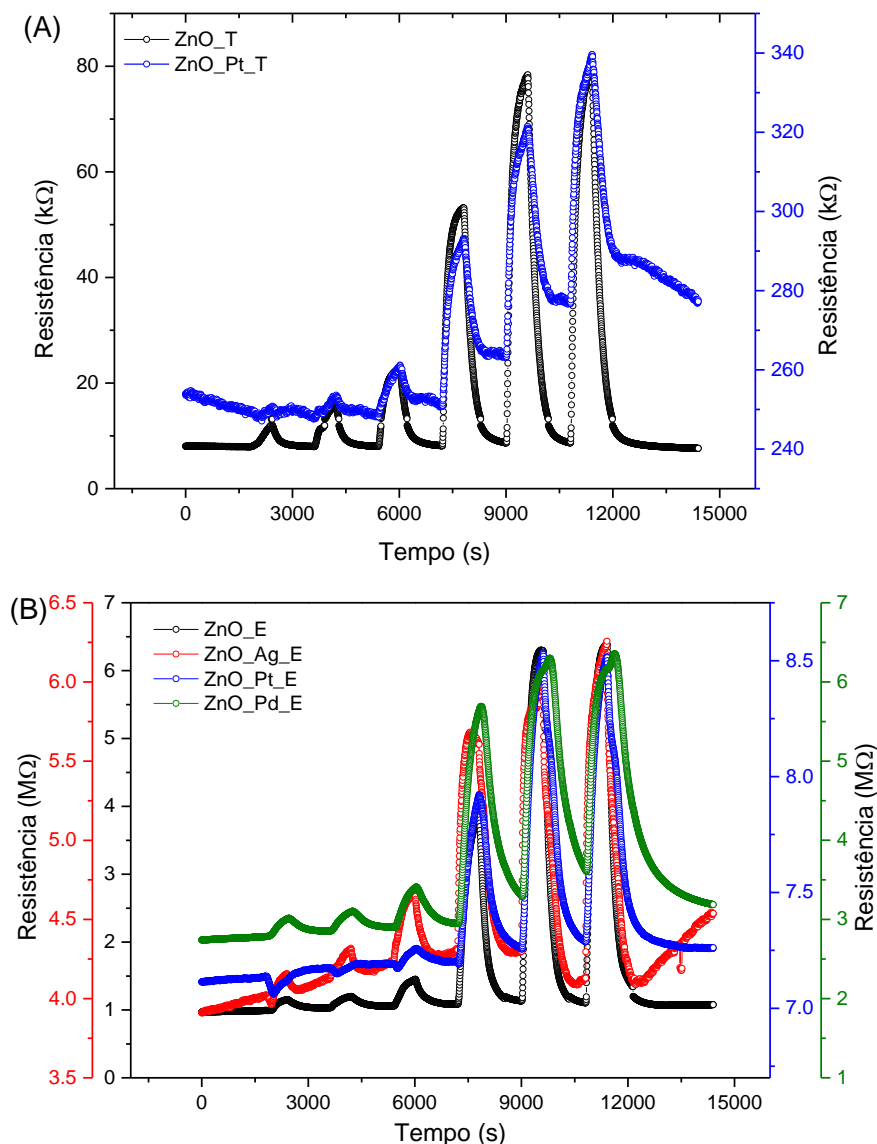


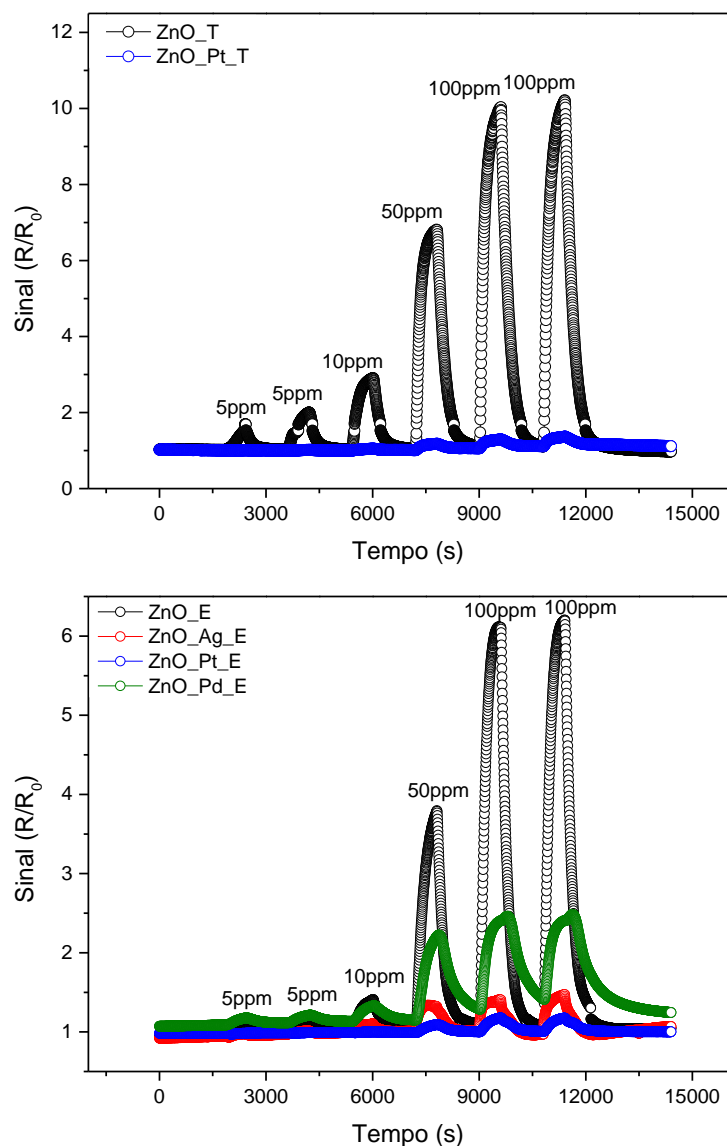
Figura 29 – Resposta do sensor para o gás NO_2 das amostra de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B), puras e decoradas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

O sinal do sensor é apresentado no gráfico da figura 30 com valores maiores para as amostras puras, tanto para os tetrapés quanto para as estrelas multipontas. O sinal calculado é relativamente baixo em comparação com os valores encontrados na literatura. No entanto não há um consenso com a padronização das medidas laboratoriais, o que dificulta a comparação direta dos resultados obtidos em análise. A Tabela 2 mostra os valores do sinal do sensor em termos das concentrações para o gás NO_2 das duas morfologias distintas e suas respectivas decorações.

Figura 30 – Sinal do sensor para o gás NO₂ da amostra de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B) puras e decoradas.



Fonte: Elaborado pelo autor.

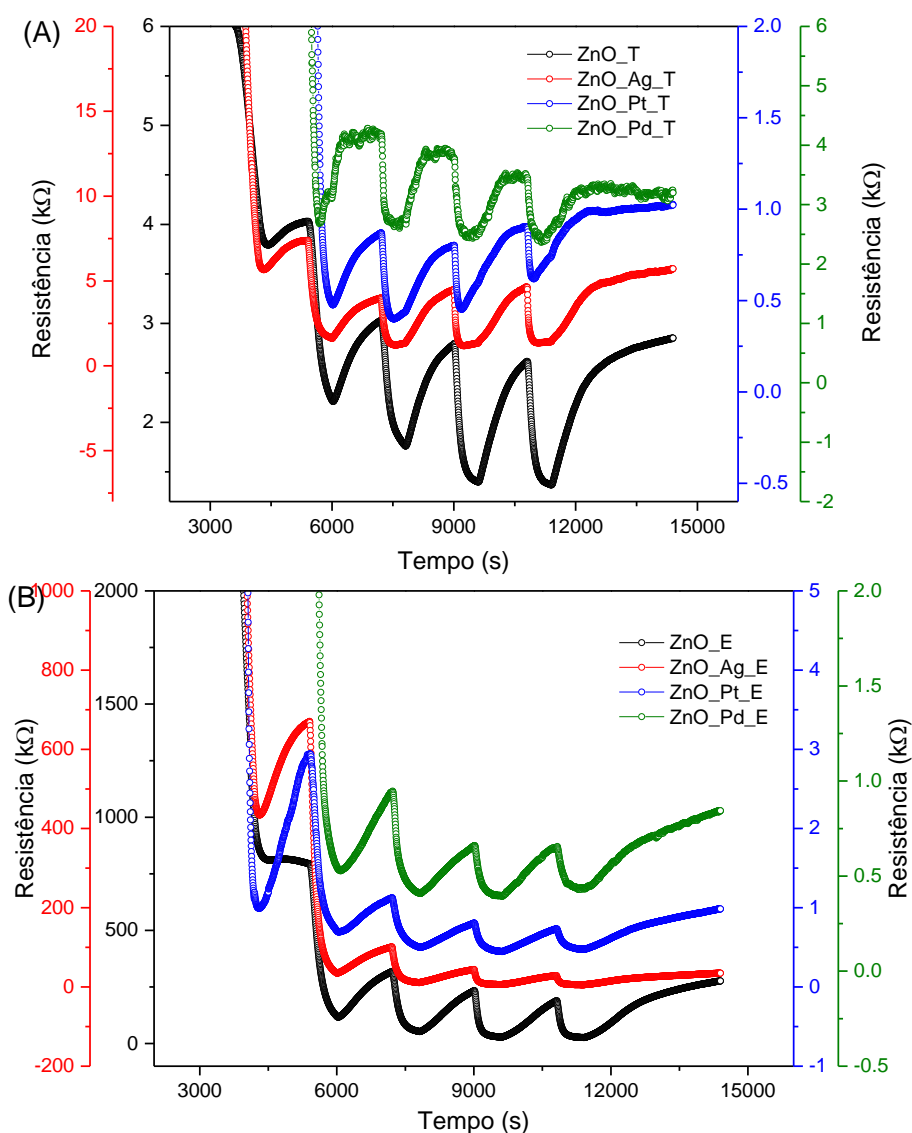
Tabela 2 – Sinal do sensor do gás NO₂ para as duas morfologias.

Concentração de NO ₂ (ppm)	Sinal do sensor para NO ₂ S _{ox} (R/R ₀)							
	ZnO_T				ZnO_E			
	ZnO	ZnO_Ag	ZnO_Pt	ZnO_Pd	ZnO	ZnO_Ag	ZnO_Pt	ZnO_Pd
5	1,8	---	---	---	1,2	---	---	1,24
10	2,7	---	---	---	1,46	1,1	---	1,38
50	6,5	---	1,2	---	4,0	1,33	1,13	2,38
100	9,6	---	1,4	---	6,34	1,46	1,19	2,43

Fonte: Elaborado pelo autor.

Para a medida utilizando hidrogênio como gás de análise, o gráfico da resistência em função do tempo é mostrado na Figura 31. O mecanismo de adsorção/ dessorção pode ser explicado através da quimissorção reversível do hidrogênio na superfície do ZnO, produzindo uma mudança reversível na resistência com a troca de cargas entre H_2 e a superfície de ZnO, levando a alterações na camada de depleção (AL-HARDAN; ABDULLAH; AZIZ, 2009).

Figura 31 – Resposta do sensor para o gás H_2 das amostras de tetrapés (A) e amostras de estrelas (B)

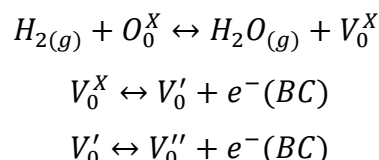


Fonte: Elaborado pelo autor.

Quando o ZnO é exposto ao gás redutor H_2 , íons de oxigênio quimissorvidos reagem com átomos de H_2 produzindo moléculas de H_2O resgatando o oxigênio

quimissorvido da superfície do ZnO, liberando elétrons, reduzindo a camada de depleção e conseqüentemente diminuindo a resistência.

As reações do hidrogênio com o material podem ser demonstradas pelas seguintes equações (WANG, Y. et al., 2011):

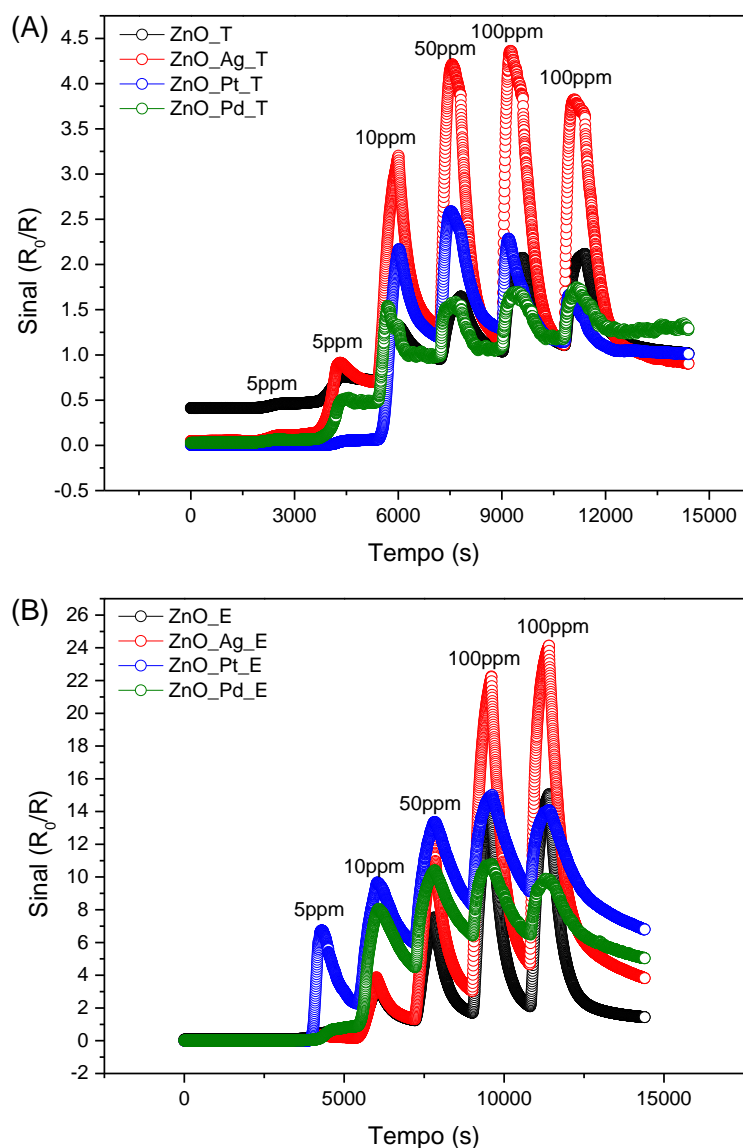


Onde, O_0^X é o oxigênio neutro da superfície do ZnO, V_0^X vacância de oxigênio neutro, V_0' vacância isolada de oxigênio ionizado, V_0'' vacância de oxigênio duplamente ionizado e $e^-(BC)$ é o elétron da banda de condução.

O sinal do sensor em função da concentração do gás hidrogênio foi relativamente baixo para todas as amostras (Figura 32), dentre as quais a amostra decorada com prata se destaca com um maior sinal pra concentrações elevadas de gás H_2 . A Tabela 3 mostra o sinal do sensor para o gás H_2 .

Foi observado um excesso (*overshoot*) na resposta da curva com concentração a partir de 50 ppm. O *overshoot* pode ser exibido como consequência da competição entre difusão e reação entre as moléculas do gás e a superfície do sensor (MATSUNAGA et al., 2002), ou ainda, estar relacionado com reações secundárias entre o gás de análise e o material sensor ou o substrato (BAKRANIA; WOOLDRIDGE, 2009).

Figura 32 – Sinal do sensor para o H₂ das amostra de tetrapés (A) e estrelas multipontas (B).



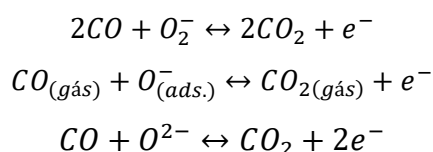
Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 3 – Sinal do sensor das amostras tipo tetrapés e estrelas para o gás H₂.

Concentração de H ₂ (%)	Sinal do sensor para H ₂ S _{red} (R ₀ /R)							
	ZnO_T				ZnO_E			
	ZnO	ZnO_Ag	ZnO_Pt	ZnO_Pd	ZnO	ZnO_Ag	ZnO_Pt	ZnO_Pd
0,3	---	---	---	---	---	---	---	---
0,9	1,57	3,88	2,49	1,33	---	---	---	---
1,5	1,69	4,15	2,52	1,54	10,6	23,23	14,98	11,0
3,0	2,15	4,23	2,4	1,66	16,77	24,58	15,29	10,81

Fonte: Elaborado pelo autor.

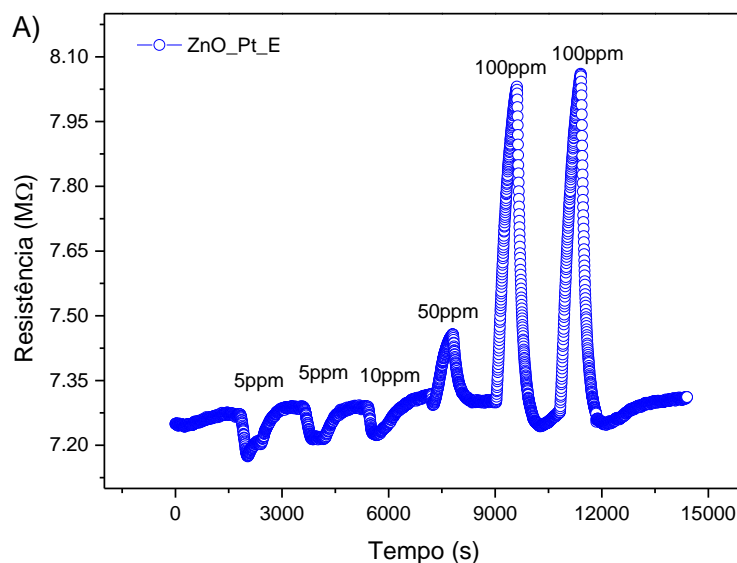
A resposta do sensor na Figura 33A, foi analisado para o gás CO, no entanto as medidas para o ZnO puro e os elementos prata, paládio não foram conclusivas, observando resultados satisfatório para medida com o elemento platina. O mecanismo de resposta, similar ao H₂, consiste da quimissorção entre o monóxido de carbono e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do ZnO e, pode ser descrito pela equação (LIU, C.-Y.; CHEN; LEU, 2009):

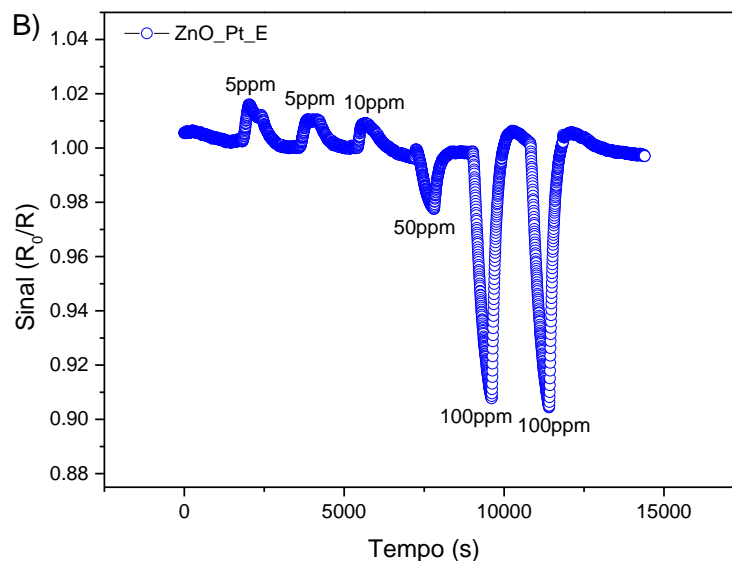


À medida que a reação das moléculas de CO com o oxigênio adsorvido ocorrem, mais elétrons são liberados, consequentemente, reduzindo a camada de depleção e aumentando a condutância do ZnO.

Espera-se que haja a diminuição da resistência do material devido a interação das moléculas do gás com o oxigênio adsorvido em sua superfície. No entanto, é observado para o gás CO um aumento da resistência do material para concentrações acima de 50 ppm, isso pode ocorrer devido a saturação elevada do material, fazendo que a relação para o sinal do sensor na Figura 33B seja menor que 1 para essas concentrações. O sinal do sensor calculado para 5 e 10ppm são da ordem de 1, muito a baixo de um sensor efetivo de CO.

Figura 33 – Resposta e sinal do sensor para o gás CO da amostra estrelas.





Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2.2. Sensor de Luz

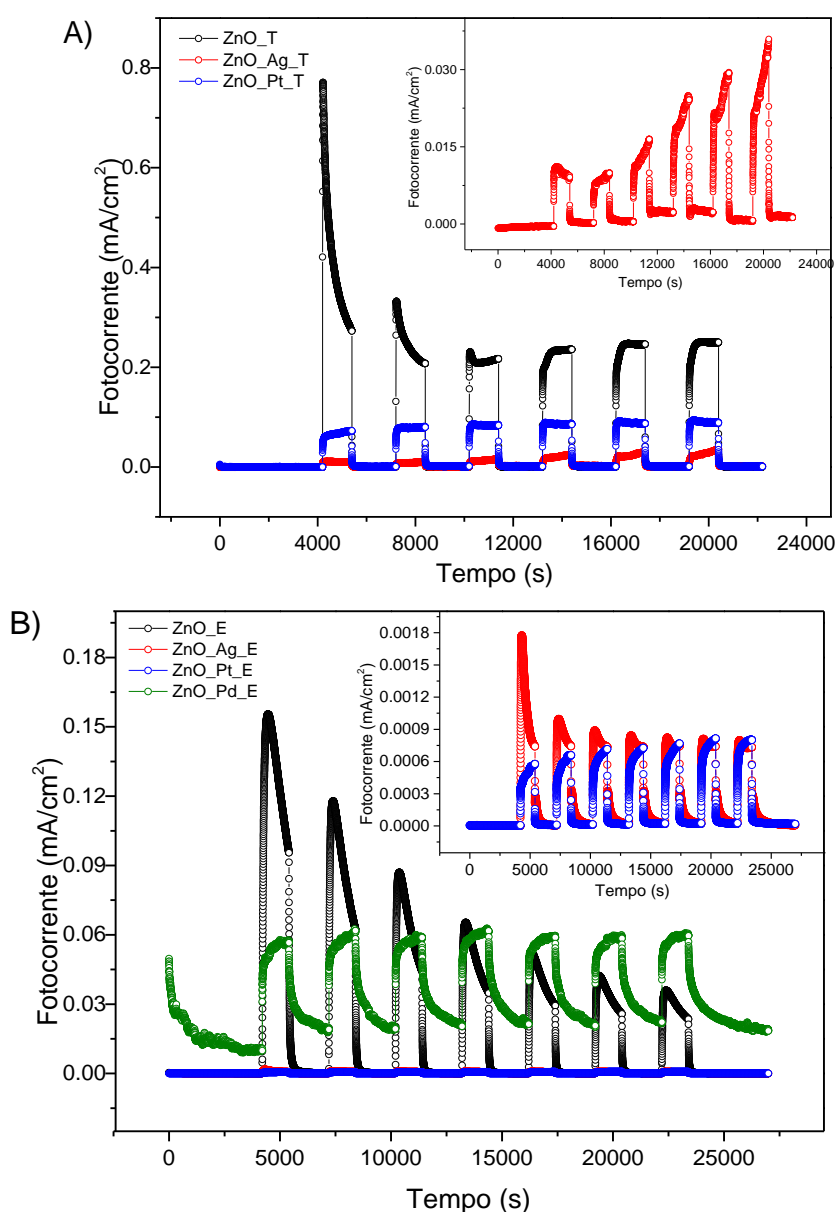
A Figura 34 mostra a densidade de fotocorrente em função do tempo para as estruturas tipo tetrapés e estrelas multipontas de ZnO puro e decorado com Ag, Pt e Pd. Diversos ciclos de 50 minutos foram realizados, no qual 20 minutos com o LED acionado e 30 minutos com o LED desligado. Nesta análise, utilizo-se um LED de comprimento de onda de 360nm. A energia de um fóton para este comprimento de onda é da ordem de $\sim 3,44\text{eV}$, região ultravioleta do espectro, que está acima da energia de *band gap* para o ZnO ($\sim 3,37\text{eV}$ para o bulk). A fotocorrente está relacionada com a relação $I_{PH} = I - I_P$, onde I é a corrente medida pelo equipamento e I_P é a corrente de polarização oriunda da diferença de potencial aplicada sem a iluminação, em meio ao escuro.

A Figura 34A mostra o gráfico da densidade de fotocorrente em função do tempo para as amostras com morfologia tetrapé para o ZnO puro e decorado. O detalhe da figura representa o gráfico para os tetrapés decorados com prata, em que a densidade de fotocorrente foi relativamente baixa. É importante ressaltar que não houve fotocondução significativa para as amostras de tetrapés decoradas com paládio. Na amostra de ZnO puro, também foram observados *overshoots*, que está relacionado com a acumulação de carga resultante do transporte não equilibrado de elétrons e buracos e, conseqüentemente, na recombinação do par (HWANG; MCNEILL; GREENHAM, 2009; LI et al., 2015). O fenômeno *overshoot* está

diretamente relacionado com a potência radiante da luz, cuja diminuição pode levar a ausência do fenômeno (HWANG et al., 2009).

Na Figura 34B é apresentada a fotocorrente por unidade de área para as amostras de ZnO pura e decorada com morfologia de estrelas multipontas. É observado, assim como nas amostras de tetrapés, o fenômeno *overshoot* para as amostras de ZnO puro e decorado com prata. A fotocorrente para as estrelas multipontas foram, de um modo geral, inferiores à dos tetrapés.

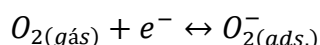
Figura 34 – Fotocorrente por unidade de área, (A) das amostras de tetrapés e (B) estrelas multipontas.



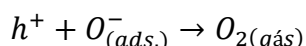
Fonte: Elaborado pelo autor.

O aumento da fotocorrente observado em algumas amostras no decorrer dos ciclos, pode estar relacionado principalmente ao aumento da temperatura do material com a incidência do feixe de luz, uma vez que, estudos indicam que o principal mecanismo de dessorção de um material sob a incidência da luz é o aquecimento local (SOMORJAI, 1994).

Para o ZnO, o funcionamento da fotocondução parte do princípio de que, no escuro, moléculas de oxigênio adsorvem na superfície das nanoestruturas, capturando elétrons livres do material semiconductor, transformando em íons de carga negativa. Com essa captura dos elétrons livres do semiconductor, ocorre o aumento da largura da camada de depleção (uma camada em um semiconductor que tem poucos portadores de carga livre, transportando carga elétrica entre zonas do material) perto da superfície das estruturas de ZnO. Isso provoca a diminuição da condutividade do material óxido semiconductor ZnO.



Após a exposição à luz, buracos e elétrons são foto-gerados. Então, esses buracos migram para a superfície do material e descarregam os íons oxigênio adsorvidos. A recombinação dos pares elétron-buraco também ocorre e auxilia no seguinte processo:

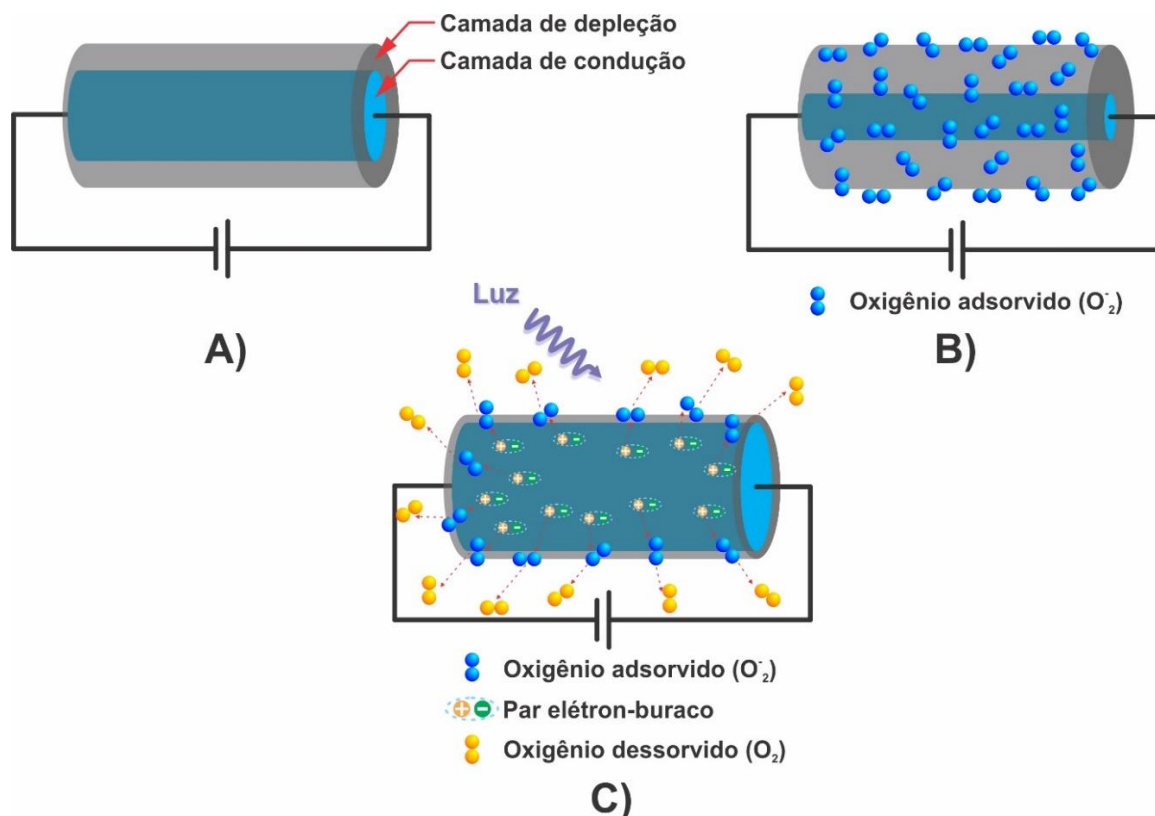


Ao mesmo tempo, os elétrons foto-gerados aumentam significativamente a condutividade do semiconductor ZnO. Esse ganho fotoelétrico sugere que uma propagação óptica (análogo à propagação elétrica convencional) está operando no semiconductor, em vez de um processo simples de captação da luz. Quando a luz estiver apagada, os elétrons foto-gerados ainda podem contribuir para o detector atual até que sejam capturados pelos estados de superfície através da barreira de potencial (por exemplo, através de um processo de quimissorção de oxigênio). Na Figura 35 é representado um esquema para o mecanismo de fotocondução do ZnO.

Espera-se que nanoestruturas cada vez menores possam aumentar ainda mais a sensibilidade dos aparelhos devido a um aumento da área de superfície em relação ao volume, o que pode levar à realização de detecção de fótons individuais (JUN et al., 2009; WANG, X. B.; LIU; ZHU, 2002). Além disso, a foto-resposta é

fortemente dependente das condições do gás ambiente, sendo lenta no vácuo e gases inertes (até vários minutos) e rápido no ar (<1 s) (LIU, MINGJIAO; KIM, 2004). A otimização da composição das nanoestruturas, por exemplo, através da modificação da superfície, pode melhorar as características do sensor.

Figura 35 – Diagrama esquemático da camada de depleção de ZnO, A) sem a adsorção de oxigênio, B) adsorção de oxigênio do ambiente e C) com a luz incidente.



Fonte: Elaborado pelo autor.

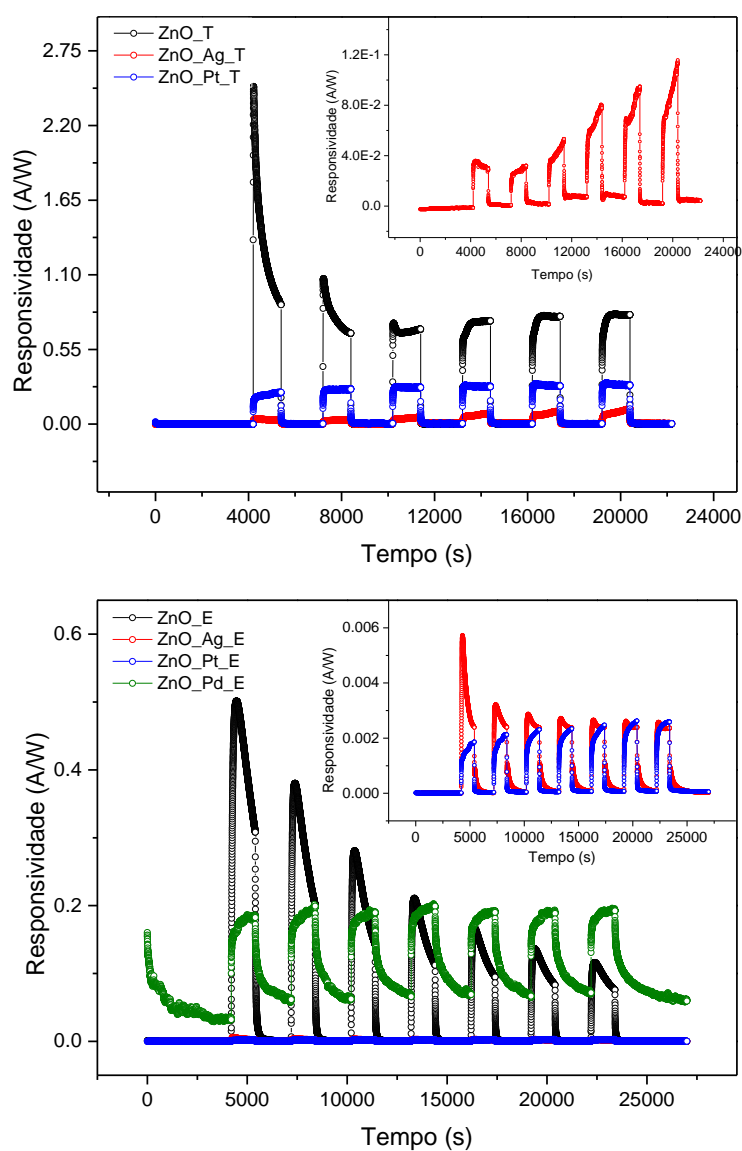
A Figura 36 mostra a responsividade \mathfrak{R} para as amostras de ZnO pura e decoradas com morfologia tipo tetrapés (A) e estrelas multipontas (B).

Para o cálculo da responsividade das amostras, inicialmente foi necessário a determinar a potência radiante emitida pelo LED com comprimento de onda de 360nm. Para isso, um fotodiodo calibrado em termos da responsividade em função do comprimento de onda foi utilizado e a partir da equação (1.3-6) a potência radiante por unidade de área pôde se calculada, alcançando o valor de, $P_{opt} = 0,85\text{mW/cm}^2$. Levando em consideração as especificações do fotodiodo, onde sua área exposta é de $12,96\text{mm}^2$, tem-se que a potência radiante efetiva, emitida pelo LED, foi de $0,111\text{mW}$. Com isso, pode-se determinar a potência radiante por unidade

de área para as amostras, cuja área efetiva de deposição da amostra é de 36mm^2 , resultando em uma potência radiante por unidade de área de $P_{\text{opt}} = 0,31\text{mW}/\text{cm}^2$, a qual foi utilizada, juntamente com a densidade de fotocorrente, para o cálculo da responsividade.

A responsividade das amostras de tetrapés foram elevadas em comparação as amostras de estrelas multipontas com valor da ordem de $0,8\text{ A/W}$.

Figura 36 – Responsividade das amostras de ZnO puro e decorado, para morfologia tipo tetrapés (A) e estrelas multipontas (B).



Fonte: Elaborado pelo autor.

5. CONCLUSÕES

Através das caracterizações realizadas, foi observado que os processos de sínteses, por hidrotermal assistido por micro-ondas e evaporação térmica por redução carbotérmica, foram bem-sucedidos em sintetizar duas morfologias distintas de ZnO (tetrapés e estrelas multipontas).

Na decoração das estruturas, de um modo geral, houve boa uniformidade das partículas metálicas aderidas à superfície do ZnO. No entanto, é observado, através de HRTEM, que os elementos Pt e Pd formam aglomerados de nanopartículas.

As respostas do sensor de gás para os materiais puros e decorados em temperatura de trabalho de 300°C, indicaram que houve um aumento do sinal para decoração com Ag na presença do gás H₂. Para as amostras de tetrapé em presença do gás NO₂, não houve eficiência nos resultados das amostras decoradas com prata e paládio e o material puro obteve um maior sinal. Já para o gás CO, somente é observado uma resposta do sensor para as estrelas multipontas decoradas com platina.

Com relação ao sensor de luz ou fotodetector, o ZnO apresentou boa responsividade para ambas morfologias de ZnO puras em temperatura ambiente com maior valor para os tetrapés.

REFERÊNCIAS

AGUIAR, R. **Síntese e Caracterização de Nanofitas de Óxido de Estanho**. 2004. 66 Mestrado em Engenharia de Materiais, UFSCar, São Paulo.

AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, v. 73, n. 3–4, p. 189-203, 6// 2004.

AL-HARDAN, N.; ABDULLAH, M. J.; AZIZ, A. A. The gas response enhancement from ZnO film for H₂ gas detection. **Applied Surface Science**, v. 255, n. 17, p. 7794-7797, 6/15/ 2009.

AN, S. et al. Enhanced gas sensing properties of branched ZnO nanowires. **Thin Solid Films**, v. 547, p. 241-245, 11/29/ 2013.

ANDERSON, J.; CHRIS, G. V. D. W. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

ASHOK, B.; DURGA, B. Pd-nanoparticle-decorated ZnO nanowires: ultraviolet photosensitivity and photoluminescence properties. **Nanotechnology**, v. 22, n. 26, p. 265501, 2011.

BAGNALL, D. M. et al. Optically pumped lasing of ZnO at room temperature. **Applied Physics Letters**, v. 70, n. 17, p. 2230-2232, 1997.

BAKRANIA, D. S.; WOOLDRIDGE, S. M. The Effects of Two Thick Film Deposition Methods on Tin Dioxide Gas Sensor Performance. **Sensors**, v. 9, n. 9, 2009.

BARSAN, N.; WEIMAR, U. Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors. **Journal of Electroceramics**, v. 7, n. 3, p. 143-167, 2001.

BISWAS, M.; MCGLYNN, E.; HENRY, M. O. Carbothermal reduction growth of ZnO nanostructures on sapphire—comparisons between graphite and activated charcoal powders. **Microelectronics Journal**, v. 40, n. 2, p. 259-261, 2// 2009.

BONET, F. et al. Synthesis of monodisperse Au, Pt, Pd, Ru and Ir nanoparticles in ethylene glycol. **Nanostructured Materials**, v. 11, n. 8, p. 1277-1284, 11// 1999.

BONET, F.; TEKAIA-ELHSISSEN, K.; SARATHY, K. V. Study of interaction of ethylene glycol/PVP phase on noble metal powders prepared by polyol process. **Bulletin of Materials Science**, v. 23, n. 3, p. 165-168, 2000.

CAI, W.; WAN, J. Facile synthesis of superparamagnetic magnetite nanoparticles in liquid polyols. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 305, n. 2, p. 366-370, 1/15/ 2007.

CHANG, C.-M.; HON, M.-H.; LEU, I.-C. Improvement in CO sensing characteristics by decorating ZnO nanorod arrays with Pd nanoparticles and the related mechanisms. **RSC Advances**, v. 2, n. 6, p. 2469-2475, 2012.

CHEN, Y.-J.; ZHU, C.-L.; XIAO, G. Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 129, n. 2, p. 639-642, 2/22/ 2008.

CHEN, Z.-G. et al. Synthesis and photoluminescence of tetrapod ZnO nanostructures. **Chemical Physics Letters**, v. 434, n. 4–6, p. 301-305, 2/5/ 2007.

CIKACH JR, F. S.; DWEIK, R. A. Cardiovascular Biomarkers in Exhaled Breath. **Progress in Cardiovascular Diseases**, v. 55, n. 1, p. 34-43, 7// 2012.

DE MOURA, A. P. et al. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, v. 181, n. 15–16, p. 775-780, 6/3/ 2010.

DENG, X. et al. Preparation, Characterization, and Mechanistic Understanding of Pd-Decorated ZnO Nanowires for Ethanol Sensing. **Journal of Nanomaterials**, v. 2013, p. 8, 2013.

DONG, H.; CHEN, Y. C.; FELDMANN, C. Polyol synthesis of nanoparticles: status and options regarding metals, oxides, chalcogenides, and non-metal elements. **Green Chemistry**, v. 17, n. 8, p. 4107-4132, 2015.

DZUNG VIET, D. et al. Micro/nano-mechanical sensors and actuators based on SOI-MEMS technology. **Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology**, v. 1, n. 1, p. 013001, 2010.

EL-SAYED, M. A. Some Interesting Properties of Metals Confined in Time and Nanometer Space of Different Shapes. **Accounts of Chemical Research**, v. 34, n. 4, p. 257-264, 2001/04/01 2001.

FENG, Q. et al. Fabrication and characterization of single ZnO microwire Schottky light emitting diodes. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 40, p. 436-438, 12// 2015.

FERRO, R.; RODRÍGUEZ, J. A.; BERTRAND, P. Peculiarities of nitrogen dioxide detection with sprayed undoped and indium-doped zinc oxide thin films. **Thin Solid Films**, v. 516, n. 8, p. 2225-2230, 2/29/ 2008.

FUJII, S. et al. Determination of acetone in saliva by reversed-phase liquid chromatography with fluorescence detection and the monitoring of diabetes mellitus patients with ketoacidosis. **Clinica Chimica Acta**, v. 430, p. 140-144, 3/20/ 2014.

GOH, E. G.; XU, X.; MCCORMICK, P. G. Effect of particle size on the UV absorbance of zinc oxide nanoparticles. **Scripta Materialia**, v. 78–79, p. 49-52, 5// 2014.

GREENWOOD, N. N. E., A. Zinc, Cadmium and Mercury. In: (Ed.). **Chemistry of the Elements (Second Edition)**. Oxford: Butterworth-Heinemann, 1997. cap. 29, p.1201-1226. ISBN 978-0-7506-3365-9.

GU, C. et al. Preferential growth of long ZnO nanowires and its application in gas sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 177, p. 453-459, 2// 2013.

GUO, J. et al. High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by Au nanoparticles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 199, p. 339-345, 8// 2014.

HAICK, H. et al. Assessment, origin, and implementation of breath volatile cancer markers. **Chemical Society Reviews**, v. 43, n. 5, p. 1423-1449, 2014.

HARRISON, S. E. Conductivity and Hall Effect of ZnO at Low Temperatures. **Physical Review**, v. 93, n. 1, p. 52-62, 01/01/ 1954.

HE, X. et al. Investigation on the enhancement of ultraviolet emission in Ag-ZnO microrods. **Applied Surface Science**, v. 283, p. 571-576, 10/15/ 2013.

HE, X. et al. Exotic 3D Hierarchical ZnO–Ag Hybrids as Recyclable Surface-Enhanced Raman Scattering Substrates for Multifold Organic Pollutant Detection. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2014, n. 14, p. 2432-2439, 2014.

HECK, N. C. Redução Carbotérmica (Redutor Sólido). In: (Ed.). **Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A**. Porto Alegre: UFRGS, 2007. cap. 8, p.25-30.

HOLICK, M. F. McCollum Award Lecture, 1994: vitamin D--new horizons for the 21st century. **Am J Clin Nutr**, v. 60, n. 4, p. 619-30, Oct 1994.

HOLICK, M. F. Shining light on the vitamin D: Cancer connection IARC report. **Dermato-endocrinology**, v. 1, n. 1, p. 4-6, Jan-Feb 01/07/received 01/09/accepted 2009.

HOU, K. et al. Influence of synthesis temperature on ZnO nanostructure morphologies and field emission properties. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v. 41, n. 3, p. 470-473, 1// 2009.

HSIAO, C. C. et al. Residual stresses and mechanical properties of a ZnO pyroelectric sensor. **Theoretical and Applied Fracture Mechanics**, v. 52, n. 1, p. 1-6, 8// 2009.

HSUEH, T.-J.; HSU, C.-L. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 131, n. 2, p. 572-576, 5/14/ 2008.

HUANG, J. et al. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering: B**, v. 150, n. 3, p. 187-193, 5/25/ 2008.

HUTSON, A. R. Hall Effect Studies of Doped Zinc Oxide Single Crystals. **Physical Review**, v. 108, n. 2, p. 222-230, 10/15/ 1957.

HWANG, I.; MCNEILL, C. R.; GREENHAM, N. C. Drift-diffusion modeling of photocurrent transients in bulk heterojunction solar cells. **Journal of Applied Physics**, v. 106, n. 9, p. 094506, 2009.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Oxygen vacancies in ZnO. **Applied Physics Letters**, v. 87, n. 12, p. 122102, 2005.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. New insights into the role of native point defects in ZnO. **Journal of Crystal Growth**, v. 287, n. 1, p. 58-65, 2006.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Hydrogen multicentre bonds. **Nat Mater**, v. 6, n. 1, p. 44-47, 01//print 2007.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 76, n. 16, p. 165202, 2007.

JOSHI, R. K. et al. Au Decorated Zinc Oxide Nanowires for CO Sensing. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, n. 36, p. 16199-16202, 2009/09/10 2009.

JUN, J. H. et al. Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, v. 35, n. 7, p. 2797-2801, 9// 2009.

JUNG, D.-Y. et al. Performance-enhanced ZnO nanorod-based piezoelectric nanogenerators on double-sided stainless steel foil. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 641, p. 163-169, 8/25/ 2015.

KAERUKSA, B. et al. Density functional studies of small gases adsorbed on the ZnO sodalite-like cage and its adsorption abilities. **Computational and Theoretical Chemistry**, v. 1020, p. 100-107, 9/15/ 2013.

KALHOR, D.; MOHAJERANI, E.; HASHEMI POUR, O. The effect of Indium metal nanoparticles on the electronic properties of organic light emitting diodes (OLEDs). **Journal of Luminescence**, v. 167, p. 376-380, 11// 2015.

KAWAMURA, F. et al. Impurity effect on $\langle 111 \rangle$ and $\langle 110 \rangle$ directions of growing SnO₂ single crystals in SnO₂-Cu₂O flux system. **Journal of Crystal Growth**, v. 233, n. 1-2, p. 259-268, 11// 2001.

KHARISOV, B. I.; KHARISSOVA, O. V.; MÉNDEZ, U. O. **Microwave Hydrothermal and Solvothermal Processing of Materials and Compounds**. 2012.

KOHAN, A. F. et al. First-principles study of native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v. 61, n. 22, p. 15019-15027, 06/01/ 2000.

LI, D. et al. Surfactant-free hydrothermal fabrication of monoclinic BiVO₄ photocatalyst with oxygen vacancies by copper doping. **RSC Advances**, v. 5, n. 19, p. 14374-14381, 2015.

LIM, Y. S. et al. Carbothermal synthesis of ZnO nanocomb structure. **Materials Science and Engineering: B**, v. 129, n. 1–3, p. 100-103, 4/15/ 2006.

LIM, Y. S. et al. Effect of carbon source on the carbothermal reduction for the fabrication of ZnO nanostructure. **Applied Surface Science**, v. 253, n. 3, p. 1601-1605, 11/30/ 2006.

LIU, C.-Y.; CHEN, C.-F.; LEU, J.-P. Fabrication and CO Sensing Properties of Mesostructured ZnO Gas Sensors. **Journal of The Electrochemical Society**, v. 156, n. 1, p. J16-J19, January 1, 2009 2009.

LIU, D. H. et al. Preparation and photoluminescence of ZnO nanostructures by thermal evaporation growth without catalysts. **Materials Science and Engineering: B**, v. 121, n. 1–2, p. 77-80, 7/25/ 2005.

LIU, M.; KIM, H. K. Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma. **Applied Physics Letters**, v. 84, n. 2, p. 173-175, 2004.

LIU, M. et al. Improvement of the light extraction efficiency of light-emitting diodes based on ZnO nanotubes. **Photonics and Nanostructures - Fundamentals and Applications**, v. 16, p. 9-15, 8// 2015.

MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, S. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. **Solid State Communications**, v. 94, n. 4, p. 251-254, 1995/04/01 1995.

MANSOOR, M. et al. Silicon diode temperature sensors—A review of applications. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 232, p. 63-74, 8/1/ 2015.

MATSUNAGA, N. et al. Diffusion equation-based study of thin film semiconductor gas sensor-response transient. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 83, n. 1–3, p. 216-221, 3/15/ 2002.

MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Tilden Lecture. Applications of microwave dielectric heating effects to synthetic problems in chemistry. **Chemical Society Reviews**, v. 20, n. 1, p. 1-47, 1991.

OCAKOGLU, K. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis and characterization of ZnO nanorods. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, v. 148, p. 362-368, 9/5/ 2015.

PAN, C. T. et al. Ultrasonic sensing device with ZnO piezoelectric nanorods by selectively electro spraying method. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 216, p. 318-327, 9/1/ 2014.

PARK, J.-H.; CHOI, Y.-J.; PARK, J.-G. Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O₂-assisted carbothermal reduction process. **Journal of Crystal Growth**, v. 280, n. 1–2, p. 161-167, 6/15/ 2005.

PARK, N.-K. et al. The growth of ZnO nano-wire by a thermal evaporation method with very small amount of oxygen. **Current Applied Physics**, v. 6, Supplement 1, p. e176-e181, 8// 2006.

PARK, S. et al. Enhanced photoluminescence of Au-functionalized ZnO nanorods annealed in a hydrogen atmosphere. **Journal of Luminescence**, v. 147, p. 5-8, 3// 2014.

PAULING, L. et al. Quantitative Analysis of Urine Vapor and Breath by Gas-Liquid Partition Chromatography. **Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America**, v. 68, n. 10, p. 2374-2376, 1971.

PAWLOWSKA, E.; WYSOKINSKI, D.; BLASIAK, J. Nucleotide Excision Repair and Vitamin D—Relevance for Skin Cancer Therapy. **International Journal of**

Molecular Sciences, v. 17, n. 4, p. 372, 04/06 01/27/received 03/04/accepted 2016.

PENN, R. L.; BANFIELD, J. F. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. **Science**, v. 281, n. 5379, p. 969-971, 1998.

PROTECTION, T. I. C. O. N.-I. R. GUIDELINES ON LIMITS OF EXPOSURE TO ULTRAVIOLET RADIATION OF WAVELENGTHS BETWEEN 180 nm AND 400 nm (INCOHERENT OPTICAL RADIATION). **Health Physics**, v. 87, n. 2, p. 171-186, 2004.

QIAO, Q. et al. Surface plasmon enhanced electrically pumped random lasers. **Nanoscale**, v. 5, n. 2, p. 513-517, 2013.

RASHID, T.-R.; PHAN, D.-T.; CHUNG, G.-S. A flexible hydrogen sensor based on Pd nanoparticles decorated ZnO nanorods grown on polyimide tape. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 185, p. 777-784, 8// 2013.

REYNOLDS, D. C.; LOOK, D. C.; JOGAI, B. Optically pumped ultraviolet lasing from ZnO. **Solid State Communications**, v. 99, n. 12, p. 873-875, 1996/09/01 1996.

SEGURA, R. et al. Development of electrochemical sensors for the determination of selenium using gold nanoparticles modified electrodes. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 263-269, 12/1/ 2015.

SHI, L. et al. Improved resistance switching in ZnO-based devices decorated with Ag nanoparticles. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 44, n. 45, p. 455305, 2011.

SILVA, L. J. V. D. **Produção e caracterização de filmes finos de ZnO**. 2010. Universidade Federal de Santa Maria

SOMORJAI, G. A. **Introduction to surface chemistry and catalysis**. Wiley, 1994. ISBN 9780471031925.

STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy: Part I: Historical background and fundamentals of wave-

matter interaction. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 31, n. 2, p. 87-100, 1996/01/01 1996a.

_____. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy: Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. **Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy**, v. 31, n. 2, p. 101-113, 1996/01/01 1996b.

TAUC, J. Optical properties and electronic structure of amorphous Ge and Si. **Materials Research Bulletin**, v. 3, n. 1, p. 37-46, 1968/01/01 1968.

TIAN, F.; LIU, Y.; GUO, K. Au nanoparticle modified flower-like ZnO structures with their enhanced properties for gas sensing. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 21, p. 140-145, 5// 2014.

TIAN, T. et al. Synthesis of large size ZnO microrods by a simple way of thermal evaporation. **Ceramics International**, v. 41, Supplement 1, p. S774-S778, 7// 2015.

TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave synthesis of nanoporous materials. **Chemphyschem**, v. 7, n. 2, p. 296-319, Feb 13 2006.

VAN DE WALLE, C. G. Hydrogen as a Cause of Doping in Zinc Oxide. **Physical Review Letters**, v. 85, n. 5, p. 1012-1015, 07/31/ 2000.

VLASENKO, L. S.; WATKINS, G. D. Optical detection of electron paramagnetic resonance in room-temperature electron-irradiated ZnO. **Physical Review B**, v. 71, n. 12, p. 125210, 03/21/ 2005.

VUONG, N. M.; KIM, D.; KIM, H. Surface gas sensing kinetics of a WO₃ nanowire sensor: part 1—oxidizing gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 220, p. 932-941, 12/1/ 2015.

WAHAB, R. et al. Synthesis and characterization of hydrozincite and its conversion into zinc oxide nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 461, n. 1–2, p. 66-71, 8/11/ 2008.

WANG, C. et al. Electrically pumped random lasing from hydrothermal ZnO films of large grains. **Applied Surface Science**, v. 332, p. 620-624, 3/30/2015.

WANG, X. B.; LIU, Y. Q.; ZHU, D. B. Two- and Three-Dimensional Alignment and Patterning of Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, v. 14, n. 2, p. 165-167, 2002.

WANG, Y. et al. Love wave hydrogen sensors based on ZnO nanorod film/36°YX-LiTaO₃ substrate structures operated at room temperature. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 158, n. 1, p. 97-103, 11/15/2011.

WANG, Z. L. Ten years' venturing in ZnO nanostructures: from discovery to scientific understanding and to technology applications. **Chinese Science Bulletin**, v. 54, n. 22, p. 4021-4034, 2009.

WANG, Z. L.; KONG, X. Y.; ZUO, J. M. Induced Growth of Asymmetric Nanocantilever Arrays on Polar Surfaces. **Physical Review Letters**, v. 91, n. 18, p. 185502, 10/30/2003.

WEI, C. S. et al. Partial-electroded ZnO pyroelectric sensors for responsivity improvement. **Sensors and Actuators A: Physical**, v. 128, n. 1, p. 18-24, 3/31/2006.

WU, J.-J. et al. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes. **Applied Physics Letters**, v. 81, n. 7, p. 1312-1314, 2002.

XIA, Y. et al. One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. **Advanced Materials**, v. 15, n. 5, p. 353-389, 2003.

XIANG, Q. et al. Ag nanoparticle embedded-ZnO nanorods synthesized via a photochemical method and its gas-sensing properties. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 143, n. 2, p. 635-640, 1/7/2010.

XING, Y. J. et al. Nanotubular structures of zinc oxide. **Solid State Communications**, v. 129, n. 10, p. 671-675, 3//2004.

XIONG, Y. et al. Poly(vinyl pyrrolidone): A Dual Functional Reductant and Stabilizer for the Facile Synthesis of Noble Metal Nanoplates in Aqueous Solutions. **Langmuir**, v. 22, n. 20, p. 8563-8570, 2006/09/01 2006.

YANG, P.-Y. et al. Photoresponse of hydrothermally grown lateral ZnO nanowires. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 24, p. 7328-7332, 10/1/ 2010.

ZAK, A. K. et al. Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol-gel combustion method. **Ceramics International**, v. 37, n. 1, p. 393-398, 1// 2011.

ZHANG, Y. et al. A Simple Method To Synthesize Nanowires. **Chemistry of Materials**, v. 14, n. 8, p. 3564-3568, 2002/08/01 2002.

ZHANG, Y.; XIANG, Q.; XU, J. High Performance Chemical Sensors Constructed by Noble Metal Nanoparticles Decorated ZnO Nanowires. **Sensor Letters**, v. 9, n. 1, p. 332-337, // 2011.

ZHANG, Y. et al. Decoration of ZnO nanowires with Pt nanoparticles and their improved gas sensing and photocatalytic performance. **Nanotechnology**, v. 21, n. 28, p. 285501, Jul 16 2010.

ZHAO, Y. et al. Pt/ZnO nanoarray nanogenerator as self-powered active gas sensor with linear ethanol sensing at room temperature. **Nanotechnology**, v. 25, n. 11, p. 115502, Mar 21 2014.

ZHONG LIN, W. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. R829, 2004.