

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

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE ZnO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA E
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS: CARACTERIZAÇÃO COMO
SENSOR

Araraquara
2012

RANILSON ANGELO DA SILVA

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE ZnO POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA E
HIDROTERMAL ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS: CARACTERIZAÇÃO COMO
SENSOR

Dissertação apresentada como requisito para a obtenção do título de mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais ao Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais (POSMAT) da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.

Orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara

2012

Silva, Ranilson Angelo.

CARACTERIZAÇÃO SENSORA DE NANOESTRUTURAS DE ZnO
OBTIDAS POR REDUCAO CARBOTÉRMICA / Ranilson Angelo
da Silva - Araraquara, 2012.

77 f. : il.

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Dissertação (Mestrado) - Universidade Estadual
Paulista. Instituto de Química, Araraquara, 2012.

1. Óxido de zinco. 2 Redução carbotérmica. 3
Hidrotermal assistido por micro-ondas. 4 Sensor. I
- Universidade Estadual Paulista. Faculdade de
Ciências. II - Título.

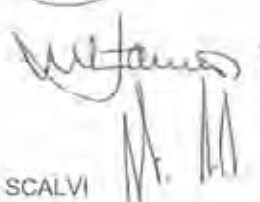
ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE Mestrado DE RANILSON ANGELO DA SILVA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 13 dias do mês de janeiro do ano de 2012, às 14:00 horas, no(a) Anfiteatro da Biblioteca do Instituto de Química de Araraquara, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. MARCELO ORNAGHI ORLANDI do(a) Departamento de Físico-Química / Instituto de Química de Araraquara, Profa. Dra. SONIA MARIA ZANETTI do(a) SENCER Sensores Cerâmicos Ltda., Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE Mestrado de RANILSON ANGELO DA SILVA, intitulado "CARACTERIZAÇÃO SENSORA DE NANOESTRUTURAS DE ZnO OBTIDAS POR REDUÇÃO CARBOTÉRMICA". 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



Profa. Dra. SONIA MARIA ZANETTI



Prof. Dr. LUIS VICENTE DE ANDRADE SCALVI

AGRADECIMENTOS

Agradeço a minha família a confiança, união e o incentivo em horas de dificuldades e desmotivação.

Ao professor Marcelo Ornaghi Orlandi a oportunidade da realização deste trabalho e por sua orientação.

Ao professor Silvio Rainho Teixeira a amizade e por me proporcionar os primeiros passos no meio científico.

Ao professor Mario Cilense por sempre estar disposto a ajudar a todos no laboratório.

A todos os amigos e funcionários do IQ-UNESP e do LIEC o ótimo convívio, tornando o ambiente de trabalho mais agradável e descontraído. Em especial ao mano Fernando Modesto, ao mano Tarek, ao mano Eurípedes, ao mano Pedro Suman, ao grande Mestre La Porta, a Elen Poliani, as trocas de ideias e por partilharem das mesmas metas.

Ao Sr. Felix a ajuda e gerência durante o desenvolvimento do trabalho.

A Neide a paciência e disposição na operação do equipamento de difração de raios-X.

A CNPq a concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

O trabalho objetiva a realização do crescimento de materiais nanoestruturados de óxido de zinco (ZnO) pelo método de redução carbotérmica e um estudo de suas propriedades como sensor, utilizando ZnO e distintas fontes de carbono (grafite e negro de fumo) como materiais de partida. Para efeito de comparação, o método hidrotermal assistido por micro-ondas (HAM) também foi utilizado como processo de síntese das nanoestruturas. Os materiais obtidos das sínteses foram caracterizados por difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por campo (MEV-FEG), além de microscopia eletrônica de transmissão (MET). Por meio destas técnicas de caracterização, mostrou-se a eficiência da obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco, sendo que a morfologia do material resultante é fortemente dependente do método utilizado. Testes para sensor de gás e luz foram realizados em amostras selecionadas utilizando como critério sua morfologia nanométrica e uniformidade de crescimento. Para medidas com gás, utilizou-se o oxigênio e também o hidrogênio. A medida foi realizada em uma câmara hermeticamente fechada com controle da temperatura e do fluxo dos gases, onde foi inserido um eletrodo interdigital de alumina com trilhas de contato de ouro para qual foi utilizado para depositar as estruturas de ZnO. Para alimentação do sistema, foi utilizada uma fonte de tensão estabilizada, que é operada remotamente e tem sensibilidade na medida da corrente em picoampère, possibilitando assim maior precisão nas medidas. Para as medidas de sensor de luz, foi utilizado o mesmo eletrodo interdigital supracitado, mas o material foi exposto a uma lâmpada de xenônio com intensidade equivalente à metade da intensidade da luz solar. Com relação às medidas das propriedades como sensor de gás e luz, foram analisados parâmetros como: resposta do sensor, sinal, sensibilidade e tempo de resposta. Parâmetros que são essenciais para uma constatação da eficiência do material sensor. Dentre as nanoestruturas utilizadas nas medidas sensoras, tomando como base os parâmetros sensor medidos, constatou-se, de um modo geral, que houve melhor desempenho para aqueles produzidos pelo método HAM.

Palavras chaves: Óxido de zinco. Redução carbotérmica. Hidrotermal assistido por micro-ondas. Sensor.

Abstract

The work aims to conduct a study on the growth of nanostructured materials of zinc oxide (ZnO) by carbothermal reduction process and its sensor properties for both gas and light stimulus. For comparison, the microwave-assisted hydrothermal method (MAH) was also used as synthesis process of nanostructures. The synthesized materials were characterized by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FEG-SEM) and transmission electron microscopy (TEM). Through these characterization techniques it was showed that synthesis methods are efficient, and the morphology of the resulting material depends on the method used. Sensor tests were performed for some samples, using as selection criteria the size and morphology of the material. For sensor characterization it was used hydrogen and oxygen gases. A sealed chamber with controlled temperature and gas flow was used to perform the measurements, which was connected to a stabilized voltage source. This source is operated remotely and has a sensitivity in the current measurement of picoampère, allowing greater accuracy in the measurement. For the deposition ZnO nanostructures, was used an Alumina interdigital electrode with tracks of gold contact. To measure the light sensor, the same electrode above mentioned was exposed to the beam with an intensity of half of Sun radiation (xenon lamp). Regarding the sensor properties (gas and radiation) it was analyzed the response of the sensor, signal, sensitivity and response time, which are essential parameters for the efficiency a sensor material. Through analysis of sensor measurements, it was found that the samples synthesized by HAM had better sensor performance than the obtained by carbothermal reduction process.

Keywords: zinc oxide; gas sensor; light sensor.

Lista de Figuras

Figura 1.1 – Tipos de nanoestruturas. (A) 0D nanoesferas e clusters, (B) 1D nanobastões e nanofios, (C) 2D filmes finos e nanoredes.	14
Figura 1.2 – Estrutura da Wurtzita.	16
Figura 1.3 – Diagrama de fase P–T (Pressão x Temperatura) para a formação do <i>rocksalt</i>	17
Figura 1.4 – Esquema de crescimento de <i>whiskers</i> de Si via fase vapor VLS dos trabalhos de Wagner e Ellis.....	21
Figura 1.5 – Modelo esquemático das estruturas e correspondente energia de bandas de um óxido semiconductor onde E_c é o nível de energia de condução, E_d é o nível de energia de possíveis doadores, E_f é o nível de energia de Fermi.	27
Figura 3.1 – Imagem ilustrativa do forno.	31
Figura 3.2 – Micro-ondas adaptado e célula reacional com controle de pressão.	32
Figura 3.3 – Câmara para testes de sensor de gás e eletrodo interdigital pra deposição das amostras.....	35
Figura 3.4 – Câmara escura para realização das medidas sensoras de radiação. ...	36
Figura 4.1 – Material aderido à barquinha e coletado na extremidade do forno resultante da síntese pelo método de redução carbotérmica.	37
Figura 4.2 – Padrão de DRX do ZnO obtido por redução carbotérmica com grafite como agente redutor, com uma estrutura wurtzita.	38
Figura 4.3 – FEG–MEV das estruturas de ZnO sintetizadas por redução carbotérmica VS com grafite como agente redutor.	39
Figura 4.4 – Imagens FEG–MEV do ZnO, com grafite, crescidas em substrato de silício.	40

Figura 4.5 – Imagens FEG–MEV de ZnO com negro de fumo.	41
Figura 4.6 – Imagens FEG-MEV de ZnO sintetizadas com negro de fumo.	41
Figura 4.7 – Imagens FEG–MEV do ZnO com negro de fumo crescidas em substrato de silício.	42
Figura 4.8 – Imagens de tetrapés das amostras de ZnO obtidas pelo processo de redução carbotérmica com negro de fumo.	43
Figura 4.9 – a) Imagem de MET de um pé de uma estrutura tetrapé. b) Imagem de HRTEM referente ao quadrado marcado na Figura 18a. c) Imagem de um tetrapé de ZnO isolado. No detalhe é observado o padrão de difração para o ZnO.	44
Figura 4.10 – Difratoograma da amostra de ZnO sintetizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com tempo de patamar de 2 minutos.	46
Figura 4.11 – Imagens de FEG–MEV das estruturas de ZnO obtidas pelo método HAM com um tempo de patamar de 2 minutos.	47
Figura 4.12 – Difratoograma da amostra de óxido de zinco com tempo de patamar de 4 minutos em síntese hidrotermal micro-ondas.	48
Figura 4.13 – Imagens de FEG–MEV das estruturas de ZnO obtidas por HAM com um tempo de patamar de 4 minutos.	49
Figura 4.14 – Difratoograma de raio X para ZnO sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas para tempo de patamar de 20min.	49
Figura 4.15 – Imagens FEG-MEV de ZnO obtidas pelo método HAM com tempo de patamar de 20 minutos.	50
Figura 4.16 – Relação entre a condutância na ausência e presença do estímulo do gás oxigênio para o fluxo de 20 cm ³ /min nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C. ...	53
Figura 4.17 – Resposta do sensor para as amostras de ZnO obtidas por HAM em uma exposição ao gás O ₂ com fluxo de 0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 20 cm ³ /min.	54

Figura 4.18 – Sinal do sensor para o gás oxidante O ₂ com fluxos de 0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 20 cm ³ /min.	56
Figura 4.19 – Sensibilidade do sensor para os fluxos 0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 20 cm ³ /min.	57
Figura 4.20 – Resposta do sensor em termos da condutância para os tetrapés.....	58
Figura 4.21 – Sinal do sensor dos tetrapés para o gás O ₂	59
Figura 4.22 – Sensibilidade do sensor das amostras de tetrapés.	59
Figura 4.23 – Relação entre o estímulo e ausência do fluxo de gás hidrogênio para o fluxo de 20 cm ³ /min nas temperaturas de 225, 275 e 300 °C.....	61
Figura 4.24 – Resposta sensora dos tetrapés para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm ³ /min.	62
Figura 4.25 – Sinal do sensor para o gás hidrogênio dos tetrapés nos fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm ³ /min.....	63
Figura 4.26 – Sensibilidade ao gás hidrogênio da amostra de tetrapés para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm ³ /min.....	64
Figura 4.27 – Resposta do sensor para fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm ³ /min. para as amostras de estrelas sintetizadas pelo processo HAM.	65
Figura 4.28 – Representação do sinal do sensor para as estrelas obtidas pelo método HAM.	66
Figura 4.29 – Sensibilidade em função do fluxo para o gás hidrogênio das amostras de estrelas obtidas via HAM.....	67
Figura 4.30 – Resposta fotocondutora em termos de condutância das estruturas tetrapés do ZnO.sintetizadas pelo processo de redução carbotérmica.....	69
Figura 4.31 – Fotocondutividade das amostras obtidas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas para o patamar de 20 minutos.....	70

Lista de Tabelas

Tabela 4.1 – Variação da condutância com o aumento do fluxo para amostra obtidas por HAM.	54
Tabela 4.2 – Tempo de resposta e de recuperação para o ZnO sintetizado por HAM.	55
Tabela 4.3 – Variação da condutância com o aumento do fluxo para amostra obtidas por RC.	58
Tabela 4.4 – Tempo de resposta e recuperação para os tetrapés sintetizado por RC.	60
Tabela 4.5 – Valores reais do aumento da condutância para os tetrapés.	62
Tabela 4.6: Tempo de resposta e recuperação para os tetrapés em meio ao gás hidrogênio.....	64
Tabela 4.7 – Valores efetivos do aumento da condutância para o material com morfologia de estrela obtidos via HAM.....	66
Tabela 4.8 – Tempo de resposta e recuperação para o fluxo de gás hidrogênio das estrelas para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm ³ /min.	67

Lista de abreviaturas e siglas

ZnO	Óxido de zinco.
VS	Vapor-sólido.
RC	Redução carbotérmica.
VLS	Vapor-líquido-sólido.
HAM	Hidrotermal assistido por micro-ondas.
NF	Negro de fumo.
DRX	Difração de raios-X.
FEG-MEV	Microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão por efeito de campo.
MET	Microscopia eletrônica de transmissão.

Sumário

1. Introdução	14
1.1. Nanoestruturas.....	14
1.2. Óxido de Zinco	16
1.3. Métodos de síntese	18
1.3.1. Evaporação térmica/ Vapor – Sólido (VS)	18
1.3.2. Vapor – líquido – sólido (VLS)	20
1.3.3. Hidrotermal assistido por micro-ondas	22
1.4. Sensores de óxidos metálicos semicondutores (ZnO)	24
1.4.1. Sensores de Gases	24
1.4.2. Sensores de Luzes	26
2. Objetivos	29
2.1. Objetivo Geral	29
2.2. Objetivos Específicos	29
3. Metodologia Experimental	30
3.1. Crescimento dos materiais nanoestruturados	30
3.2. Caracterização morfológica e estrutural.....	32
3.2.1. Difração de raios X (DRX)	32
3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	33
3.2.3. Microscopia Eletrônica Transmissão (MET)	34
3.3. Medidas das propriedades sensor dos materiais	34
3.3.1. Sensores de gás.....	34

3.3.2. Sensores de Luz.....	36
4. Resultados	37
4.1. Morfológico e estrutural.....	37
4.1.1. ZnO sintetizado pelo método de RC (Grafite).....	37
4.1.2. ZnO sintetizado pelo método de RC (Negro de fumo).....	40
4.1.3. ZnO sintetizado pelo método HAM.	45
4.1.3.1. HAM com 2 minutos de patamar.....	45
4.1.3.2. HAM com 4 minutos de patamar.....	47
4.1.3.3. HAM com 20 minutos de patamar.....	49
4.2. Caracterização das Propriedades Sensora dos Materiais.....	51
4.2.1. Sensor de Gás.....	51
4.2.1.1. Gás Oxigênio	51
4.2.1.2. Gás Hidrogênio	60
4.2.2. Sensor de luz.....	68
5. Conclusão	72
Referências	74

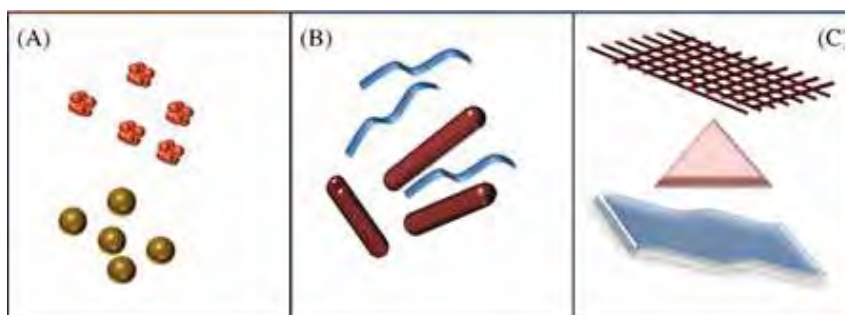
1. Introdução

1.1. Nanoestruturas

O termo nano é um prefixo grego que significa anão. A nanoescala é atribuída a tudo que apresenta como tamanho característico de 0,1 a 100 nanômetros (nm). Sendo este limite referente à escala atômica e molecular. Com isso, pode-se atribuir à nanotecnologia a manipulação de átomos em escala nanométrica, ou seja, em uma escala 1 bilhão de vezes menor que o metro ou 1 milhão de vezes menor que o milímetro, um espaço que é suficiente para no máximo 10 átomos.

Materiais nanoestruturados são aqueles que apresentam pelo menos uma de suas dimensões inferior a 100 nm. Em materiais sólidos cristalinos, diferentes nanoestruturas são obtidas para distintos números de dimensões na escala nanométrica. Materiais com variações no número de dimensões podem ser classificados em zero dimensional (0D), unidimensional (1D) e bidimensionais (2D), como ilustrado na Figura 1.1. Podem-se definir nanoestruturas zero dimensional como sendo materiais que apresentam todas as suas dimensões em escala nanométrica (nanopartículas, nanoesferas, pontos quânticos ou átomos artificiais); 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). As dimensões das nanoestruturas desempenham um papel crucial na determinação das propriedades dos materiais, devido às diferentes formas que os átomos interagem entre si dependendo da dimensão do material.

Figura 1.1 – Tipos de nanoestruturas. (A) 0D nanoesferas e clusters, (B) 1D nanobastões e nanofios, (C) 2D filmes finos e nanoredes [1].



Experimentalmente, podem-se confinar os portadores de carga (elétrons e buracos) espacialmente em estruturas semicondutoras em uma (fios quânticos), duas (poços quânticos) ou zero dimensões (pontos quânticos) com um controle da ordem de uma monocamada atômica. Com a utilização de materiais semicondutores de diferentes *gaps* entre as bandas de valência e condução, é possível construir sequências de barreiras de potenciais e poços quânticos [2].

Geralmente, as dimensões envolvidas em nanoestruturas são comparáveis ao comprimento de onda de de Broglie dos elétrons, revelando assim a natureza quântica dos portadores presente nos sistemas. Devido ao confinamento nessas dimensões, os portadores apresentam uma alteração na ocupação dos estados de energia e podem exibir propriedades elétricas não usuais. Os efeitos quânticos, devido ao tamanho das dimensões envolvidas, que surgem em dispositivos semicondutores, dependem da forma do potencial de confinamento e de suas dimensões laterais. Poços quânticos retangulares bidimensionais, unidimensionais e zero dimensional de diferentes formas, podem ser obtidos dependendo da técnica de fabricação. Portanto, a tecnologia de fabricação tem um papel crucial na determinação do fenômeno de quantização desejada [3,4].

Estruturas 1D são as de menor dimensão que podem ser facilmente utilizadas para o transporte eficiente de elétrons e éxcitons (par elétron buraco) e, portanto, é crucial para a integração de dispositivos em nanoescala. Nos últimos anos, houve um grande interesse em nanoestruturas semicondutoras 1D (nanotubos, nanofios, nanobastões) tornando-se foco de muitas pesquisas, tanto teóricas quanto experimentais, devido a suas aplicações exclusivas na fabricação de dispositivos eletrônicos, optoeletrônicos e sensores em escala nanométrica [4–7]. Elas possuem propriedades intrinsecamente associadas à baixa dimensionalidade e ao tamanho de confinamento, o que se faz possível a construção de nanodispositivos.

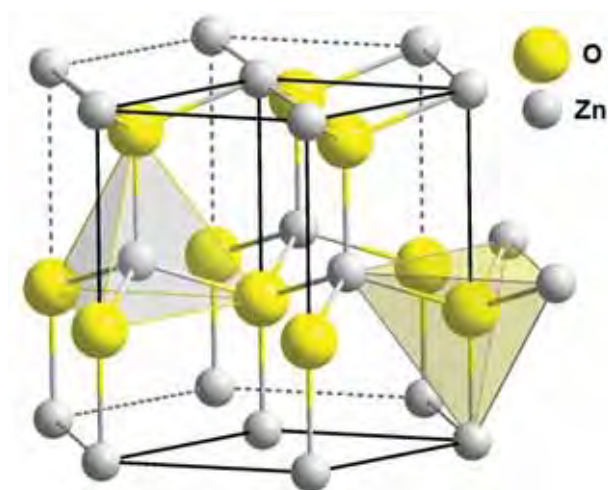
A anisotropia intrínseca aos sistemas 1D, é outro parâmetro de total importância que estabelece as propriedades fundamentais para a construção de dispositivos fotoeletrônicos, isso se deve a sua propriedade de reagir diferentemente segundo a direção de propagação de um determinado fenômeno físico, como a propagação da luz ou do calor [1].

1.2. Óxido de Zinco

O composto inorgânico óxido de zinco com a estequiometria ZnO apresenta-se geralmente como um pó branco, praticamente insolúvel em água e álcool, mas solúvel na maioria dos ácidos. O ZnO é um semicondutor de *band gap* longo (3.3 eV em temperatura ambiente ~300K). O ZnO é um semicondutor do tipo-n porque as vacâncias de oxigênio, produzidas durante a síntese, e os átomos de zinco intersticiais, presentes no cristal, comportam-se como doadores de elétrons para a banda de condução. Esse semicondutor tem várias propriedades favoráveis: boa transparência na região visível do espectro eletromagnético, alta mobilidade de elétrons, alto valor de *band gap*, luminescência à temperatura ambiente, entre outras.

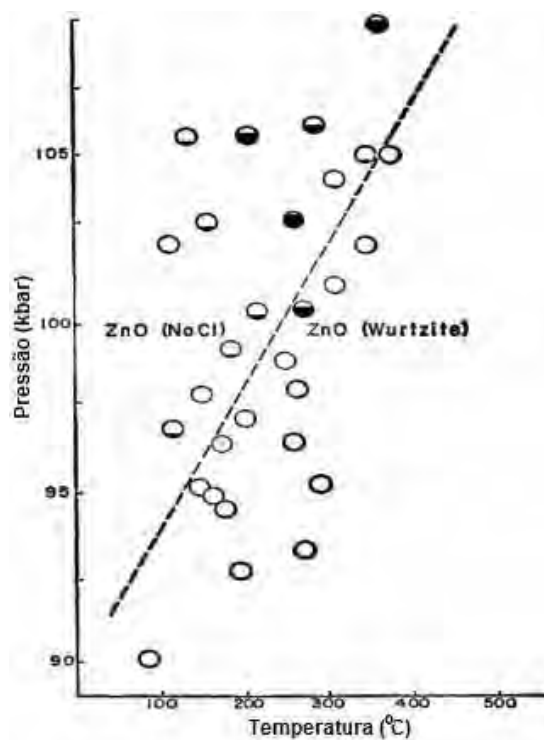
O óxido de zinco cristaliza-se em três formas distintas: wurtzita hexagonal, blenda de zinco cúbico e *rocksalt* (sal de cozinha estrutura do cloreto de sódio) cúbico. A estrutura wurtzita é mais estável em condições ambiente e, portanto, mais comum. Nessa estrutura, o ZnO consiste em uma estrutura hexagonal na qual, em sua cela unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro, coordenado a quatro outros átomos de oxigênio Figura 1.2.

Figura 1.2 – Estrutura da Wurtzita [8].



A forma blenda de zinco, pode ser estabilizada por meio de crescimento de ZnO sobre substratos com uma estrutura cúbica. Em ambos os casos, os átomos de zinco e oxigênio estão no centro de um tetraedro. O *rocksalt* com estrutura (tipo-NaCl) é observado apenas em pressões relativamente altas de cerca de 10 GPa [1]. O diagrama de fase da pressão em função da temperatura é mostrado na Figura 1.3, onde é possível observar a mudança da forma estrutural da célula unitária de wurtzita para *rocksalt*, com o aumento da pressão. A linha pontilhada representa a curva de equilíbrio aproximado.

Figura 1.3 – Diagrama de fase P-T (Pressão x Temperatura) para a formação do *rocksalt* [10].



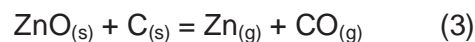
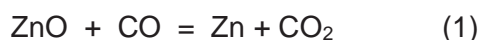
O ZnO com estrutura wurtzita tem *band gap* direto da ordem de 3,37 eV e energia de ligação do éxciton (par elétron buraco) de 60 meV em temperatura ambiente. Portanto, tem potencial aplicação em diodos, laser e diodos emissores de luz (LEDs). Outras propriedades de ZnO favoráveis para aplicações eletrônicas incluem a sua estabilidade à radiação de alta energia e ao ataque químico [11, 12].

1.3. Métodos de síntese

1.3.1. Evaporação térmica/ Vapor – Sólido (VS)

Nanoestruturas 1D com diferentes morfologias, como nanofios [13], nanobastões [14], nanotubos [15], podem ser fabricadas pelo método de evaporação térmica dos materiais. O método experimental é extremamente simples, onde o gradiente de temperatura e as condições atmosférica 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 [16]. 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 [17]. 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 normal. Uma maneira eficaz de gerar o vapor dos óxidos metálicos em uma atmosfera normal 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 [18].

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 [19–22].

Y.S. Lim et al. [23,24] 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. [25] cresceram nanoestruturas de óxido de zinco em substrato de safira e silício, utilizando o método de redução carbotérmica, onde acrescentaram-se ao ZnO comercial diferentes fontes de carbono, especificamente grafite com uma área de superfície 10 m²/g e carvão ativado com área de superfície de 1000 m²/g e testou a rota mais eficiente para síntese, variando a temperatura e pressão de vapor. A morfologia das nanoestruturas de ZnO obtidas utilizando carvão ativado foi diferente das utilizando grafite, onde a ~950 °C foram obtidos nanobastões usando pó de grafite e nada se obteve utilizando carvão ativado. Somente em uma temperatura de ~800 °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 CO, criados no processo da redução carbotérmica usando o carvão, deslocam o oxigênio da região de crescimento no forno, inibindo assim o crescimento.

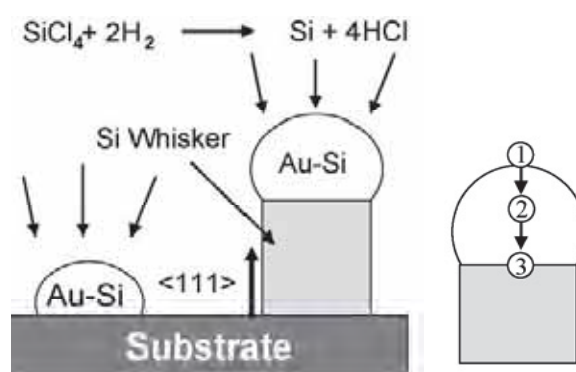
1.3.2. Vapor – líquido – sólido (VLS)

A principal referência utilizada em trabalhos para a preparação de síntese de materiais nanoestruturados pelo método vapor – líquido – sólido (VLS) parte dos trabalhos pioneiros de Wagner e Ellis [26]. Eles usaram partículas de ouro em substratos de silício como catalisadores para crescer *whiskers* (bigodes) semicondutores cristalinos de fontes de vapor de SiCl_4 (tetracloreto de Si) ou SiH_4 (silano) Figura 1.4. De um modo geral, o método elaborado por Wagner et. al. é referência para o crescimento de várias outras estruturas, assim como o ZnO , SnO_2 , In_2O_3 .

O processo se baseia na utilização de partículas de Au depositadas sobre a superfície de um substrato de Si, onde, inicialmente, há uma reação do ouro com Si para formar gotículas da liga Au-Si a uma determinada temperatura. A temperatura de fusão da liga Au-Si no ponto eutético é relativamente baixa (cerca de $363\text{ }^\circ\text{C}$ em uma razão Au:Si de 4:1) comparada a de somente Au ou Si. No caso da deposição de Si a partir da mistura de vapor de SiCl_4 e H_2 , sugerido nos trabalhos de Wagner e Ellis, a reação entre SiCl_4 e H_2 acontece a uma temperatura acima de $800\text{ }^\circ\text{C}$. Abaixo dessa temperatura, quase não ocorre deposição de Si na superfície do substrato. Em temperaturas acima de $363\text{ }^\circ\text{C}$, as partículas Au podem formar gotas de Si-Au eutética em superfícies de silício e a redução de Si ocorre nas gotículas Au-Si, devido a um efeito catalítico. As gotículas de Au-Si absorvem Si a partir da fase vapor, resultando em um estado supersaturado. Uma vez que o ponto de fusão do Si ($1414\text{ }^\circ\text{C}$) é muito maior do que a da liga eutética, átomos de Si precipitam a partir

das gotas supersaturadas e ligam-se na interface líquido-sólido, então a gota do líquido aumenta na superfície do substrato de Si. Os processos de difusão, absorção e precipitação do Si, como esquematicamente mostrado pelo caminho 1 → 2 → 3 (Figura 1.4), envolvem as fases de vapor, líquido e sólido.

Figura 1.4 – Esquema de crescimento de *whiskers* de Si via fase vapor VLS dos trabalhos de Wagner e Ellis [27].



A característica típica da reação VLS é a sua energia de ativação baixa em comparação ao crescimento de vapor sólido normal. As nanoestruturas crescem somente nas áreas semeadas por catalisadores metálicos, e seus diâmetros são determinados tipicamente pelo tamanho das gotas dos catalisadores. O método VLS pode resultar em crescimento unidirecional de muitos materiais (nanofios, nanobastões, nanotubos). O crescimento unidirecional das nanoestruturas pode ser interpretado baseando-se na diferença dos coeficientes de aderência da colisão dos átomos da fonte de vapor no líquido (gota do catalisador) e na superfície sólida. Em princípio, uma superfície de líquido ideal captura todos os átomos de Si que colide com ele, enquanto uma superfície sólida rejeita quase todos os átomos de Si, se a temperatura é suficientemente elevada.

O mecanismo VLS, é muito bem sucedido na geração de grandes quantidades de nanomateriais 1D (nanofios individuais e nanofios heteroestruturados) com estruturas cristalinas e uniforme. A desvantagem do método VLS está relacionada com a contaminação causada pelo uso necessário de partículas metálicas como catalisadores. Isso pode resultar na modificação das propriedades das nanoestruturas.

Utilizando-se Au depositado em substrato como catalisador, para que ocorra o crescimento das nanoestruturas, pode ser necessária a ativação das partículas de Au. Uma partícula inativa de Au não conduzirá a um crescimento. A ativação das gotas de Au em substrato pode ser realizada por recozimento. No entanto, a temperatura de ativação depende em grande parte das medidas dos diâmetros dos catalisadores de Au. Para catalisadores com deposição de um filme de ouro espesso (Au com espessura > 50 nm), a temperaturas de ativação pode ser de 800 °C ou superior e catalisadores com grande espessura de Au podem facilmente reagir com um substrato de Si a temperaturas suficientemente altas [27].

K. Hou et al. [22] descreve um estudo sobre a influência da temperatura de síntese e da emissão de campo nas propriedades morfológicas das nanoestruturas de ZnO. O processo de síntese foi por evaporação térmica vapor-líquido-sólido, utilizando uma camada de Au de 2 µm depositado em um substrato de silício tipo-p, onde se ajustou a temperatura, dando origem a diferentes morfologias de crescimento, ZnO *multipods* (620 °C), *tetrapods* (770 °C), *nanoneedles* (840 °C) e *nanowire* (900 °C). Suas emissões de campo também foram distintas, 2.1, 2.9, 4.4 e 5.5 V/µm para, *multipods*, *tetrapods*, *nanoneedles* e *nanowire* respectivamente.

Jae-Hwan Park et al. [21], através do processo de redução carbotérmica, obteve nanoestruturas de ZnO utilizando grafite na proporção 1:1 em massa com inserção de um limite crítico de oxigênio até (1ppm) e cerca de 20 sccm de gás argônio. Utilizou-se a técnica VLS com uma camada de cerca de 15 Å de Au em substrato de Si. A nanoestrutura predominante foi de nanofios na faixa de temperatura de 800 – 1000 °C, mas também foram crescidos nanobastões e nanofolhas.

1.3.3. Hidrotermal assistido por micro-ondas

O rápido aumento da temperatura e pressão no processo hidrotermal micro-ondas pode acelerar partículas sólidas, provocando colisões entre partículas e então a fusão no momento da colisão. Pela literatura atual, 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. Portanto, efeitos de micro-ondas não contribuem para a polarização das partículas do meio [28,29,31]. 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) [6].

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 [29].

Pequenas partículas podem 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 [6].

Stuerga e Guillard [30,31] 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. [32] 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.

1.4. Sensores de óxidos metálicos semicondutores (ZnO)

1.4.1. Sensores de Gases

Sensor de gás tem grande importância no monitoramento ambiental, visando ao controle da atmosfera de determinados gases. Sensores de óxidos metálicos têm sido amplamente investigados devidos as suas dimensões, a baixo custo e a alta eficiência de processamento. ZnO tem um grande potencial para uso em sensores de gás devido a sua alta mobilidade dos elétrons de condução (movimento devido à aplicação de um campo elétrico) e a boa estabilidade química e térmica nas condições de funcionamento. Sensores de gás semicondutores relacionados ao gás oxigênio envolvem quimissorção de oxigênio na superfície do óxido, seguido da transferência de carga durante a reação entre a redução do oxigênio quimissorvido e moléculas de gás alvo [2020].

Uma maneira de descrever o princípio de operação de sensores de gás é que a resistência (ou condutividade) de óxidos metálicos semicondutores muda de acordo com a alteração do gás em contato com a superfície do material. Isso é causado por adsorção/dessorção de oxigênio e reação entre o oxigênio da superfície. Essas reações alteram o potencial elétrico resultando na alteração da resistência do sensor.

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 ($t_{resp.}/t_{rec.}$) e seletividade (m_{ij}). Em sensores de gás semicondutores de óxido metálico, a resistência do sensor (R) ou da condutância (G) são tipicamente escolhidas como a resposta do sensor. A concentração do gás (c) é geralmente especificada como sendo o estímulo do sensor.

- Sinal do sensor S: $S_{red} = \frac{R_0}{R} = \frac{G}{G_0} \geq 1$ e $S_{ox} = \frac{R}{R_0} = \frac{G_0}{G} \geq 1$
- Sensibilidade m : $m_{red}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c}$; $m_{red}(c) = \frac{\partial G}{\partial c}$ e $m_{ox}(c) = \frac{\partial R}{\partial c}$; $m_{ox}(c) = -\frac{\partial G}{\partial c}$;
- Tempo de resposta $t_{resposta}$: $(t_{90\%(R_{gás}-R_0)}) - t_{R_0}$;
- Tempo de recuperação $t_{recuperação}$: $(t_{10\%(R_{gás}-R_0)}) - t_{R_{gás}}$;
- Seletividade m_{ij} : $m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{S_i}{S_j}$ e $m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{m_i}{m_j}$;

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 considerado 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 são sensores não-lineares. Conseqüentemente, a mudança na resposta do sensor devido a uma mudança definida na concentração do gás depende fortemente da concentração do gás em si.

Dois 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 T , a umidade relativa do ambiente (UR), as concentrações do gás c 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.

1.4.2. Sensores de Luzes

A teoria que explica o funcionamento dos sensores de luz é análoga a anterior com a diferença de que o responsável pelo estímulo agora será a luz.

O princípio de funcionamento pode ser explicado da seguinte maneira: no escuro, moléculas de oxigênio adsorvem na superfície das nanoestruturas, capturando elétrons livres do material semicondutor, transformando em íons de carga negativa. Com essa captura dos elétrons livres do semicondutor, ocorre o aumento da largura da camada de depleção (uma camada em um semicondutor que tem poucos portadores de carga livre, transportando carga elétrica entre zonas do material) perto da superfície dos nanofios (Figura 1.5). Isso provoca a diminuição da condutividade do material óxido semicondutor.

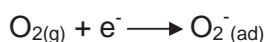
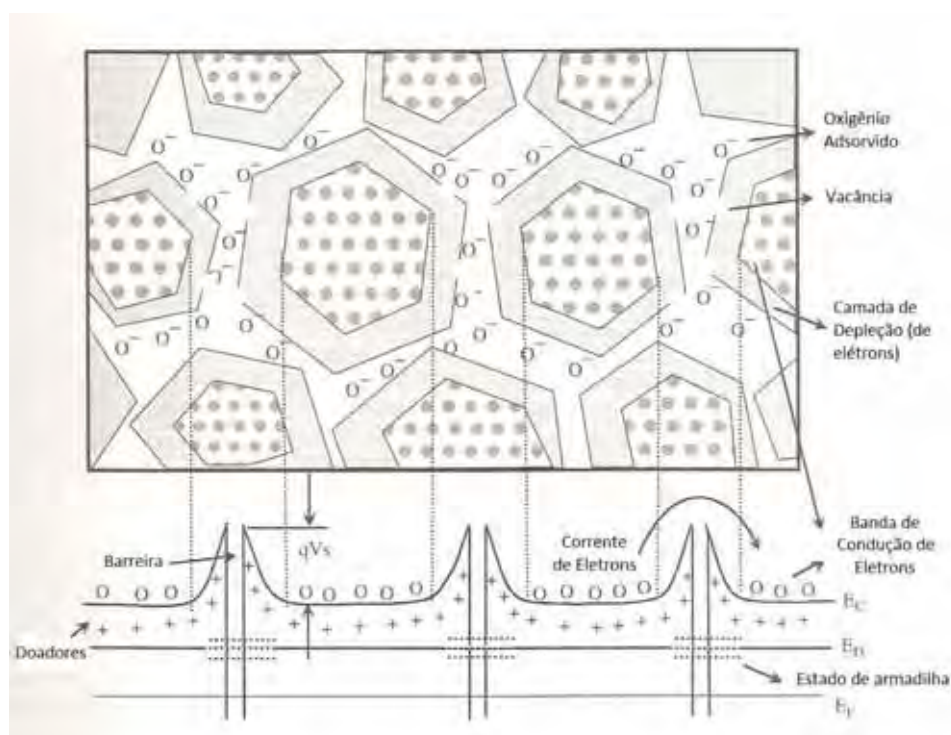
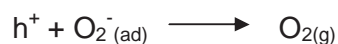


Figura 1.5 – Modelo esquemático das estruturas e correspondente energia de bandas de um óxido semiconductor onde E_c é o nível de energia de condução, E_d é o nível de energia de possíveis doadores, E_f é o nível de energia de Fermi [33].



Após a exposição à luz UV, buracos e elétrons são foto-gerados. Então, esses buracos migram para a superfície do material e descarregam os íons oxigênio adsorvidos por meio da recombinação na superfície de elétron-buraco:



Ao mesmo tempo, os elétrons foto-gerados aumentam significativamente a condutividade do semiconductor nanoestruturado. 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). 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 [34,35]. 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) [36]. Otimização da composição das nanoestruturas, por exemplo, através da modificação da superfície, poderia melhorar as características do sensor [34].

2. Objetivos

2.1. Objetivo Geral

O presente projeto de pesquisa tem como objetivo geral a realização de um estudo sobre o crescimento de materiais nanoestruturados de ZnO e de testar a resposta sensora dos materiais obtidos.

2.2. Objetivos Específicos

- 1) Sintetizar nanoestruturas de ZnO pelo método de redução carbotérmica, utilizando ZnO e negro de fumo como materiais de partida;
- 2) Entender o mecanismo de crescimento dos materiais obtidos e a importância do controle da concentração de oxigênio na atmosfera para obter a fase e a morfologia desejada;
- 3) Realizar medidas de sensores para gases nas nanoestruturas de ZnO formadas;
- 4) Realizar medidas de sensores de luz nas nanoestruturas de ZnO formadas.

3. Metodologia Experimental

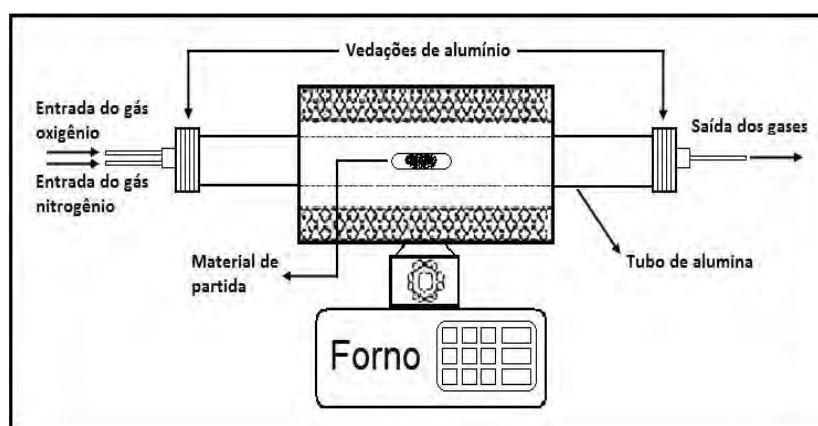
3.1. Crescimento dos materiais nanoestruturados

Neste trabalho, os materiais foram sintetizados utilizando o método de redução carbotérmica e também o método hidrotermal assistido por micro-ondas. O método de redução carbotérmica é um processo de evaporação térmica no qual os óxidos de interesse são misturados com alguma forma de carbono (grafite, negro de acetileno [negro de fumo], etc.) para ajudar na evaporação dos mesmos, proporcionando o crescimento de materiais em temperaturas de síntese mais baixas do que pelo método de evaporação convencional. Essa menor temperatura de síntese é devido ao fato de muitos óxidos possuírem uma maior pressão de vapor quanto menor for seu estado de oxidação, e o crescimento só ocorre quando a pressão de vapor é da ordem de dezenas de Pa. Durante o processo de redução carbotérmica, a temperatura e a atmosfera do forno devem ser cuidadosamente controladas. Devido ao processo ser assistido com carbono, atmosfera rica em oxigênio deve ser evitada uma vez que o oxigênio da atmosfera pode reagir com o carbono antes que este reduza o óxido de interesse, prejudicando a síntese. Já o método hidrotermal assistido por micro-ondas é relativamente novo, mas muito bem aceito por possibilitar um rápido processo de síntese, temperatura homogênea, resultando em uma nucleação homogênea e um menor tempo de cristalização em temperatura relativamente baixa.

Para as sínteses por redução carbotérmica foi utilizado um forno tubo (EDG, modelo HT40; com temperatura máxima de 1300 °C) (Figura 3.1) e tubos de alumina de alta densidade. Para as sínteses, o óxido de zinco (99,9%, sigma-aldrich) foi primeiramente misturado (mecanicamente) com o agente redutor (1:1 em massa utilizando grafite e 7:1 em massa utilizando negro de fumo, ou seja, a cada 7g de óxido de zinco 1g de negro de fumo) e a mistura final foi utilizada como material de partida. O 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 3.1 – Imagem ilustrativa do forno.



Para a síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, foi utilizado um micro-ondas convencional devidamente adaptado (Figura 3.2a) e como precursores acetato de zinco (99,99% sigma-aldrich) e hidróxido de sódio em uma proporção 3:10 em massa, ou seja, para cada 3 gramas de acetato de zinco foi adicionado 10 gramas de hidróxido de sódio. 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[®] (Figura 3.2b). O processo de síntese foi realizado com uma taxa de aquecimento de 140 °C/min até 120 °C e foi mantido nessa temperatura por 2, 4 e 20 minutos, obtendo assim três sistemas. 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 3.2 – Micro-ondas adaptado e célula reacional com controle de pressão.



3.2. Caracterização morfológica e estrutural

3.2.1. Difração de raios X (DRX)

As fases cristalinas foram analisadas pela técnica de difração de raios X, utilizando a radiação $\text{CuK}\alpha$ do cobre (DRX; Rigaku, modelo RINT 2000), que é uma técnica de identificação de fases cristalinas muito utilizada principalmente para a análise qualitativa.

A técnica de difração de raios X fornece informações sobre a estrutura cristalina do material analisado, através das distâncias interplanares e intensidades de reflexão nos planos que constituem o retículo cristalino. Quando se aplica o feixe monocromático de raios X sobre a amostra, ocorrem interferências construtivas e destrutivas de raios X, pelos planos cristalinos da amostra. As interferências construtivas resultam num conjunto de linhas/picos de difração que é relacionado ao espaçamento entre os planos do retículo cristalino e à intensidade da reflexão, num ângulo de difração igual ao de incidência, o que possibilita a caracterização da fase

sólida ordenada reticularmente. As reflexões, em direções definidas obedecem à Lei de Bragg,

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

Em que n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente (para o cobre $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), d é a distância interplanar e θ é o ângulo de difração de Bragg. As amostras foram colocadas sobre substrato de vidro e caracterizadas no equipamento com radiação $\text{CuK}\alpha$, modo theta - 2 theta ($\theta-2\theta$), com 2 theta variando de 20 a 100°. As análises de raios X foram indispensáveis para a determinação das fases cristalinas presentes nos materiais sintetizados.

3.2.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (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 EDX. 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 importante para a comparação dos resultados de razão de aspecto (comprimento/largura) obtidos pelo refinamento dos dados de DRX.

Na microscopia eletrônica de varredura, a amostra é bombardeada por um feixe de elétrons, assim estes interagem com a superfície da amostra gerando a emissão de novos elétrons. Os elétrons emitidos podem ser de dois tipos: elétrons secundários e retroespalhados. Quando os elétrons são secundários, a interação feixe-matéria arranca elétrons da camada de valência da amostra e a imagem no MEV apresenta um efeito de topografia, uma vez que os elétrons gerados são resultantes da interação feixe-matéria em função da profundidade em que ocorre a sua geração. Se os elétrons forem retroespalhados, a imagem obtida mostrará a diferença de número atômico entre os átomos, os mais pesados serão os mais claros na micrografia, pois estes têm um maior núcleo que interage mais intensamente com o feixe de elétrons. Para as caracterizações por MEV, foram

preparadas suspensões das amostras em etanol, e utilizou-se ultra-som para dispersar os materiais no líquido. Várias gotas da suspensão foram depositadas sobre um substrato de Si condutor, as amostras foram secas em ar à temperatura ambiente.

3.2.3. Microscopia Eletrônica Transmissão (MET)

Na microscopia eletrônica de transmissão, um feixe de elétrons atravessa a amostra e as interações feixe-amostra são observadas. Podem-se obter dois tipos de informações na análise de MET: (1) morfologia do material analisado, tanto de baixa quanto de alta resolução, na qual se observam até os planos atômicos; (2) com o padrão de difração, sabe-se qual a fase cristalina presente no material e se este é um monocristal ou um policristal. Para as caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão, foram preparadas suspensões com as amostras sintetizadas em etanol e utilizou-se ultra-som para promover a dispersão. Uma gota da suspensão foi depositada em grade de cobre recoberta com carbono, e as amostras foram secas em ar à temperatura ambiente. As nanoestruturas foram observadas no MET de marca Philips, modelo CM200. Nessas análises, foi possível observar a morfologia das estruturas e nas imagens de alta resolução, observaram-se os planos atômicos das faces das estruturas e a direção de crescimento. Nos padrões de difração, confirmaram-se as fases presentes nas amostras.

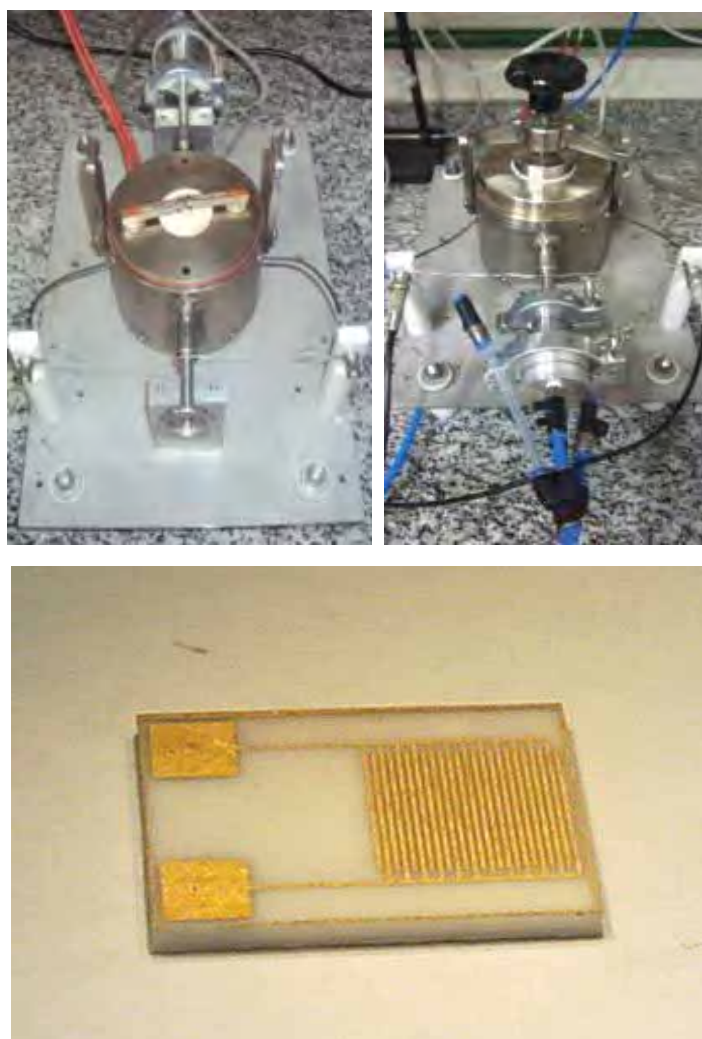
3.3. Medidas das propriedades sensor dos materiais

3.3.1. Sensores de gás

As respostas sensor dos materiais foram estudadas para sensor de gás e luz. Como gases analito, foram utilizados o gás O_2 (gás oxidante) e H_2 (gás redutor). Para as medidas das respostas, como sensores de gases, foi utilizada uma câmara hermeticamente fechada com entrada e saída para gases (Figura 3.3). Para a realização das medidas sensora, substratos interdigitais com trilhas de ouro foram utilizados para deposição das nanoestruturas através do gotejamento das mesmas a

partir de uma suspensão em álcool isopropílico (Figura 3.3). O substrato foi colocado dentro da câmara e a resistência do sistema monitorada em função da passagem do gás dentro da câmara. As medidas foram realizadas com o auxílio de uma fonte de tensão estabilizada (Keithley, modelo 237), que é operada remotamente e tem sensibilidade na medida de corrente de picoampére.

Figura 3.3 – Câmara para testes de sensor de gás e eletrodo interdigital pra deposição das amostras.



3.3.2. Sensores de Luz

Para as medidas de sensores de luz uma metodologia análoga à descrita anteriormente foi utilizada, mas neste caso, o substrato com as nanoestruturas foi inserido em uma câmara escura que possui uma janela para que a luz possa passar (Figura 3.4), e o substrato foi posicionado de tal forma a ficar paralelo à janela e perpendicular ao feixe de uma lâmpada de xenônio que foi posicionada a certa distância da amostra, em que sua intensidade fixou-se em 50 mW/ cm^2 (meio Sol). Os materiais foram expostos à radiação em ciclos de 400 segundos (200 s exposto e mais 200 s não exposto) para que se pudesse medir a resposta sensor das nanoestruturas de ZnO. Como esse material possui uma gap teórico de 3,4 eV, foi necessário utilizar uma luz que possua comprimentos de onda na região do ultravioleta para que o sensor funcionasse. Essa é a razão da utilização de uma lâmpada de xenônio.

Figura 3.4 – Câmara escura para realização das medidas sensoras de radiação.



4. Resultados

4.1. Morfológico e estrutural

4.1.1. ZnO sintetizado pelo método de RC (Grafite)

Como já foi exposto anteriormente, para o crescimento das nanoestruturas de ZnO pelo processo de redução carbotérmica, foi utilizado grafite e negro de fumo como agentes redutores. Utilizando o processo de redução carbotérmica, um grama do composto de ZnO com grafite na proporção da mistura 1:1 em massa ou um grama de ZnO com negro de fumo na proporção 7:1 em massa, foram inseridas na região quente de um forno tubular, que foi aquecido a uma taxa de aquecimento de 10 °C/min até 1100 °C com fluxo constante de gás N₂ de aproximadamente 80 cm³/min. Na temperatura de patamar, a amostra foi mantida por 75 minutos com fluxo de gás nitrogênio e gás oxigênio com uma razão aproximada de N₂:O₂ = 80:60.

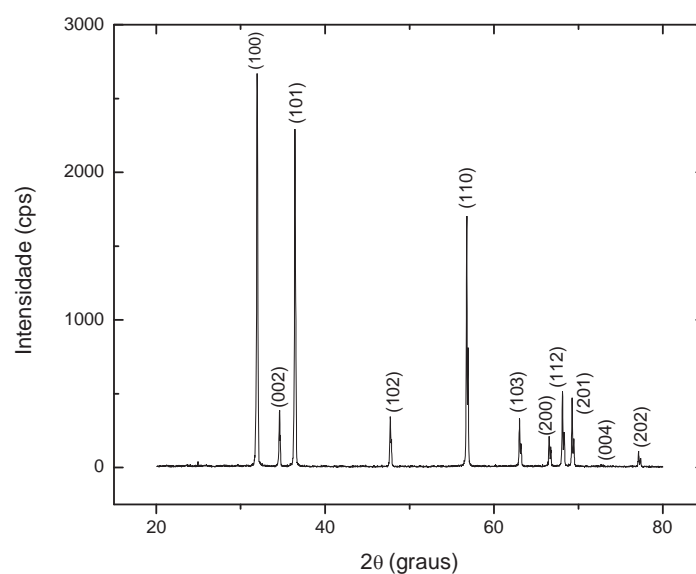
O material resultante da síntese por redução carbotérmica foi coletado nas bordas da barquinha de alumina no centro do tubo e também na extremidade do tubo, onde a temperatura é menor que do centro e o vapor pode condensar, dando origem ao processo de nucleação e crescimento de cristais. O material adquirido apresentava uma coloração branca com textura e forma de algodão, como pode ser observado na Figura 4.1.

Figura 4.1 – Material aderido à barquinha e coletado na extremidade do forno resultante da síntese pelo método de redução carbotérmica.



O material foi caracterizado por DRX e é mostrado na Figura 4.2 a indexação dos picos para as nanoestruturas do ZnO obtidos utilizando o grafite como agente redutor. É possível observar que a amostra é de ZnO puro, 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) [20].

Figura 4.2 – Padrão de DRX do ZnO obtido por redução carbotérmica com grafite como agente redutor, com uma estrutura wurtzita.

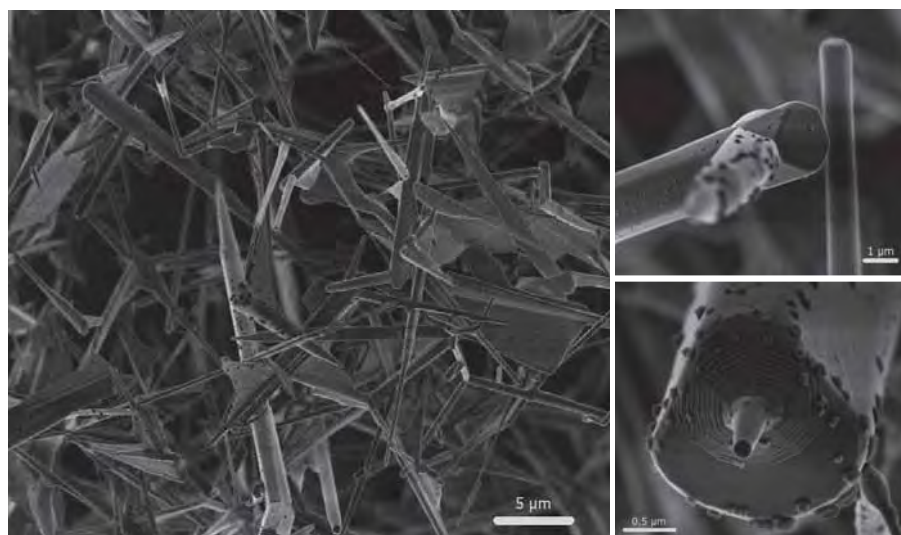


A Figura 4.3 ilustra imagens de FEG-MEV das estruturas de ZnO obtidas utilizando o grafite como agente redutor. É possível observar que houve um crescimento uniforme de estruturas unidimensionais, ou seja, fios com secção transversal hexagonal, embora o material também apresente algumas placas. No detalhe da Figura 4.3, pode-se notar o crescimento de outros fios sobre os primeiros, tanto lateralmente quanto ao longo do comprimento. Além disso, observa-se a

presença de pequenas esferas aderidas na superfície dos fios, que podem ser de ZnO crescidas após a formação dos fios ou de zinco metálico, embora o difratograma de raios X não apresente esta fase e exista uma quantidade significativa dessas esferas no material. A suposição da existência de zinco metálico sobre os fios suporta-se pelo fato dessa fase ser encontrada depositada em algumas partes da superfície do tubo de alumina. Isso pode ser devido à baixa oxidação do sistema para formar óxido, ou ainda, devido à proporção em massa de ZnO e o agente redutor grafite, pois esse sistema possui excesso de grafite.

O diâmetro das estruturas não foram uniformes, com morfologia de fios com diâmetro variando de 100 nm a 2 μm . Observa-se também que alguns desses fios se unem formando estruturas do tipo tetrapés (*tetrapods*), que é comum em sistemas de ZnO, e outras vezes há o crescimento de algumas placas a partir dos fios.

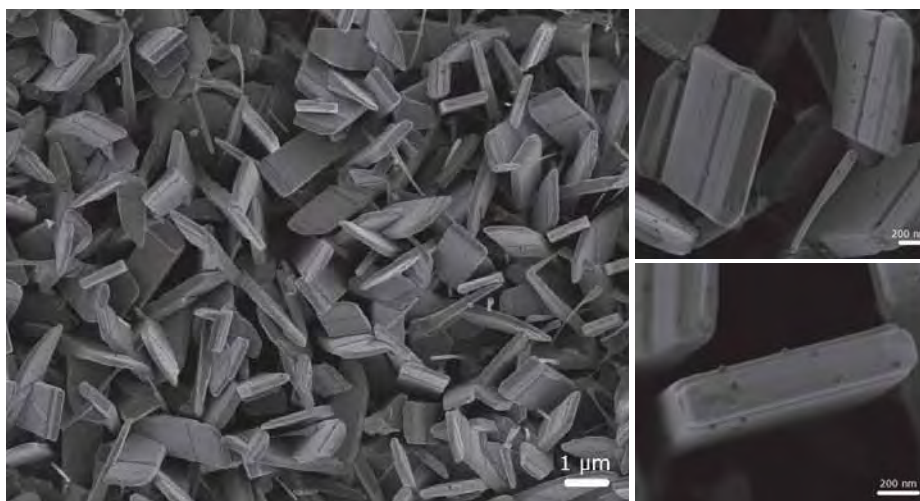
Figura 4.3 – FEG-MEV das estruturas de ZnO sintetizadas por redução carbotérmica VS com grafite como agente redutor.



A Figura 4.4 mostra o material obtido após a síntese, utilizando a mistura de ZnO com grafite e um substrato coletor de silício com um filme fino de ouro (~5 nm). O objetivo inicial do uso de nanopartículas de ouro no substrato era induzir o crescimento orientado de nanofios utilizando o ouro como catalisador (processo

VLS). Entretanto, pelas imagens de FEG-MEV desse sistema, observa-se a existência de placas uniformes, com secção transversal retangular. Uma observação mais detalhada das placas mostra que as mesmas crescem em camadas e que há uma inclinação na maioria delas, cujo ângulo com relação ao substrato parece ser constante embora a orientação seja aleatória. Nessas placas, há também a presença de algumas esferas na superfície que, como dito anteriormente, podem ser de óxido de zinco ou de zinco metálico. Pelas imagens, fica evidente que o crescimento não ocorreu pelo processo VLS, já que não há sinais do ouro nas extremidades das estruturas. Dessa forma, o mecanismo mais provável para o crescimento dessas placas é por vapor-sólido (VS), em que o vapor de ZnO ou Zn metálico condensa diretamente sobre o substrato de silício induzindo a nucleação e o crescimento das placas.

Figura 4.4 – Imagens FEG-MEV do ZnO, com grafite, crescidas em substrato de silício.



4.1.2. ZnO sintetizado pelo método de RC (Negro de fumo).

Para as amostras sintetizadas com negro de fumo Figuras 4.5 e 4.6, respectivamente, observamos que as estruturas são mais homogêneas em comparação à síntese de redução carbotérmica utilizando grafite o qual continha muitas placas e fios. Observamos também que a maioria das estruturas tem

dimensões inferiores às sintetizadas com grafite como agente redutor. A morfologia notada nas figuras indica um crescimento de fios com secção transversal circular de espessura homogenia (Figura 4.5) com diâmetro entre 100 e 200 nm. No detalhe da Figura 14, observa-se também a presença de estruturas tipos tetrapés em meio aos fios. Na Figura 4.6, é observado que os nanofios apresentam uma redução do diâmetro ao longo de seu crescimento com uma espessura relativamente menor em suas pontas. Poucas placas ou outros tipos de morfologias são observados.

Figura 4.5 – Imagens FEG-MEV de ZnO com negro de fumo.

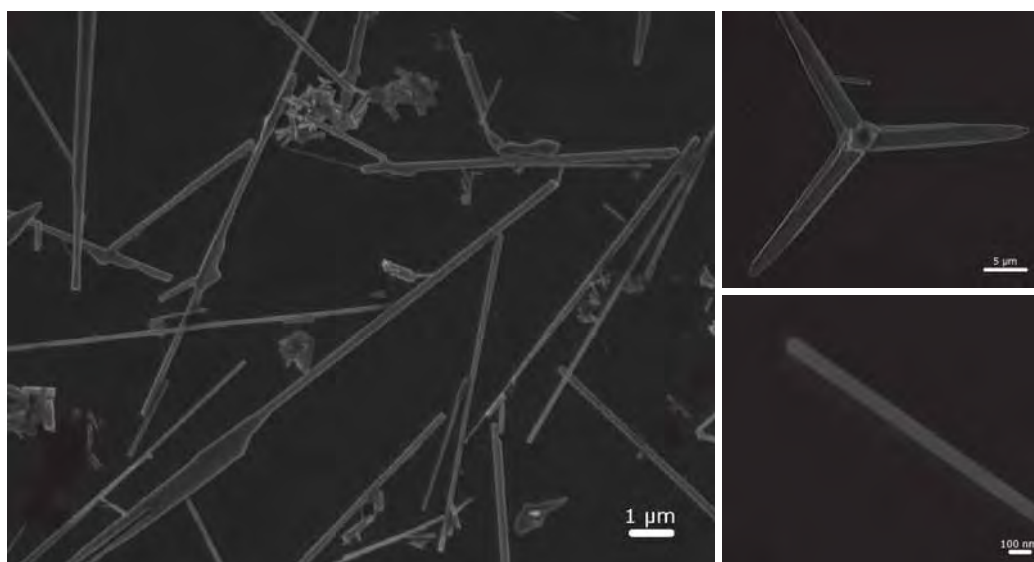
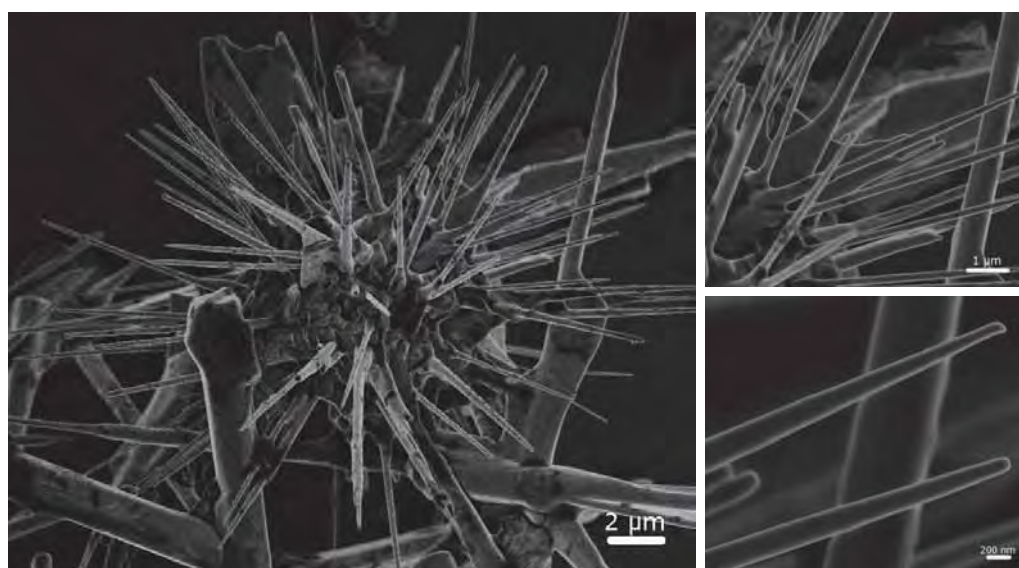
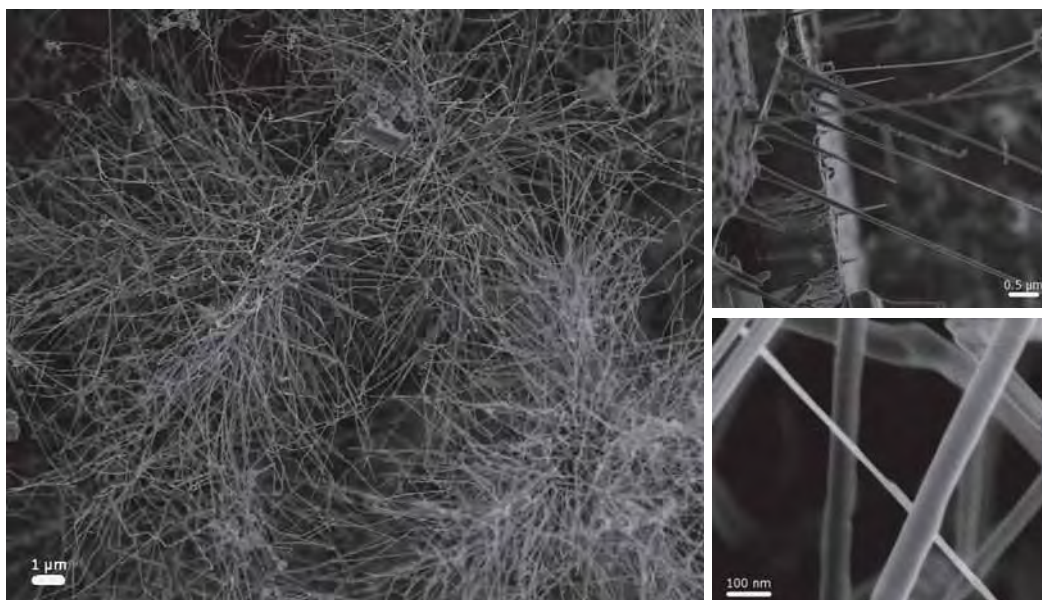


Figura 4.6 – Imagens FEG-MEV de ZnO sintetizadas com negro de fumo.



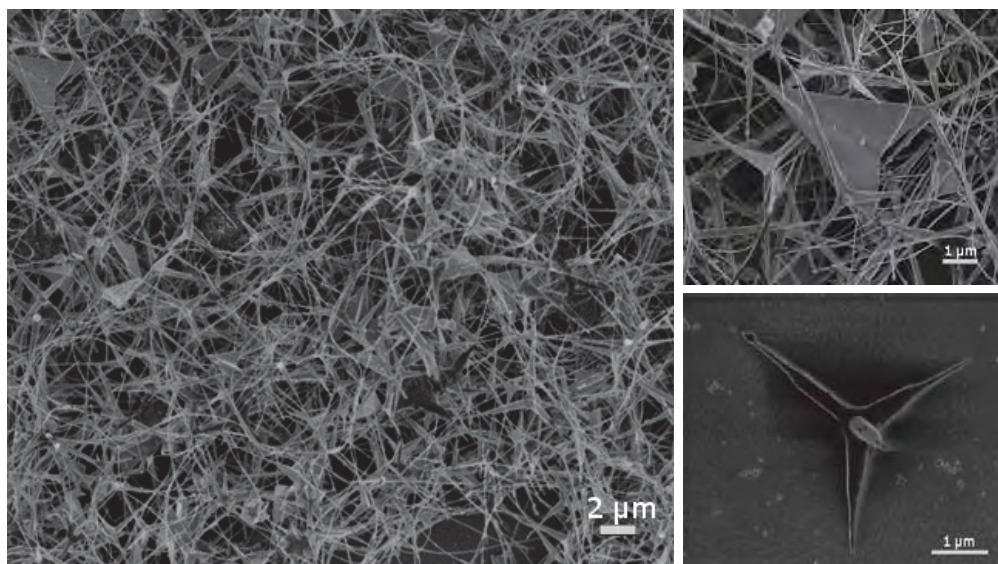
A Figura 4.7 mostra as imagens de FEG–MEV do material obtido após a síntese utilizando substrato de silício com filme de ouro (~5 nm). Nesse caso, foi observado o crescimento de nanofios sem a presença de ouro, o que indica que o crescimento também ocorreu pelo processo VS. Há considerável homogeneidade dos fios e seus diâmetros estão abaixo de 100 nm e é possível notar no detalhe da figura que os fios crescem a partir de uma camada que contém placas de ZnO acima do substrato de silício.

Figura 4.7 – Imagens FEG–MEV do ZnO com negro de fumo crescidas em substrato de silício.



Foram também obtidas estruturas tipo tetrapés de ZnO, com alto rendimento e boa homogeneidade, através do método de redução carbotérmica com negro de fumo como agente redutor (Figura 4.8). Para tanto, foi mantida a mesma proporção do fluxo de nitrogênio e oxigênio 80/60 e o fluxo de oxigênio foi colocado contra o fluxo de nitrogênio. As imagens mostram uma morfologia de tetrapés bem homogênea, na qual em suas extremidades crescem longos fios de secção transversal circular com diâmetro inferior a 100 nm. Algumas placas triangulares também de dimensões superiores a 1 μm são encontradas por todo emaranhado de fios. Como anteriormente, o processo proposto como o responsável pelo crescimento das estruturas de ZnO tipo tetrapés foi o vapor-sólido (VS).

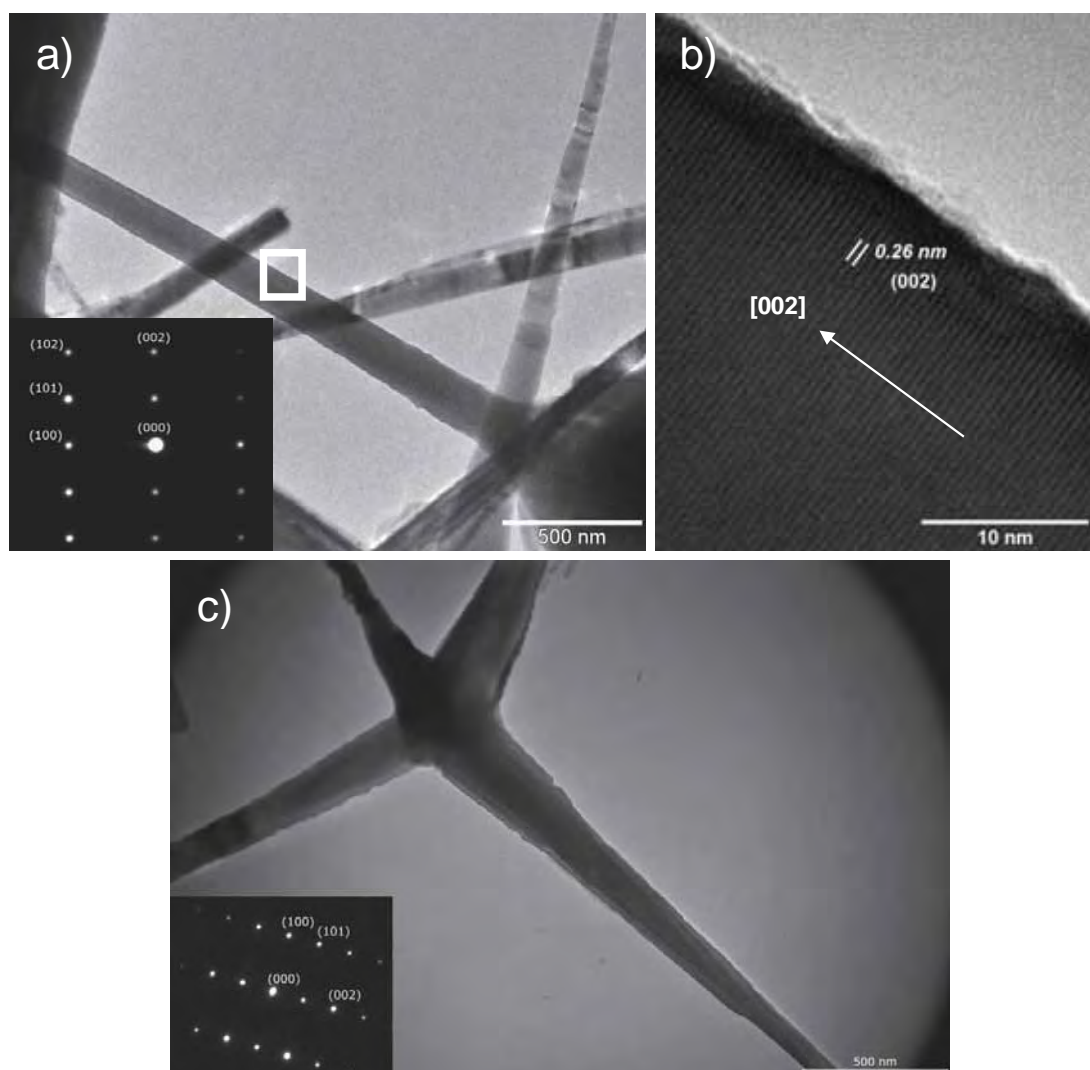
Figura 4.8 – Imagens de tetrapés das amostras de ZnO obtidas pelo processo de redução carbotérmica com negro de fumo.



A Figura 4.9 mostra imagens de microscopia eletrônica de transmissão da nanoestrutura de tetrapé de ZnO. Com base nas análises de HRTEM (Figura 4.9b) é possível confirmar o crescimento uniforme das nanoestruturas sem ocorrência de qualquer defeito ao longo do crescimento das nanoestruturas, caracterizando cada um dos “pés” do material como um monocristal. Por meio das imagens obtidas de alta resolução, observa-se que as distâncias interplanares dos planos cristalinos na direção de crescimento têm o valor de 0,26 nm, os quais são referentes ao plano (002). Pela imagem, é possível verificar que esses planos fazem um ângulo de 90° com a direção de crescimento de um pé das nanoestruturas tetrapés de ZnO. Logo, como os planos (002) fazem um ângulo de 90° com a direção [002], podemos afirmar que essa é a direção de crescimento dos tetrapés. No detalhe da Figura 4.9^a, é mostrado a difração de área selecionada (SAD) de um destes pés, e o padrão observado (pontos isolados) confirma que cada pé é monocristalino. Na imagem de SAD, foram indexados os planos (100), (101), (102) e (002), e as distâncias e os ângulos entre os planos na imagem de difração estão de acordo com o teórico. Para o ângulo entre os planos (100) e (002), o valor obtido foi de $88,5^\circ$ que está próximo ao valor teórico de 90° , já o ângulo entre os planos (100) e (101) é 28° o valor teórico é $28,4^\circ$. Por fim, pela análise do padrão de difração, podemos dizer que o eixo de zona dessa imagem é o [010].

Através da Figura 4.9c, é observado uma estrutura isolada do ZnO com morfologia tipo tetrapé. O padrão de difração de elétrons (SAD) desse tetrapé, em detalhe na figura, está na mesma orientação do anterior e, assim, a mesma discussão é válida, ou seja, cada pé é um monocristal. As distâncias e os ângulos entre os pontos confirmam que os tetrapés crescem na estrutura wurtzita da fase ZnO e possuem morfologia tipo tetrapé com seção transversal cilíndrica.

Figura 4.9 – a) Imagem de MET de um pé de uma estrutura tetrapé. b) Imagem de HRTEM referente ao quadrado marcado na Figura 18a. c) Imagem de um tetrapé de ZnO isolado. No detalhe é observado o padrão de difração para o ZnO.



4.1.3. ZnO sintetizado pelo método HAM.

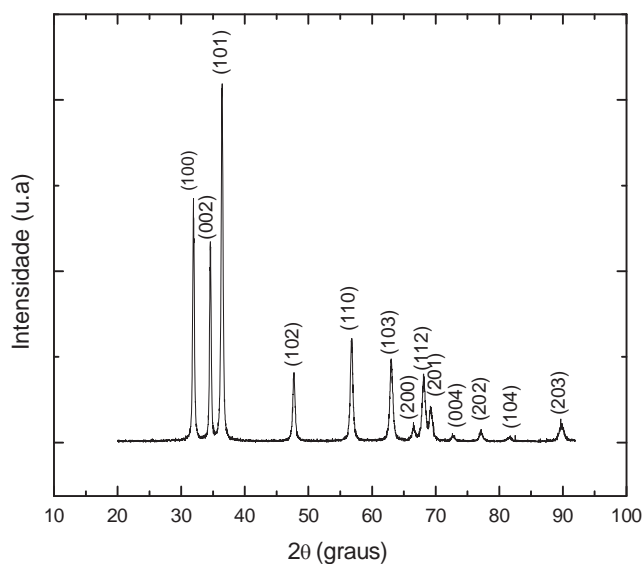
4.1.3.1. HAM com 2 minutos de patamar

Como descrito anteriormente, para o crescimento das nanoestruturas de ZnO pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, utilizou-se um micro-ondas comercial devidamente adaptado e uma célula reacional com controlador de pressão. Para a síntese, utilizou-se como precursores acetato de zinco ($\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2$) e hidróxido de sódio (NaOH) na proporção $\text{Zn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2/\text{NaOH}$ de 3:10 em massa. O processo de síntese é relativamente rápido, pois a velocidade de aquecimento é de $140\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ e podemos alcançar a temperatura de patamar ($120\text{ }^\circ\text{C}$) em menos de um minuto. Nesse trabalho variou-se o tempo de patamar em 2, 4 e 20 minutos.

O processo de HAM tem como principal vantagem no uso das micro-ondas a redução significativa do tempo de reação da síntese. Além disso, resultados reportados mostram que esse processo também oferece relativa homogeneidade morfológica e estrutural do material, o qual é possível, devido ao aquecimento homogêneo das micro-ondas. Aquecimento por micro-ondas oferece muitas vantagens sobre o aquecimento autoclave convencional, incluindo o rápido aquecimento até a temperatura de cristalização, nucleação homogênea e rápida supersaturação pela rápida dissolução de hidróxidos precipitados, o que leva a baixas temperaturas de cristalização e menor tempo de cristalização [37].

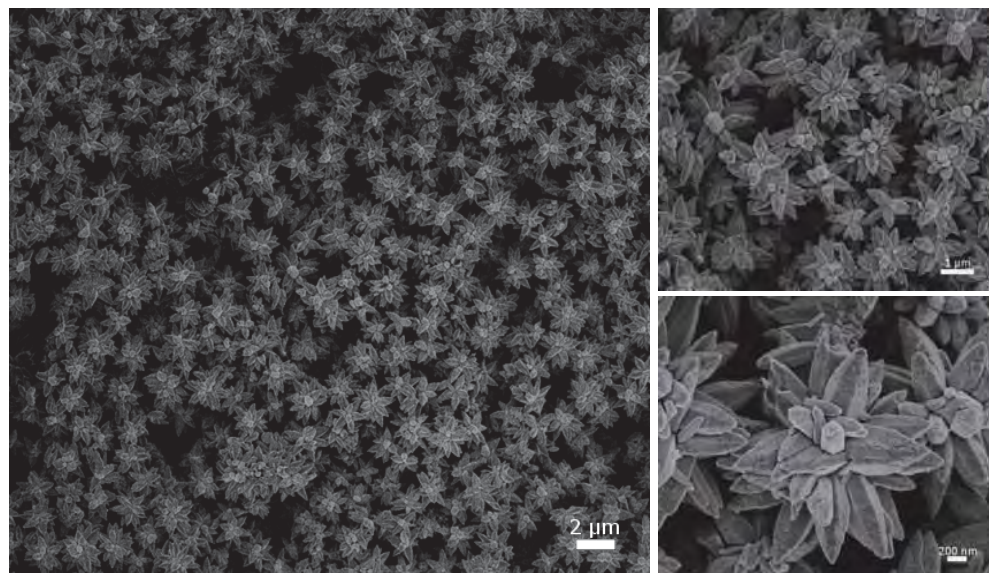
Na Figura 4.10, observamos o difratograma de raios X do pó obtido da síntese HAM. Nota-se que os picos existentes são completamente indexados pela fase de ZnO com uma estrutura hexagonal wurtzita, estando as intensidades de acordo com a ficha JCPDS 36-1451, ou seja, sem orientação preferencial de crescimento.

Figura 4.10 – Difratograma da amostra de ZnO sintetizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas com tempo de patamar de 2 minutos.



As imagens obtidas por FEG–MEV desse sistema Figura 4.11 mostram um crescimento homogêneo e uniforme das estruturas com uma morfologia de estrela, onde bastões com secção transversal hexagonal e ponta facetada em formato de espada são unidos por um ponto em comum e possuem diâmetro aproximado de 150 nm. As estruturas macroscópicas (estrelas), formadas pela união dos bastões, também são bem homogêneas e possuem diâmetro aproximado de 5 μm . No detalhe da Figura 4.11, é possível observar que as estruturas ainda se encontram em fase de crescimento, já que apresentam relativa quantidade de defeitos e irregularidades superficiais. Nesse caso, é importante notar que, embora tenhamos estruturas unidimensionais, o difratograma de raios X não apresentou nenhuma orientação preferencial. Isso se deve ao fato de que, a longo alcance, a estrutura não tem orientação preferencial pelo fato do 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.

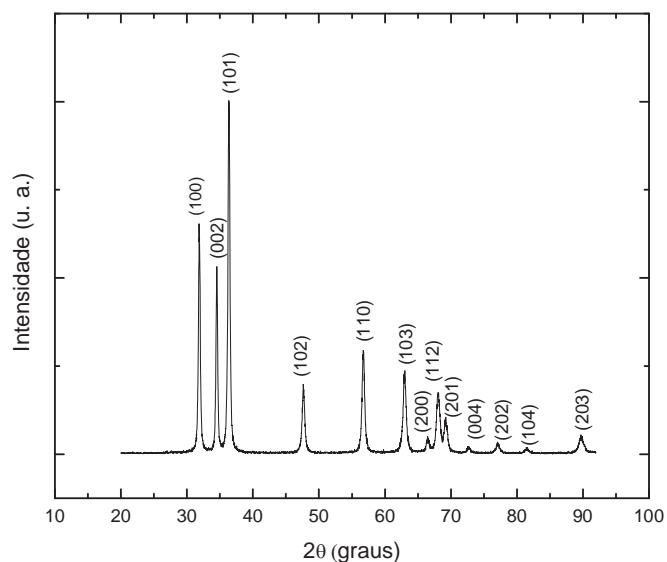
Figura 4.11 – Imagens de FEG–MEV das estruturas de ZnO obtidas pelo método HAM com um tempo de patamar de 2 minutos.



4.1.3.2. HAM com 4 minutos de patamar

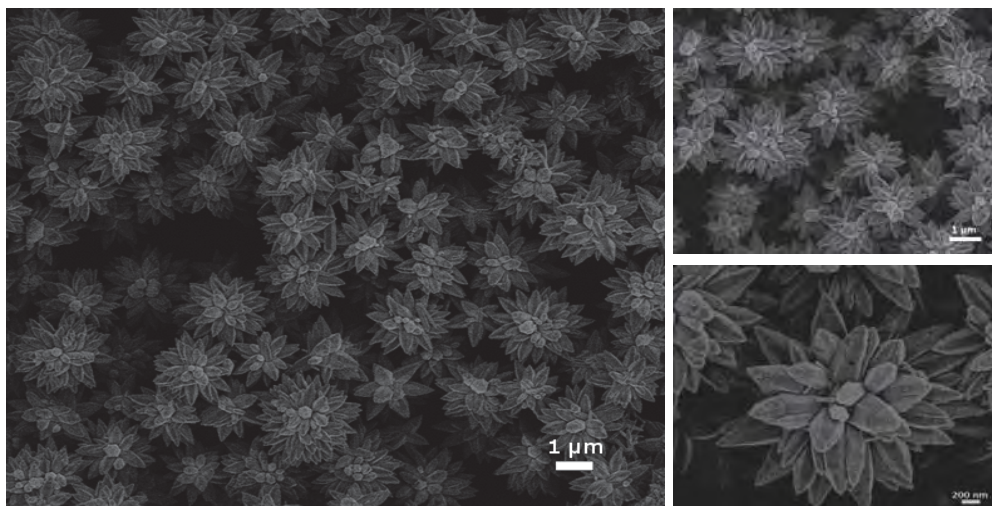
O difratograma de raios X para a amostra sintetizada por HAM para um patamar de 4 minutos é mostrada na Figura 4.12. O conjunto de planos obtidos para esse sistema foi completamente indexado pela ficha JCPDS 36-1451, com estrutura hexagonal wurtzita sem qualquer orientação preferencial. Como no sistema anterior, esse sistema também não apresentou nenhuma orientação preferencial devido à mesma razão apresentada anteriormente, onde as pontas das estrelas estão orientadas em todas as direções, possibilitando que a estrutura como um todo não tenha orientação preferencial.

Figura 4.12 – Difratoograma da amostra de oxido de zinco com tempo de patamar de 4 minutos em síntese hidrotermal micro-ondas.



Imagens de FEG–MEV para o sistema com 4 minutos de patamar são ilustradas na Figura 4.13, que apresentam estruturas em forma de bastonetes pontiagudos unidos em uma de suas extremidades formando o que se assemelha a uma estrela em um grau pouco mais elevado de crescimento do que a amostra anterior. Esse maior tamanho dessas estruturas é devido ao maior tempo de patamar utilizado nesse sistema. Mesmo que a diferença de tempo seja relativamente pequena, de 2 minutos, ela é significativa para sínteses por micro-ondas. Ainda é possível observar defeitos na superfície do material, indicando um crescimento incompleto dos bastões.

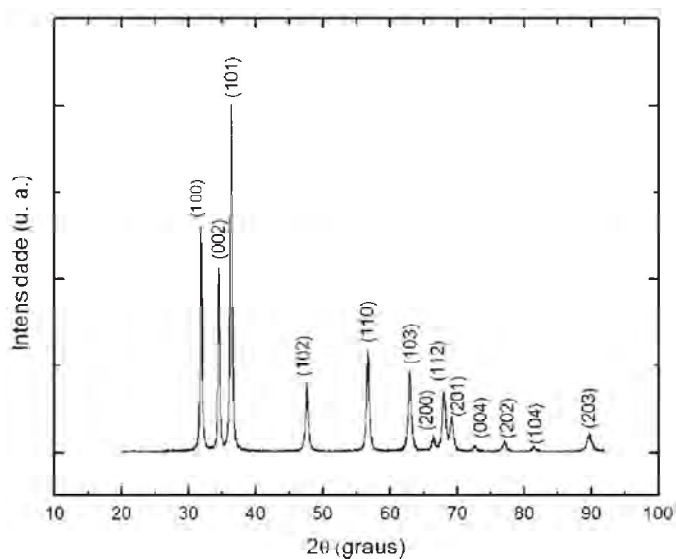
Figura 4.13 – Imagens de FEG–MEV das estruturas de ZnO obtidas por HAM com um tempo de patamar de 4 minutos.



4.1.3.3. HAM com 20 minutos de patamar

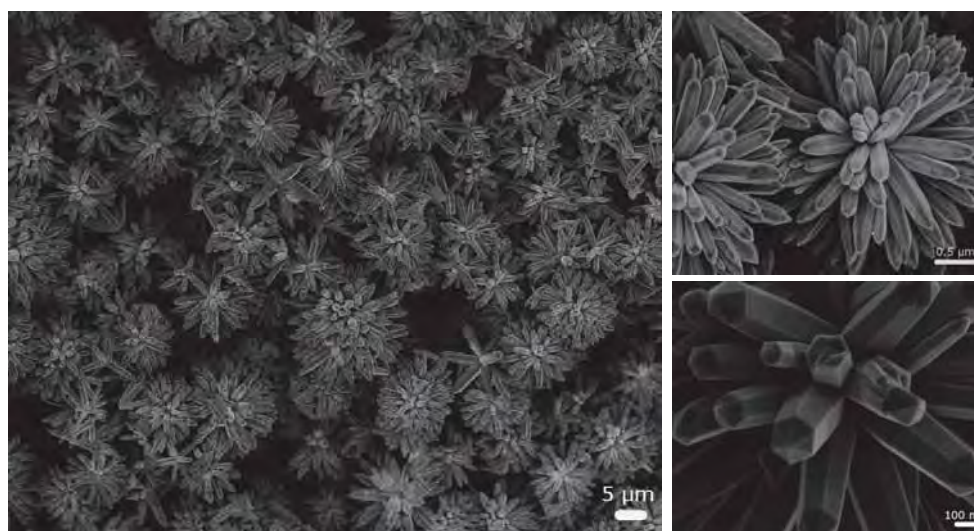
Na Figura 4.14, observamos o difratograma de raios X do pó obtido após a síntese por HAM com 20 minutos de patamar. A exemplo das amostras com 2 e 4 minutos de patamar, é possível observar que todos os picos e as intensidades são inteiramente indexados pela fase de ZnO com uma estrutura hexagonal wurtzita, ficha JCPDS 36-1451. Esse sistema também não possui orientação preferencial.

Figura 4.14 – Difratograma de raio X para ZnO sintetizado pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas para tempo de patamar de 20min.



As imagens obtidas por FEG-MEV, Figura 4.15, mostram um crescimento homogêneo das estruturas com uma morfologia de estrela, onde bastões com secção transversal hexagonal e ponta facetada em formato de espada são unidos por um ponto em comum e possuem diâmetro médio de cerca de 150 nm. Em comparação com as amostras obtidas em patamares inferiores (2 e 4 minutos), é possível observar que há a formação completa dos bastões com secção transversal na forma de hexágonos e, diferentemente dos outros tempos de patamar, não são observados quaisquer defeitos em suas superfícies. Além disso, para esse longo tempo de patamar, observa-se um claro aumento no tamanho dos bastões, que não é acompanhado por igual aumento de diâmetro, ou seja, o tamanho dos bastões é aumentado, mas seu diâmetro não. Processos como dissociação/recristalização devem ocorrer nesse sistema para longos tempos de síntese, para alcançar este nível de homogeneidade superficial.

Figura 4.15 – Imagens FEG-MEV de ZnO obtidas pelo método HAM com tempo de patamar de 20 minutos.



Podemos basear a evolução do crescimento das estrelas de ZnO ao longo do tempo de patamar de 2, 4 e 20 minutos com os trabalhos encontrados na literatura.

J. Huang et al. [37] propõe um esquema de controle da morfologia de crescimento das nanoestruturas de ZnO para o processo HAM, onde primeiramente núcleos são gerados pela indução da radiação de micro-ondas e em seguida evoluem para nanopartículas primárias de ZnO. Com o andamento da reação,

ocorre geralmente o crescimento de nanobastões com secção transversal hexagonal. Para o caso de estrelas, nanobastões tendem a crescer a partir de um núcleo em comum. *J. Huang et al.* sugere que esses processos podem estar relacionados a um mecanismo proposto inicialmente por *Penn* e *Banfield* [37] chamado "coalescência orientada" (*oriented attachment*). Nesse mecanismo, as partículas maiores são cultivadas a partir de nanopartículas primárias, através de um processo de ligação orientada, em que as nanopartículas adjacentes são auto-organizadas através da partilha de uma orientação comum cristalográfica e encaixe dessas partículas em uma interface planar. Pequenas partículas podem agregar de uma maneira orientada para produzir um cristal maior único, ou eles podem se agregar de forma aleatória e reorientar, recristalizar, ou serem submetidos a transformações de fase para produzir monocristais maiores. Esse modo de crescimento pode levar à formação de partículas facetadas ou ao crescimento anisotrópico, se houver diferença suficiente nas energias de superfície de faces cristalográficas distintas. Portanto, acredita-se que a formação de nanoestruturas complexas de ZnO passa por três etapas em sequência: (1) hidrólise induzida por micro-ondas, que leva à formação de nanopartículas primárias de ZnO; (2) fusão dessas nanopartículas primárias de ZnO acompanhando um crescimento orientada para formar estruturas de nanobastões; e (3) um processo de crescimento e cristalização, dando origem à formação do produto e morfologia final (estrelas).

4.2. Caracterização das Propriedades Sensora dos Materiais

4.2.1. Sensor de Gás

4.2.1.1. Gás Oxigênio

Para a análise da resposta sensora, escolheu-se, dentre as amostras sintetizadas, a que se julgou melhor, utilizando os critérios de tamanho, morfologia e uniformidade, ou seja, amostras nanométricas que tiveram morfologia bem definida e crescimento uniforme durante a síntese.

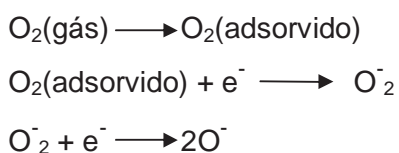
As medidas da resposta para sensores de gás dos materiais foram obtidas através de uma câmara hermeticamente fechada onde é possível controlar a temperatura e a atmosfera do sistema. Para essas medidas, utilizamos como

analitos os gases oxigênio e hidrogênio e como gás ambiente foi utilizado o nitrogênio.

Para as medidas da resposta sensora, amostras de ZnO foram depositadas uniformemente sobre um eletrodo interdigital de ouro que foi introduzido na câmara. Um fluxo constante de gás N₂ de 150 cm³/min foi inserido no interior da câmara enquanto o sistema foi aquecido até a temperatura de trabalho (300 °C). Em seguida, fluxos determinados de oxigênio (ou hidrogênio) foram inseridos juntamente com o nitrogênio gerando um estímulo sensor.

O primeiro passo após a inserção do gás oxidante na câmara é a adsorção do oxigênio na superfície do elemento sensível do sensor em temperatura elevada. 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 ionssorção pode ocorrer como espécies moleculares (O₂⁻) e atômicas (O⁻, O²⁻). 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 [39]. O efeito do oxigênio adsorvido é a formação de uma camada de carga negativa na superfície do material, aumentando a camada de depleção e, conseqüentemente, a função trabalho. Para um semiconductor do tipo-n, isso resultará na criação de uma camada de depleção e na diminuição da condutância [39].

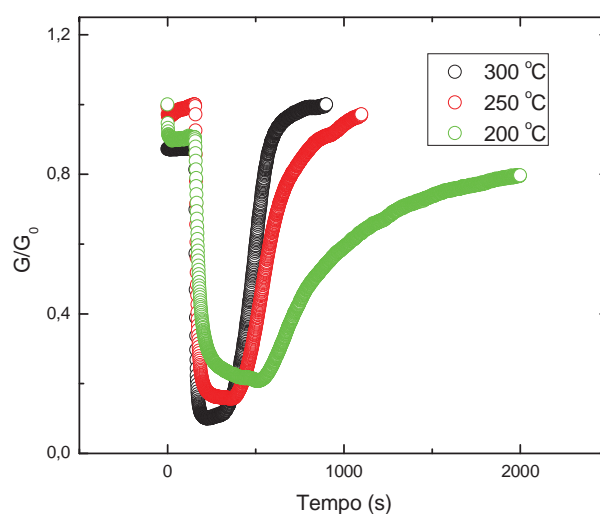
De fato, em baixas temperaturas, as reações de superfície ocorrem muito lentamente para ser útil em uma medida sensora, enquanto em altas temperaturas faz com que aumente a promoção de elétrons na banda. Segue a reação de adsorção de oxigênio que deve levar a formas estáveis de espécies iônicas, como O²⁻, O₂⁻ e O⁻ [40]:



A Figura 4.16 mostra a relação entre a resposta do sensor na presença do gás oxigênio e sua resposta na ausência desse gás em função do tempo para as

amostras sintetizadas pelo método RC com negro de fumo. As medidas foram realizadas para as temperaturas de 200, 250 e 300 °C, nas quais ficou constatado que a melhor relação da resposta do sensor e temperatura se encontra para 300 °C a qual foi utilizada na realização das medidas sensor variando o fluxo do gás analito.

Figura 4.16 – Relação entre a condutância na ausência e presença do estímulo do gás oxigênio para o fluxo de 20 cm³/min nas temperaturas de 200, 250 e 300 °C.



A Figura 4.17 mostra a resposta do sensor (condutância em função do tempo) obtida para a amostra sintetizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas (morfologia de estrelas) variando o fluxo de gás oxigênio na câmara de 0.1, 0.5, 1, 5, 10 e 20 cm³/min. Na figura, podemos observar que, para o ciclo equivalente ao fluxo de 20 cm³/min., na ausência do gás oxidante, a condutância do material encontra-se na ordem de 0,65 mΩ⁻¹ ao ser ligado o fluxo de oxigênio a condutância diminui chegando ao valor aproximado de 9,5 μΩ⁻¹, uma queda da condutância de 0,6405 mΩ⁻¹. A Tabela 4.1 mostra a queda da condutância para os fluxos analisados. É possível notar que a variação da condutância reduz com a diminuição do fluxo do gás, ou seja, menor é a queda da condutância. Portanto, menor é a diminuição da condutância com a redução do fluxo do gás oxigênio, o material que apresenta esse comportamento diante de um gás oxidante tem característica tipo-n, ou seja, elétrons livres como portadores de carga majoritários. Portanto, podemos

considerar o ZnO como um semicondutor do tipo-n, que está de acordo com o previsto para este material.

Figura 4.17 – Resposta do sensor para as amostras de ZnO obtidas por HAM em uma exposição ao gás O₂ com fluxo de 0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 20 cm³/min.

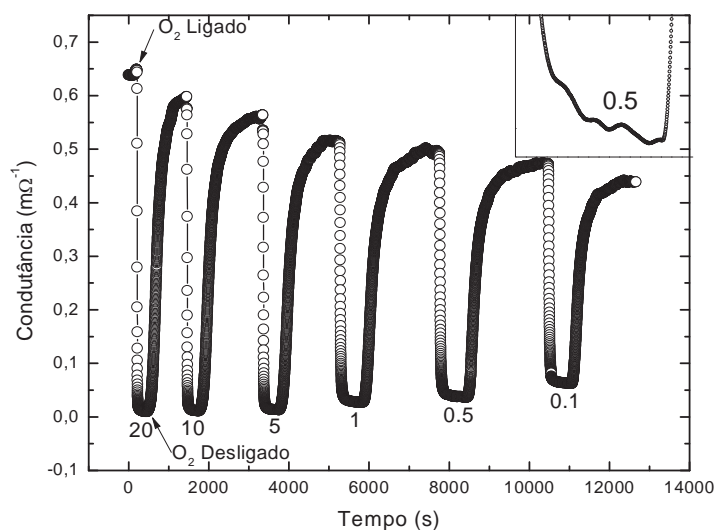


Tabela 4.1 – Variação da condutância com o aumento do fluxo para amostra obtidas por HAM.

Fluxo (cm ³ /min.)	Variação Condutância (mΩ ⁻¹)
0,1	0,412
0,5	0,465
1	0,489
5	0,547
10	0,589
20	0,641

O *insert* da Figura 4.17 mostra uma imagem ampliada do patamar para o fluxo de 0,5 cm³/min. na presença do gás oxigênio, na qual é observada uma oscilação da condutância com o tempo, que se deve à dificuldade de manter constante a temperatura da câmara durante toda a medida sensora.

Na Tabela 4.2, é mostrado o tempo de resposta do sensor, que se refere ao tempo necessário para chegar a 90% de uma resposta estável do sensor (patamar) após um aumento gradual do estímulo (gás), juntamente com o tempo de recuperação, que indica o tempo que o sensor necessita para sua resposta retornar ao valor correspondente a 90% da sua resistência inicial, após a remoção do estímulo, ou seja, o tempo que o sensor precisa para recuperar o efeito do estímulo precedente. Para sensores de gás utilizando material semicondutor, o tempo de resposta será determinado pela progressão da interação do gás que ocorre na superfície do material e quando o estado de equilíbrio for alcançado, a resposta do sensor atinge seu valor de equilíbrio (patamar).

Tabela 4.2 – Tempo de resposta e de recuperação para o ZnO sintetizado por HAM.

Fluxo O ₂ (cm ³ /min)	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)
0.1	80	578
0.5	49	677
1	43	704
5	29	658
10	23	634
20	12	522

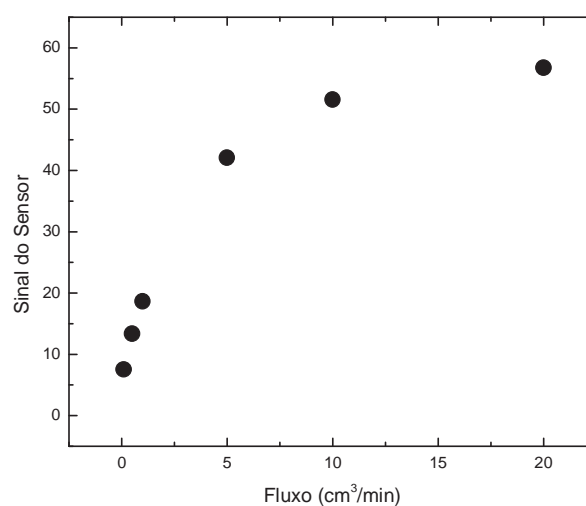
É observado na tabela que os tempos de respostas aumentam com a diminuição do fluxo do gás analito, e esse resultado está relacionado com a velocidade com que a superfície do material atinge o estado de equilíbrio, que depende da saturação da atmosfera no interior da câmara sensora. Logo, quanto maior o fluxo do gás, mais rápido será o preenchimento da câmara, acarretando no equilíbrio acelerado da resposta do sensor.

Para o tempo de recuperação, observa-se que ele é sempre maior que o de resposta e que não há uma clara relação com os fluxos de gás, que pode ser devido ao aprisionamento de gás nas intersecções dos bastões das estrelas, ou ainda, devido ao tempo recorrente de medida que foi utilizado nessas caracterizações.

As Figuras 4.18 e 4.19 mostram o sinal do sensor e sensibilidade do sensor, respectivamente. O sinal do sensor é a relação entre a resposta do sensor na

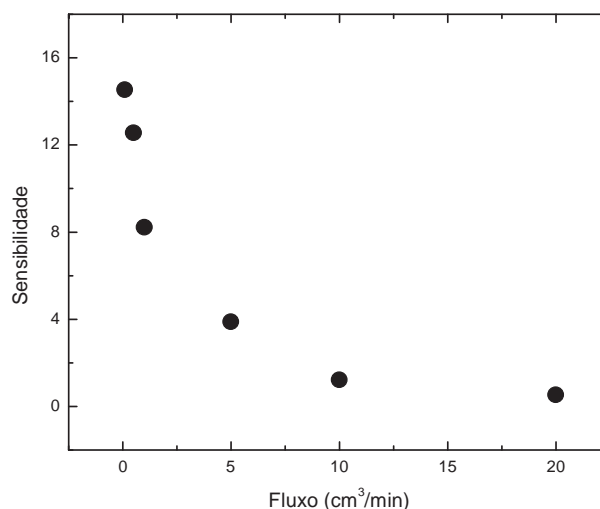
presença do estímulo do gás analito e a resposta na ausência desse estímulo de gás, o que leva a um fator sempre ≥ 1 . Observa-se na Figura 4.18 que o sinal do sensor para as estrelas de ZnO sintetizadas por HAM está relacionado à concentração do gás oxigênio de forma não linear, e que quanto maior o fluxo há um aumento no sinal. O valor mais alto alcançado foi próximo de 60, que representa uma boa variação para um sensor com potencial comercialização.

Figura 4.18 – Sinal do sensor para o gás oxidante O₂ com fluxos de 0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 20 cm³/min.



A sensibilidade do sensor indica o quanto foi significativa a mudança na resposta do sensor com uma pequena mudança na concentração do gás teste. A Figura 4.19 mostra uma relação exponencial decrescente da sensibilidade em função do fluxo de gás, onde para baixos fluxos a sensibilidade é elevada, ou seja, mais significativa é a mudança da resposta do sensor, para baixos fluxos em comparação com fluxos maiores do gás, que é um resultado esperado. A maior sensibilidade atingida foi de aproximadamente 15 para o fluxo de 0,1 cm³/min., em contra partida, foi obtido um valor próximo de 0,5 para o fluxo de 20 cm³/min.

Figura 4.19 – Sensibilidade do sensor para os fluxos 0,1, 0,5, 1, 5, 10 e 20 cm³/min.



Os gráficos das Figuras 4.20, 4.21 e 4.22 mostram a resposta, o sinal e a sensibilidade do sensor respectivamente para fluxos de oxigênio de 0,5, 1, 5, 10, 15 e 20 cm³/min para a amostra sintetizada a partir da fase vapor utilizando negro de fumo como agente redutor.

Para a resposta do sensor, observa-se que essa amostra se diferencia em uma ordem de grandeza da outra sintetizada pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas, onde, seu valor para a ausência de fluxo do gás oxigênio para 20 cm³/min. é de 0,025 mΩ⁻¹ e para o estímulo do gás é de 2,45 mΩ⁻¹. Na Tabela 4.3, são observados os valores de queda da condutância, que é a relação entre a resposta do sensor na ausência e na presença do gás para os fluxos de 20, 15, 10, 5, 1 e 0,5 cm³/min. Os valores obtidos da queda da condutância são inferiores aos da amostra anterior. A exemplo da resposta sensora obtida para a amostra obtida por HAM, a condutância tende a diminuir seu valor de queda com a redução do fluxo do gás oxigênio.

Como é observado, de um modo geral, o sinal e a sensibilidade do sensor seguem com as mesmas características observadas nas medidas para a síntese pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Figura 4.20 – Resposta do sensor em termos da condutância para os tetrapés.

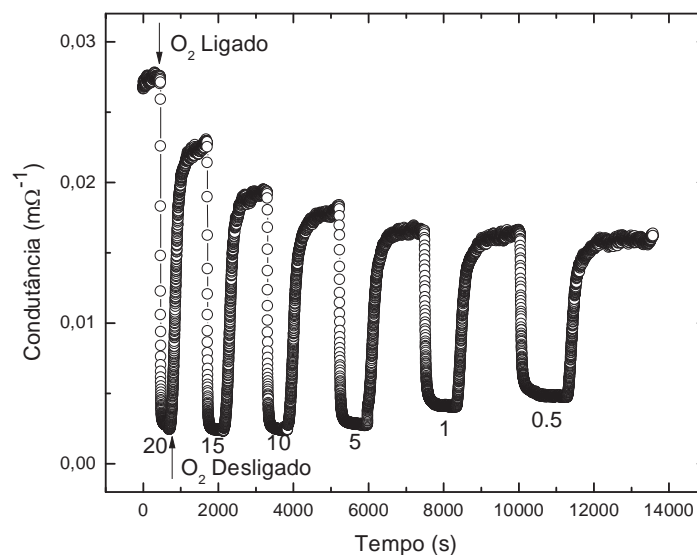
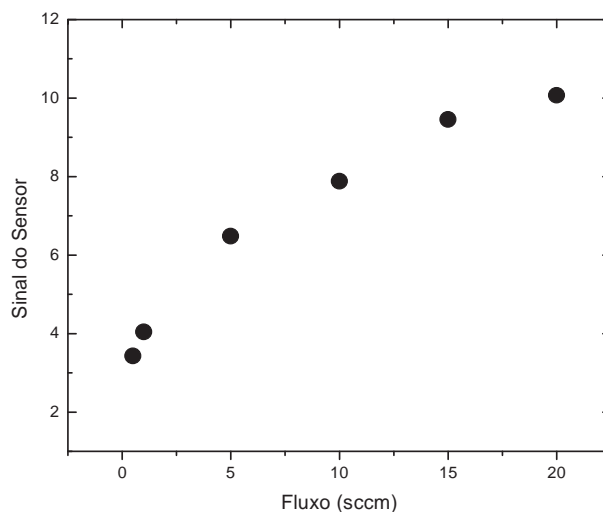
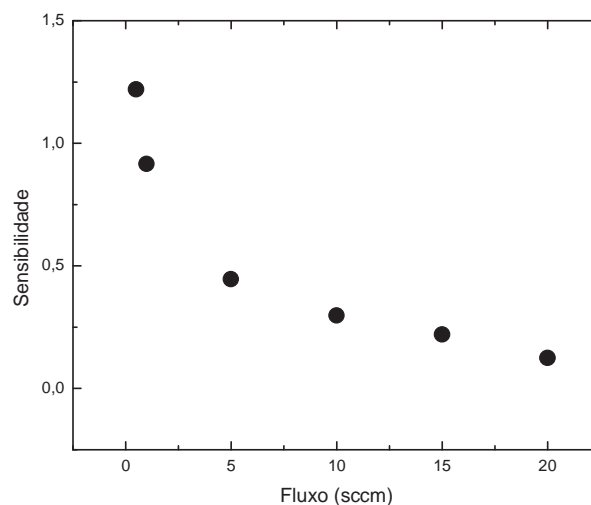


Tabela 4.3 – Variação da condutância com o aumento do fluxo para amostra obtidas por RC.

Fluxo (cm ³ /min.)	Variação Condutância (μΩ ⁻¹)
0,5	11,88
1	12,87
5	15,68
10	17,13
15	20,8
20	25,35

O sinal do sensor indica uma diminuição no seu valor comparado ao método HAM, comprovando que quando o gás é inserido na câmara sensora, a condutância diminui menos que a amostra anterior, acarretando em um sinal menos efetivo. Como também ocorre com a medida sensora para HAM, ambos têm boa sensibilidade para baixas concentrações de gás oxidante.

Figura 4.21 – Sinal do sensor dos tetrapés para o gás O_2 .**Figura 4.22** – Sensibilidade do sensor das amostras de tetrapés.

O tempo de resposta para ZnO sintetizado pelo método de redução carbotérmica, é mostrado na Tabela 4.4. O tempo de resposta foi superior aos obtidos pelas nanoestruturas conseguidas pelo método HAM, o que indica que esse sistema tem, além de uma resposta mais baixa, uma resposta sensora menos efetiva que a obtida para o sistema sintetizado por HAM. O tempo de recuperação segue com as mesmas características das amostras HAM, onde não é apresentado um padrão linear com o aumento do fluxo, o que novamente pode estar relacionado

a não remoção completa do gás analito nas nanoestruturas do ZnO ou com o tempo de medida utilizado nas medidas.

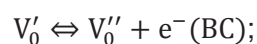
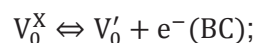
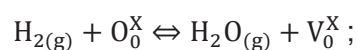
Tabela 4.4 – Tempo de resposta e recuperação para os tetrapés sintetizado por RC.

Fluxo (cm ³ /min)	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)
0.5	115	481
1	81	531
5	51	376
10	39	436
15	30	389
20	27	339

Pelas análises sensora das amostras sintetizadas por RC e HAM, levando em consideração a resposta, sinal, sensibilidade e tempo de resposta do sensor, ficou evidente que para o gás oxigênio, as amostras com morfologia de estrelas obtidas pelo método HAM é superior, em termos de melhor sensor de gás, às amostras obtidas por RC com negro de fumo como agente redutor.

4.2.1.2. Gás Hidrogênio

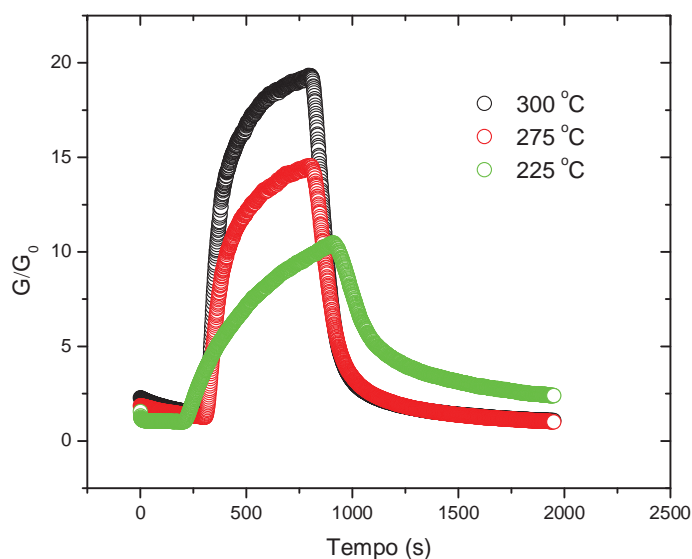
O gás hidrogênio também foi usado como gás analito para medir a resposta sensora das amostras de ZnO. Para tanto, foram escolhidas as amostras de tetrapés sintetizadas com negro de fumo para as medidas, que foram realizadas utilizando ar como gás de arraste e a amostra obtida por HAM com 20 minutos de patamar. Diferentemente do oxigênio, o hidrogênio é um gás redutor e a reação do óxido de zinco com as moléculas de hidrogênio pode ser explicada da seguinte forma: primeiro ocorre a reação do hidrogênio com o oxigênio da superfície do ZnO, onde são produzidas moléculas de vapor de água e também vacâncias de oxigênio no material. Então, elétrons são promovidos para a banda de condução, aumentando a condutância do sensor. Por outro lado, removendo o fluxo de hidrogênio, o gás de arraste (ar) rico em oxigênio preenche as vacâncias capturando os elétrons e, portanto, diminuindo a condutância [41]. As reações do hidrogênio com o material podem ser demonstradas pelas seguintes equações [42,43]:



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 $e^-(\text{BC})$ é o elétron da banda de condução.

Na Figura 4.23, é ilustrada a relação entre a resposta do sensor na presença do gás teste (hidrogênio) e sua resposta na ausência desse gás em função do tempo. As medidas foram realizadas para as temperaturas de 225, 275 e 300 °C, em que ficou constatado que a melhor relação da resposta do sensor e temperatura se encontra para 300 °C a qual foi utilizada na realização das medidas sensoras variando o fluxo do gás analito.

Figura 4.23 – Relação entre o estímulo e ausência do fluxo de gás hidrogênio para o fluxo de 20 cm^3/min nas temperaturas de 225, 275 e 300 °C.



A Figura 4.24 mostra a resposta sensora em termos da condutância das amostras de tetrapés utilizando fluxo de 5, 10, 15 e 20 cm^3/min . Como esperado, é

observado que, quando o gás hidrogênio, um gás redutor, é adicionado ao sistema, a condutância tende a aumentar com o tempo até que a superfície das nanoestruturas de ZnO atinja o estado de equilíbrio com o gás analito. O maior valor atingido da condutância desse material em meio ao gás hidrogênio para o fluxo de 20 cm³/min. foi de 24,29 $\mu\Omega^{-1}$, partindo de uma condutância de 2,28 $\mu\Omega^{-1}$ sem a presença do gás, ou seja, ocorreu um aumento real da condutância de 22,01 $\mu\Omega^{-1}$. Os valores reais do aumento da condutância para os fluxos de 15, 10 e 5 cm³/min. são mostrados na Tabela 4.5. É observado que a condutância diminui, à medida que é reduzido o fluxo do gás hidrogênio que, como esperado, faz com o que a adsorção do hidrogênio na superfície do material leve um tempo maior e a condutância alcance um menor valor.

Figura 4.24 – Resposta sensora dos tetrapés para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm³/min.

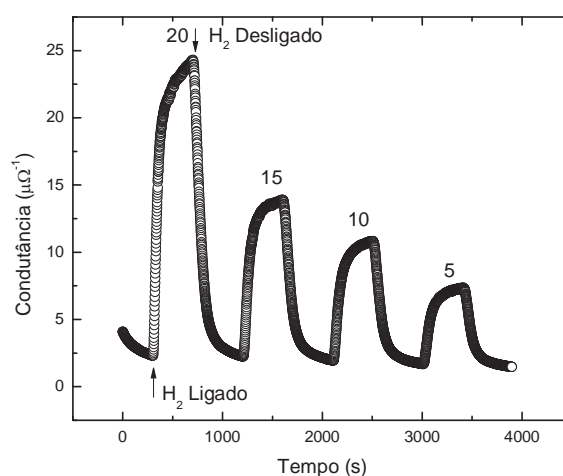
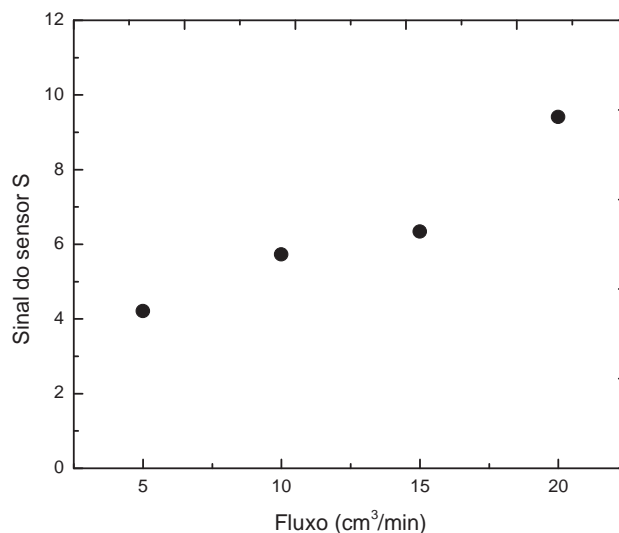


Tabela 4.5 – Valores reais do aumento da condutância para os tetrapés.

Fluxo (cm ³ /min.)	Varição Condutância ($\mu\Omega^{-1}$)
5	5,7
10	8,88
15	11,66
20	22,01

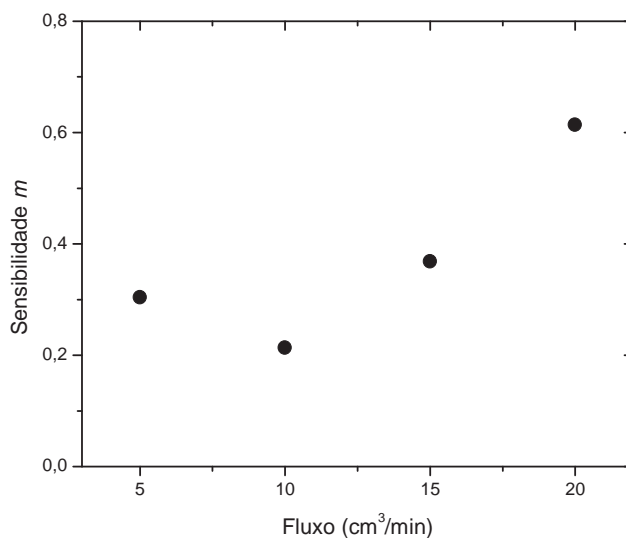
O sinal do sensor em função do fluxo é mostrado na Figura 4.25 e, diferentemente do que aconteceu com gases oxidantes, observa-se uma relação praticamente linear com o aumento do fluxo do gás hidrogênio. A razão pela qual o óxido de zinco apresenta essas diferentes respostas em função de diferentes atmosferas utilizadas ainda não é bem entendida e deve ser mais bem explorada futuramente. O valor máximo do sinal desse material, para o gás hidrogênio foi de 9,4, que é um sinal relativamente baixo para um bom sensor de gás.

Figura 4.25 – Sinal do sensor para o gás hidrogênio dos tetrapés nos fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm^3/min



A Figura 4.26 mostra a sensibilidade, que como dito anteriormente, é o quanto a resposta do sensor muda com uma mudança do estímulo do gás. Foi observado que para o fluxo de 10 cm^3/min o material foi pouco sensível e para o fluxo de 20 cm^3/min mais sensível ao gás hidrogênio não obedecendo a uma relação linear.

Figura 4.26 – Sensibilidade ao gás hidrogênio da amostra de tetrapés para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm³/min.



A Tabela 4.6 mostra os tempos de respostas e recuperação, em que há a diminuição do tempo de resposta com o aumento do fluxo, como era esperado, pois quanto maior o fluxo para dentro da câmara, mais rápida será a adsorção na superfície do material. O fluxo de 20 cm³/min está relativamente bem abaixo dos demais, comprovando sua eficiência tanto do sinal, quanto da sensibilidade vistos anteriormente.

Tabela 4.6 – Tempo de resposta e recuperação para os tetrapés em meio ao gás hidrogênio.

Fluxo (cm ³ /min)	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)
5	189	227
10	181	211
15	169	215
20	129	197

A Figura 4.27 mostra a resposta sensora obtida para a medida realizada com gás hidrogênio em amostras sintetizadas pelo método HAM para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm^3/min . O comportamento está de acordo com o esperado para um semicondutor do tipo-n em meio a uma atmosfera de um gás redutor adsorvido em sua superfície, em que é possível observar que a condutância aumenta até que o material sature e o gás não possa mais adsorver em sua superfície, entrando em equilíbrio, formando assim um patamar característico. Ao ser desligado o fluxo do gás analito, o hidrogênio adsorvido na superfície das nanoestruturas de ZnO é então removido pelo fluxo do gás de arraste (ar) que é rico em oxigênio, em que por sua vez, preenche as vacâncias deixadas pela adsorção do hidrogênio, diminuindo a condutância. Com a redução do fluxo no sistema, é observado que a saturação do ZnO com o gás hidrogênio ocorre em menores condutâncias. Os valores efetivos do aumento da condutância para esse material com morfologia de estrela obtidos via HAM são mostrados na Tabela 4.7. Os valores das condutâncias sem o estímulo do gás hidrogênio estão muito próximos, com média de $0,69 \mu\Omega^{-1}$, na presença do gás é observado um valor de $8,09 \mu\Omega^{-1}$ para o fluxo de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. e $2,84 \mu\Omega^{-1}$ para o fluxo de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$.

Figura 4.27 – Resposta do sensor para fluxos de 5, 10, 15 e $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. para as amostras de estrelas sintetizadas pelo processo HAM.

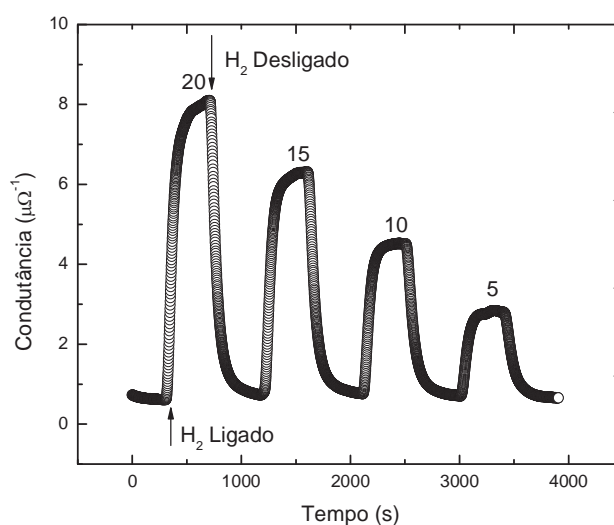
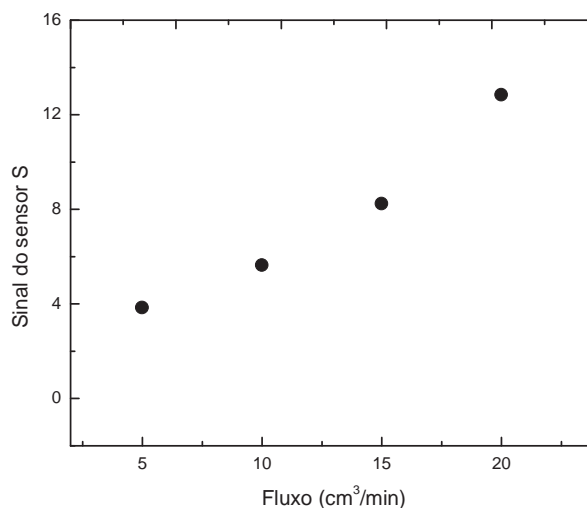


Tabela 4.7 – Valores efetivos do aumento da condutância para o material com morfologia de estrela obtidos via HAM.

Fluxo (cm ³ /min.)	Varição Condutância (uΩ ⁻¹)
5	2,14
10	3,77
15	5,58
20	7,48

O sinal do sensor das estrelas de ZnO para o gás hidrogênio é mostrado na Figura 4.28. Como observado para as amostras de tetrapés de ZnO, o sinal novamente apresenta uma relação linear com o aumento do fluxo do gás, alcançando um valor máximo de 13.

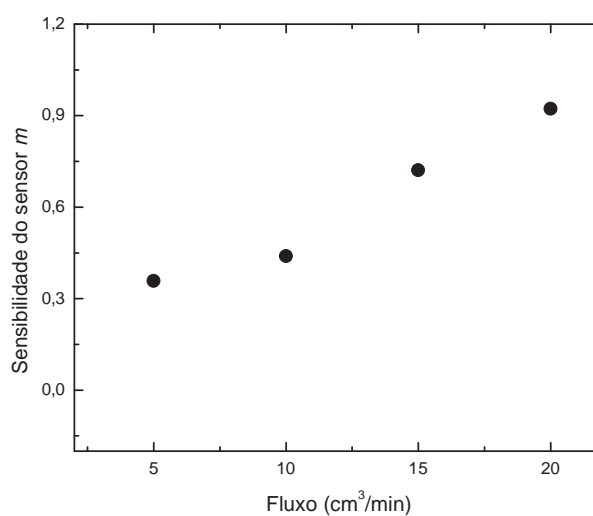
Figura 4.28 – Representação do sinal do sensor para as estrelas obtidas pelo método HAM.



A Figura 4.29 mostra o gráfico de sensibilidade do sensor, onde é possível observar que o valor da sensibilidade cresce com o aumento do fluxo de hidrogênio,

resultando em o material analisado ser mais sensível em sua resposta a uma pequena mudança no estímulo de gás para o fluxo de 20 cm³/min.

Figura 4.29 – Sensibilidade em função do fluxo para o gás hidrogênio das amostras de estrelas obtidas via HAM.



O tempo de resposta e de recuperação é mostrado na Tabela 4.8, na qual é observado que o tempo de resposta diminui com o aumento do fluxo de gás hidrogênio e seu tempo de recuperação não segue um padrão relacionado ao aumento ou diminuição do fluxo de gás hidrogênio.

Tabela 4.8 – Tempo de resposta e recuperação para o fluxo de gás hidrogênio das estrelas para os fluxos de 5, 10, 15 e 20 cm³/min.

Fluxo (cm ³ /min)	Tempo de resposta (s)	Tempo de recuperação (s)
5	158	198
10	148	190
15	139	170
20	132	167

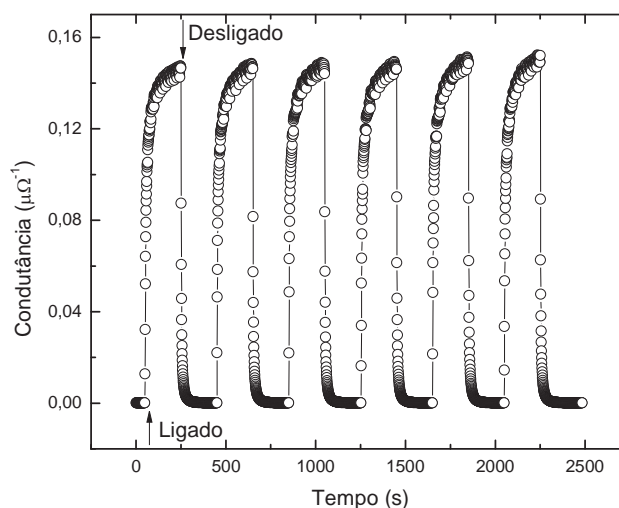
Com as análises das medidas sensora utilizando um gás hidrogênio e amostras de ZnO com morfologia de tetrapés e estrelas obtidas pelos métodos de RC e HAM respectivamente, é constatado que de um modo geral as amostras de estrelas obtidas por HAM são mais efetivas aos testes sensores. No entanto, suas medidas então abaixo do que se pode considerar de um bom sensor de gás hidrogênio.

4.2.2. Sensor de luz

Nas Figuras 4.30 e 4.31, é observado, a resposta fotocondutora para o ZnO em termos de condutividade em função do tempo para atmosfera e temperatura ambiente das amostras sintetizadas pelo método de redução carbotérmica e hidrotermal assistido por micro-ondas, respectivamente.

A Figura 4.30 mostra a resposta do material sensor para o ZnO com morfologia de tetrapé que foi sintetizado pelo método RC com negro de fumo como agente redutor. As curvas foram realizadas em atmosfera e temperatura ambiente em uma câmara escura com um orifício por onde foi introduzido um feixe de luz de uma lâmpada de xenônio com uma intensidade de 50 mW/cm^2 , que equivale a meio Sol. Na figura, é possível observar que ao ser incidido o feixe de luz sobre a amostra, a condutância aumenta rapidamente até certo nível e depois, gradualmente, torna-se saturada. Após a remoção do estímulo luminoso, a intensidade de corrente tende a voltar ao seu estado inicial e essa mudança é exponencial. Vários ciclos foram feitos mantendo o padrão de 200 segundos para que fosse acionada a luz e 200 segundos para que fosse desligada a mesma. É observado que as curvas se repetem ao longo do tempo, alcançando o mesmo nível de condutância quando a luz é acionada e mantida por 200 segundos. Esse resultado mostra que esse material possui uma resposta constante mesmo após vários ciclos, que é um resultado importante do ponto de vista tecnológico.

Figura 4.30 – Resposta fotocondutora em termos de condutância das estruturas tetrapés do ZnO sintetizadas pelo processo de redução carbotérmica.

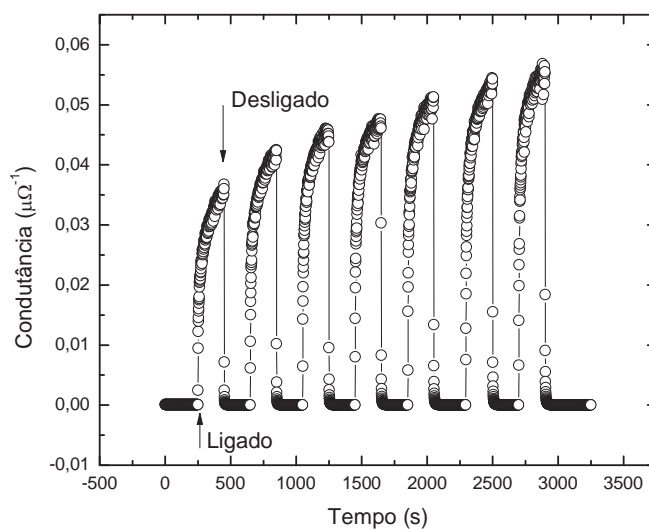


O tempo de resposta do sensor de ZnO obtido pelo método de redução carbotérmica foi de aproximadamente 40 segundos, o qual mostrou-se muito eficiente em comparação ao sensor de gás tanto para gás oxidante quanto para gás redutor.

Na Figura 4.31, é mostrada a curva de condutância em função do tempo para as estrelas de ZnO obtidas pelo método HAM com tempo de 20 minutos de patamar. O procedimento experimental para essas amostras foram exatamente o mesmo da amostra anterior. A amostra também apresenta uma boa resposta ao estímulo luminoso, mas para essas curvas é observado um aumento de sua condutância em função do tempo (patamar). Um estudo mais detalhado será feito para entender a característica do ZnO com essa morfologia de estrelas obtidas pelo método HAM. Apesar da ocorrência desse deslocamento de patamar (*drift*), a resposta desse material também é significativa em termos de valores e ocorre de forma rápida. Além disso, observa-se que após a remoção do estímulo, a condutividade do material sempre retorna ao mesmo valor, ou seja, o deslocamento (*drift*) de recuperação é muito baixo.

O tempo de resposta foi de 123 segundos para a menor curva e 59 segundos para a maior, que mostra que está diminuindo com o tempo, ou seja, uma maior quantidade de buracos fotogerados migra para a superfície e descarrega os íons oxigênio adsorvido na superfície do material.

Figura 4.31 – Fotocondutividade das amostras obtidas pelo método hidrotérmal assistido por micro-ondas para o patamar de 20 minutos.



Antes que a luz fosse incidida sobre o eletrodo com o material sensor, uma corrente muito baixa foi observada em meio ao escuro, corrente de ruído (*dark current*) o que pode ser devido ao aprisionamento de elétrons livres na superfície do material através da absorção de oxigênio atmosférico ^(44,45). Cargas carregadas negativamente introduzem uma região de depleção próxima à superfície, o que leva a uma menor corrente antes de iluminação. Quando a energia da luz incidente é maior do que o *bandgap* das estruturas de ZnO, um grande número de pares elétrons-buracos são criados na superfície. Os buracos fotogerados recombinam com os íons de oxigênio quimissorvido na superfície e eliminar a região de depleção. Ao mesmo tempo, os elétrons contribuem para a condução. Depois de desligar a luz,

a superfície novamente adsorve o oxigênio, reduzindo os elétrons livres ^(46,47). Como resultado, a condutância do material diminui.

Os resultados obtidos para o ZnO, utilizando os métodos de síntese Hidrotermal Assistido por Micro-ondas e Evaporação Térmica por Redução Carbotérmica, mostraram-se eficientes na produção de nanoestruturas de ZnO para aplicação em sensor, em que o tamanho e tipo de morfologia são parâmetros bastante relevantes. As análises sensoras das amostras de ZnO com diferentes morfologias deram base para que futuramente possa ser desenvolvido um estudo aprofundado dessa classe de materiais como sensor, otimizando suas aplicações no contexto tecnológico.

5. Conclusão

Neste estudo foi possível sintetizar nanoestruturas de ZnO pelo método de redução carbotérmica utilizando diferentes fontes de carbono como agente redutor. Um estudo também foi realizado utilizando o método hidrotermal assistido por micro-ondas. Ambos os métodos de síntese foram efetivos na obtenção das nanoestruturas com grande área de superfície, essencial para o principal intuito deste trabalho que é o desempenho sensor para gases e radiação. Foram utilizados os gases oxigênio, que atua como oxidante do óxido metálico semicondutor ZnO e, hidrogênio, que é um gás redutor. A temperaturas relativamente altas da ordem de 300 °C, óxidos metálicos semicondutores como ZnO respondem a um estímulo do gás, gerando uma resposta sensora. No trabalho, observou-se que ocorreu a diminuição da condutância na resposta do sensor para o gás oxigênio e o aumento da condutância para o gás hidrogênio, evidenciando a propriedade tipo-n do óxido de zinco, ou seja, elétrons como portadores de carga majoritários.

Por análises de difração de raios X, foi possível verificar através dos difratograma, que o ZnO obtido pelos dois processos de sínteses estão livres de impurezas e pertencem a estrutura wurtzita do ZnO.

Através da análise por FEG-MEV, foi observada a formação de nanoestruturas de óxido de zinco para os métodos de redução carbotérmica e hidrotermal assistido por micro-ondas, onde suas morfologias foram de nanofios, nanobastões, tetrapés para método redução carbotérmica e nanoestrelas para hidrotermal. Em ambos os métodos, foi constatado um crescimento relativamente uniforme das nanoestruturas. Para as amostras obtidas via hidrotermal assistido por micro-ondas com os tempos de patamar de 2 e 4 minutos, foi verificada a presença de defeitos superficiais das estruturas, devido ao baixo tempo de crescimento, já que para o tempo de patamar de 20 minutos as estruturas estão livres de defeitos superficiais.

Imagens por TEM confirmam o tipo de morfologia e através da difração de elétrons é possível confirmar o tipo de estrutura e que o material é monocristalino.

Medidas sensoras permitem a verificação da resposta, sinal, sensibilidade e do tempo de resposta do material sensor, utilizando dois gases (O_2 e H_2), um oxidante e o outro redutor, respectivamente. De um modo geral, baixos fluxos do gás

oxidante (oxigênio) provocam uma maior sensibilidade nas amostras sintetizadas por ambos os métodos, indicando que mais significativa é a mudança da resposta sensora com uma pequena variação na concentração do gás. O tempo de resposta também foi medido indicando que foi mais eficiente para as nanoestruturas sintetizadas pelo método hidrotermal assistido por micro-ondas.

Referências

1. SAJANLAL, P. R.; SREEPRASAD, T. S.; SAMAL, A. K.; PRADEEP, T. Anisotropic nanomaterials: structure, growth, assembly, and functions. **Nano Reviews**, Bethesda, v.2, p.5883, fevereiro, 2011.
2. LEÃO, S. A. **Estudos dos Estados Eletrônicos em Sistemas Quase-Unidimensionais**. 1997. 113f. Tese (Doutorado em Ciências “Física Básica”) – Instituto de Física de São Carlos, USP, São Paulo, 1997.
3. HU, J.; ODOM, T. W.; LIEBER, C. M. Chemistry and Physics in One Dimension: Synthesis and Properties of Nanowires and Nanotubes. **Accounts of Chemical Research**, Washington, v.32, p.435-445, fevereiro, 1999.
4. YAO, B. D.; CHAN, Y. F.; WANG, N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation. **Applied Physics Letters**, Melville, v.81, p.757-759, maio, 2002.
5. XIONG, H.; KIM, J.; KIM, E.; AMEMIYA, S. Scanning electrochemical microscopy of one-dimensional nanostructure: Effects of nanostructure dimensions on the tip feedback current under unbiased conditions. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, London, v.629, p.78-86, abril, 2009.
6. HUANG, J.; XIA, C.; CAO, L.; ZENG, X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering: B**, Pittsburgh, v.150, p.187-193, maio, 2008.
7. LIEBER, C. M. One-Dimensional Nanostructures: Chemistry, Physics & Applications. **Solid State Communications**, New York, v.107, p.607-616, agosto, 1998.
8. **Zinc Oxide - From Wikipedia, the free encyclopedia**. Disponível em: <http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_oxide>. Acesso em: 2 jun. 2011, 00:31.
9. ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, YA. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, Melville, v.98, n. 041301, p.1-103, agosto, 2005.
10. BATES, C. H.; WHITE, W. B.; ROY, R. New High-Pressure Polymorph of Zinc Oxide. **Science**, Washington, DC, v.137, n.3534, p.993, setembro, 1962.
11. LOOK, D.C. Recent advances in ZnO materials and devices. **Materials Science Engineering: B**, Lausanne, v.80, p.383-387, março, 2001.

12. KUCHEYEV, S. O.; WILLIAMS, J. S.; JAGADISH, C.; ZOU, J.; EVANS, C.; NELSON, A. J.; HAMZA, A. V. Ion-beam-produced structural defects in ZnO. **Physical Review B**, College PK, v.67, n. 094115, março, 2003.
13. XING, Y. J.; XI, Z. H.; ZHANG, X. D.; SONG, J. H.; SONG, R. M.; XU, J. Z.; XUE, Q.; YU, D. P. Nanotubular structures of zinc oxide. **Solid State Communications**, Kidlington, v.129, p.671-675, março, 2004.
14. CHEN, Z. G.; NI, A.; LI, F.; CONG, H. T.; CHENG, H. M.; LU, G. Q. Synthesis and photoluminescence of tetrapod ZnO nanostructures. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v.434, p.301-305, fevereiro, 2007.
15. CHEN, Y.-J.; ZHU, C.-L.; XIAO, G. Ethanol sensing characteristics of ambient temperature sonochemically synthesized ZnO nanotubes. **Sensor and Actuators B**, Lausanne, v.129, p.639-642, fevereiro, 2008.
16. ZHANG, Y.; WANG, N.; GAO, S.; HE, R.; MIAO, S.; LIU, J.; ZHU, J.; ZHANG, X. A Simple Method To Synthesize Nanowires. **Chemistry of Materials**, Washington, v.14, p. 3564-3568, agosto, 2002.
17. AGUIAR, R. **Síntese e Caracterização de Nanofitas de Óxido de Estanho**. 2004. 66f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Paulo, 2004.
18. HECK, N. C. Metalurgia Extrativa dos Metais Não-Ferrosos II-A. In:_____ **Redução Carbotérmica (Redutor Sólido)**. Porto Alegre: UFRGS, 2007. cap. 8, p. 25-30.
19. WU, J.-J.; LIU, S.-C.; WU, C.-T.; CHEN, K.-H.; CHEN, L.-C. Heterostructures of ZnO–Zn coaxial nanocables and ZnO nanotubes. **Applied Physics Letters**, Melville, v.81, p.1312-1314, agosto, 2002.
20. HSUEH, T.-J.; HSU, C.-L. Fabrication of gas sensing devices with ZnO nanostructure by the low-temperature oxidation of zinc particles. **Sensor and Actuators B**, Lausanne, v.131, p.572-576, maio, 2008.
21. PARK, J. H.; CHOI, Y. J.; XPARK, J. G. Synthesis of ZnO nanowires and nanosheets by an O₂-assisted carbothermal reduction process. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v.280, p.161-167, junho, 2005.
22. HOU, K.; LI, C.; LEI, W.; ZHANG, X.; YANG, X.; QU, K.; WANG, B.; ZHAO, Z.; SUN, X. W. Influence of synthesis temperature on ZnO nanostructure morphologies and field emission properties. **Physica E**, Amsterdam, v.41, p.470-473, janeiro, 2009.

23. LIM, Y. S.; PARK, J. W.; HONG, S.-T.; KIM, J. Carbothermal synthesis of ZnO nanocomb structure. **Materials Science and Engineering: B**, Lausanne, v.129, p.100-103, abril, 2006.
24. LIM, Y. S.; PARK, J. W.; KIM, M. S.; KIM, J. Effect of carbon source on the carbothermal reduction for the fabrication of ZnO nanostructure. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v.253, p.1601-1605, novembro, 2006.
25. BISWAS, M.; MCGLYNN, E.; HENRY, M. O. Carbothermal reduction growth of ZnO nanostructures on sapphire—comparisons between graphite and activated charcoal powders. **Microelectronics Journal**, Kidlington, v.40, p.259-261, fevereiro, 2009.
26. WAGNER, R. S.; ELLIS, W. C. Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth. **Applied Physics Letters**, Woodbury, v.4, p.89-90, 1964.
27. WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R. Q. Growth of nanowires. **Materials Science and Engineering: R**, Lausanne, v.60, p.1-51, março, 2008.
28. MINGOS, D. M. P.; BAGHURST, D. R. Applications of Microwave Dielectric Heating Effects to Synthetic Problems in Chemistry. **Chemical Society Reviews**, Cambridge, v.20, p.1-47, março, 1991.
29. AL-HARAHSEH, M.; KINGMAN, S. W. Microwave-assisted leaching—a review. **Hydrometallurgy**, Amsterdam, v.73, p.189-203, junho, 2004.
30. 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 Microwave Power and Electromagnetic Energy**, Manassas, v.31, p.87-100, 1996.
31. STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy; Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. **Journal Microwave Power and Electromagnetic Energy**, Manassas, v.31, p.101-113, 1996.
32. TOMPSETT, G. A.; CONNER, W. C.; YNGVESSON, K. S. Microwave Synthesis of Nanoporous Materials. **ChemPhysChem**, Amherst, v.7, p.296-319, fevereiro, 2006.
33. GRIMES, G. A.; DICKEY, E. C.; PISHKO, M. V. Encyclopedia of Sensors. In: FORTUNATO, E.; FERREIRA, I.; MARTINS, R. **Zinc Oxide Thin Films Applied to UV Light and Ozone Sensors**. University Park, Pennsylvania: American Scientific Publishe, 2006. p. 501-515.
34. WANG, X.B.; LIU, Y.Q.; ZHU, D.B. Two- and Three-Dimensional Alignment and Patterning of Carbon Nanotubes. **Advanced Materials**, Weinheim, v.14, p.165-167, janeiro, 2002.

35. JUN, J. H.; SEONG, H.; CHO, K.; MOON, B.-M.; KIM, S. Ultraviolet photodetectors based on ZnO nanoparticles. **Ceramics International**, Kidlington, v.35, p.2797-2801, setembro, 2009.
36. LIU, M. J.; KIM, H. K. Ultraviolet detection with ultrathin ZnO epitaxial films treated with oxygen plasma. **Applied Physics Letters**, Melville, v.84, p.173-175, janeiro, 2004.
37. HUANG, J. F.; XIA, C. K.; CAO, L. Y.; ZENG, X. R. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering B**, Amsterdam, v.150, p.187-193, maio, 2008.
38. PENN, R. L.; BANFIELD, J. F.. Imperfect Oriented Attachment: Dislocation Generation in Defect-Free Nanocrystals. **Science**, Washington, v.281, p.969-971, agosto, 1998.
39. FIERRO, J. L. G. Metal Oxides: Chemistry and Applications. In: GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. **Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides**. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2006. p. 683-738.
40. HELLEGOUARC'H, F.; AREFI-KHONSARI, F.; PLANADE, R.; AMOUROUX, J. PECVD prepared SnO₂ thin films for ethanol sensors. **Sensors and Actuators B**. Lausanne, v.73, p.27-34, fevereiro, 2001.
41. AL-HARDAN, N.; ABDULLAH, M. J.; AZIZ, A. A. The gas response enhancement from ZnO film for H₂ gas detection. **Applied Surface Science**, Amsterdam, v.255, p.7794-7797, junho, 2009.
42. GURLO A.; RIEDEL, R. In situ and operando spectroscopy for assessing mechanisms of gas sensing. **Angewandte Chemie International**, Weinheim, v.46, p.3826-3848, 2007.
43. WANG, Y.; ZHANG, S.; ZHOU, F.; FAN, L.; YANG, Y.; WANG C. Love wave hydrogen sensors based on ZnO nanorod film/36 degrees YX-LiTaO₃ substrate structures operated. **Sensors and Actuators B**, Lausanne, v.158, p.97-103, novembro, 2011.
44. ALTUG, H.; VUCKOVIC, J. Two-dimensional coupled photonic crystal resonator arrays. **Applied Physics Letters**, Melville, v.84, p.161-163, janeiro, 2004.
45. LUPAN, O.; CHOW, L.; CHAI, G.; CHERNYAK, L.; TIRPAK, O. L.; HEINRICH, H. Focused-ion-beam fabrication of ZnO nanorod-based UV photodetector using the

- in-situ lift-out technique. **Physica Status Solidi (a)**, Weinheim, v.205, p. 2673-2678, novembro, 2008.
46. BI, Z.; ZHANG, J.; BIAN, X.; WANG, D.; ZHANG, X. A.; ZHANG, W.; HOU, X. A. High-Performance Ultraviolet Photoconductive Detector Based on a ZnO Film Grown by RF Sputtering. **Journal of Electronic Materials**, New York, v.37, p.760-763, maio, 2008.
47. KAR, J. P.; DAS, S.N.; CHOI, J. H.; LEE, Y. A.; LEE, T. Y.; MYOUNG, J. M. Fabrication of UV detectors based on ZnO nanowires using silicon microchannel. **Journal of Crystal Growth**, Amsterdam, v.311, p.3305-3309, junho, 2009.