



Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho"
Instituto de Química – Câmpus Araraquara

Naira Linhares Sabino

Síntese e caracterização das fases metaestáveis de Ga_2O_3 e de partículas de α - Ga_2O_3 dopadas com Sn^{4+} por precipitação por condensação por refluxo visando aplicação em dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás

Araraquara

2023

Naira Linhares Sabino

Síntese e caracterização das fases metaestáveis de Ga_2O_3 e de partículas de α - Ga_2O_3 dopadas com Sn^{4+} por precipitação por condensação por refluxo visando aplicação em dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Orientador: Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara

2023

FICHA CATALOGRÁFICA

S116s

Sabino, Naira Linhares

Síntese e caracterização das fases metaestáveis de Ga₂O₃ e de partículas de -Ga₂O₃ dopadas com Sn⁴⁺ por precipitação por condensação por refluxo visando aplicação em dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás / Naira Linhares Sabino. -- Araraquara, 2023

45 f. : il.

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Química) - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Química, Araraquara

Orientador: Marcelo Ormaghi Orlandi

1. Gálio. 2. Detectores. 3. Fotoluminescência. 4. Semicondutores dopados. 5. Gases - Análise. I. Título.

Sistema de geração automática de fichas catalográficas da Unesp. Biblioteca do Instituto de Química, Araraquara. Dados fornecidos pelo autor(a).

Essa ficha não pode ser modificada.

Naira Linhares Sabino

Síntese e caracterização das fases metaestáveis de Ga_2O_3 e de partículas de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas com Sn^{4+} por precipitação por condensação por refluxo visando aplicação em dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás

Trabalho de conclusão de curso apresentado a Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" como parte dos requisitos para obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química.

Araraquara, 13 de janeiro de 2023

Banca Examinadora

Marcelo Ornaghi

Orlandi:2525455584

0

Assinado de forma digital por
Marcelo Ornaghi
Orlandi:25254555840
Dados: 2023.01.21 15:34:03 -03'00'

Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi
Instituto de Química – UNESP, Araraquara



Documento assinado digitalmente
ELIAS DE SOUZA MONTEIRO FILHO
Data: 18/01/2023 17:25:00-0300
Verifique em <https://verificador.iti.br>

Prof. Dr. Elias de Souza Monteiro Filho
Instituto de Química

Prof. Dr. Anderson André Félix
Instituto de Química

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me sustentar em todos os momentos. Aos meus pais Antônio e Mirian pelo incentivo nos momentos difíceis. Aos meus irmãos Michele e Márcio pelo apoio.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi pela orientação científica e paciência no decorrer deste trabalho. À Dra. Aline Varella Rodrigues pela co-orientação e suporte na realização deste estudo.

Gostaria de agradecer ao CNPq pelo apoio financeiro e suporte no desenvolvimento da pesquisa, à UNESP e ao Instituto de Química de Araraquara pela estrutura e aprendizado profissional e pessoal.

A todos os pesquisadores do laboratório LINSE pelo apoio e paciência.

Aos amigos que estiveram ao meu lado nos momentos difíceis e a todos os meus familiares.

Aos meus pais, Antônio e Mírian, pelo amor e apoio incondicionais. **Dedico.**

*“Entrega o teu caminho ao Senhor; confia
nele, e ele tudo fará.”*

Salmos 37:5

RESUMO

O presente trabalho propôs a obtenção das diferentes fases de Ga_2O_3 por um método ambientalmente amigável e de menor custo. Nanopartículas de Ga_2O_3 são apontadas como candidatas na aplicação em dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás devido às suas propriedades semicondutoras. A caracterização por MEV comprovou a obtenção das partículas pelo método proposto, com morfologia elipsoidal. As fases obtidas e a cristalinidade do material foram comprovadas por análises de DRX, que comprovaram a obtenção do precursor $\text{GaO}(\text{OH})$ e das fases mais estáveis (β) e (α). A análise de fotoluminescência apontou uma emissão na cor azul do espectro eletromagnético, com intensidade crescente em relação ao aumento da temperatura de calcinação. Partículas de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ foram obtidas com a adição de Sn^{4+} como agente dopante em temperaturas de 350 °C e 650 °C, a fim de melhorar as propriedades do material. As análises de microscopia apontaram o aumento do tamanho da partícula e da porosidade com o aumento da temperatura de calcinação. As análises de fotoluminescência apontaram uma elevação na intensidade de emissão das partículas dopadas em relação às não dopadas. A determinação da resistência elétrica das partículas apontou uma redução de 880 M Ω (± 56) para 256 M Ω (± 25) com 3% de Sn^{4+} . As análises de sensor apontaram um sinal baixo para H_2 , CO e NO_2 . Os resultados apresentados demonstram que as estruturas de Ga_2O_3 apresentam potencial para as aplicações propostas e estudos futuros podem propor melhorias na resposta do material para sensores de gás e dispositivos optoeletrônicos.

Palavra Chave: óxido de gálio; sensores de gás; fotoluminescência.

ABSTRACT

The present work proposed obtaining the different phases of Ga_2O_3 by an environmentally friendly and less costly method. Ga_2O_3 nanoparticles are indicated as candidates for application in optoelectronic devices and gas sensors due to their semiconductor properties. The characterization by SEM confirmed the obtaining of the particles by the proposed method, with ellipsoidal morphology. The phases obtained and the crystallinity of the material were confirmed by XRD analysis, which confirmed the obtaining of the precursor $\text{GaO}(\text{OH})$ and the more stable phases (β) and (α). The photoluminescence analysis indicated an emission in the blue color of the electromagnetic spectrum, with increasing intensity in relation to the increase in the calcination temperature. α - Ga_2O_3 particles were obtained with the addition of Sn^{4+} as a doping agent at temperatures of 350 °C and 650 °C, in order to improve the material properties. Microscopy analyzes showed an increase in particle size and porosity with an increase in calcination temperature. The photoluminescence analyzes indicated an increase in the emission intensity of doped particles in relation to non-doped ones. The determination of the electrical resistance of the particles showed a reduction from 880 $\text{M}\Omega$ (± 56) to 256 $\text{M}\Omega$ (± 25) with 3% Sn^{4+} . Sensor analyzes showed a low signal for H_2 , CO and NO_2 . The presented results demonstrate that the Ga_2O_3 structures have potential for the proposed applications and future studies may propose improvements in the material response for gas sensors and optoelectronic devices.

Keywords: gallium oxide; gas sensors; photoluminescence.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Bandas de valência, condução e E_g	14
Figura 2 - Célula unitária monoclinica de β - Ga_2O_3	15
Figura 3 - Mecanismo de emissão para semicondutores.....	18
Figura 4 - Óxidos metálicos sintetizados por HAM, com aplicação em sensores de gás.....	19
Figura 5 - Esquema de realização das análises de sensores de gás.....	20
Figura 6 - Formação das partículas de Ga_2O_3	21
Figura 7 - Processo de síntese de Ga_2O_3 por condensação por refluxo.....	24
Figura 8 - DRX de amostras calcinadas de 100 a 900 °C.....	29
Figura 9 - DRX das estruturas β - Ga_2O_3 0,1 M e β - Ga_2O_3 0,2 M.	30
Figura 10 - MEV das partículas Ga_2O_3	31
Figura 11 - Tamanho de partícula medido por MEV.	32
Figura 12 - DLS para Ga_2O_3 com 0,1 e 0,2 M de precursor.	32
Figura 13 - MEV das partículas Ga_2O_3 dopadas com Sn^{4+}	33
Figura 14 - EDS das partículas de Ga_2O_3 dopadas com estanho.	34
Figura 15 - Formação das partículas a) Crescimento e nucleação b) Automontagem e c) Desagregação.....	35
Figura 16 - Espectroscopia de Raman das estruturas β - Ga_2O_3	35
Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho de partículas de β - Ga_2O_3	36
Figura 18 - Fotoluminescência do precursor (100 °C), α - Ga_2O_3 (400 °C) e β - Ga_2O_3 (750 °C).....	37
Figura 19 - Fotoluminescência de α - Ga_2O_3 (350 °C) e α - Ga_2O_3 (650 °C) dopadas com sn^{4+} e sem dopagem.	38
Figura 20 - Análise de tensão e corrente das amostras de α - Ga_2O_3 sem dopagem e dopadas com 1,5% e 3% de Sn^{4+}	39
Figura 21 - Análise de sensor das amostras de α - Ga_2O_3 dopadas com 3% de Sn^{4+} para a) CO b) H_2 e c) NO_2	41

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Resistências das amostras sem dopagem (1), 1,5% (2) e 3% (3). 40

LISTA DE ABREVIATURAS

DRX	- Difração de raios-X
DLS	- Espalhamento dinâmico de luz
EDS	- Espectroscopia por energia dispersiva
E _g	- Energia de <i>band gap</i>
Ga ₂ O ₃	- Óxido de gálio
GaO(OH)	- Óxido hidróxido de gálio
HAM	- Hidrotermal assistido por micro-ondas
MEV	- Microscopia eletrônica de varredura
μm	- Micrômetros
nm	- Nanômetros

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Óxido de Gálio.....	14
1.2 Dopagem.....	16
1.3 Fotoluminescência.....	17
1.4 Sensores de gás.....	18
1.5 Processos de sínteses.....	20
2 OBJETIVOS.....	22
3 METODOLOGIA.....	23
3.1 Síntese de Óxido de Gálio por Condensação por Refluxo.....	23
3.2 Síntese de Óxido de Gálio Dopado com Estanho.....	24
3.3 Caracterização das Partículas.....	25
3.3.1 Difração de Raio-X.....	25
3.3.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	25
3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho.....	26
3.3.5 Fotoluminescência.....	26
3.4 Sensores de Gás.....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Difração de Raio-X.....	28
4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
4.3 RAMAN.....	35
4.4 Espectroscopia de Infravermelho.....	36
4.5 Fotoluminescência.....	37
4.6 Sensores de gás.....	38
5 CONCLUSÃO.....	42
6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	43

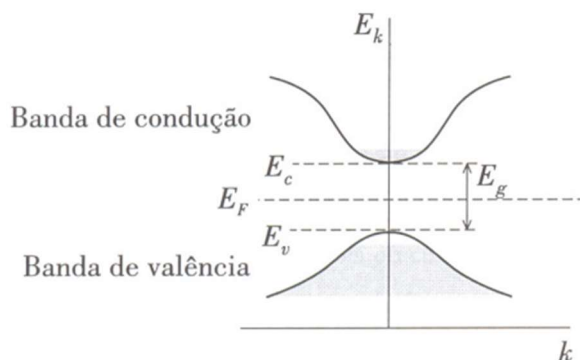
1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento social e tecnológico está intimamente ligado à capacidade de detecção, quantificação e controle de variáveis de processos (DUARTE, 2017). De acordo com Zülke *et al.* (2017), os semicondutores são responsáveis por agregar valor aos produtos, constituindo-se um meio para a inovação em diferentes campos como a indústria integrada, processos produtivos, aumento da precisão em medições, entre outros.

Os semicondutores podem ser definidos do ponto de vista físico como um material sólido, cristalino com a capacidade de aumentar a condutividade elétrica quando submetido a uma elevação de temperatura (ASCHCROFT; MERMIN, 2011). Esses materiais podem ser classificados em dois subgrupos: semicondutores intrínsecos, que consiste no material puro, e semicondutores extrínsecos, que são materiais cujas propriedades se devem ao processo de dopagem (VITORETI *et al.*, 2017).

Pelegri (2010) explica que em uma temperatura de zero absoluto (0 K), um material isolante apresenta sua banda de valência totalmente preenchida. Com a elevação da temperatura, os elétrons podem adquirir energia suficiente para atingir a banda de condução, que se encontrava inicialmente vazia. Essa passagem deixa estados na banda de valência capazes de atuarem como portadores de carga positiva (buracos). Os elétrons da banda de condução e os buracos da banda de valência podem produzir corrente elétrica quando submetidos a um campo elétrico externo. A condutividade elétrica depende do número de elétrons que passam para a banda de condução e da energia de *gap* (diferença entre as bandas de valência e condução), pois quanto menor a diferença energética entre as bandas, mais condutor será o material. A Figura 1 apresenta um esquema das duas bandas.

Figura 1 - Bandas de valência, condução e E_g .

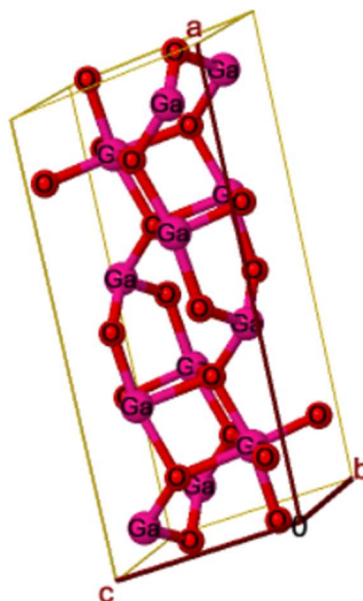


Fonte: Pelegrini (2010)

1.1 ÓXIDO DE GÁLIO

As estruturas de óxido de gálio (Ga_2O_3) são semicondutoras polimórficas metaestáveis, com *gap* de energia entre 4,4 e 4,9 eV (SHAN; LI *et al.*, 2017). Existem cinco fases conhecidas desse material: α , β , γ , δ e ϵ , e todos esses materiais polimórficos podem ser convertidos em $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (grupo espacial $C2/m$), uma estrutura cristalina monoclínica com átomos de gálio ocupando dois diferentes sítios com átomos de oxigênio coordenados tetraédricos e octaédricos, como mostrado na Figura 2 (ZADE; MALLESHAN *et al.*, 2019). Esta fase se configura como a mais estável química e termodinamicamente (mp 1740 °C), possuindo excelentes propriedades luminescentes e boa condutividade elétrica (RODRIGUES; ORLANDI, 2019).

Figura 2 - Célula unitária monoclinica de β -Ga₂O₃.

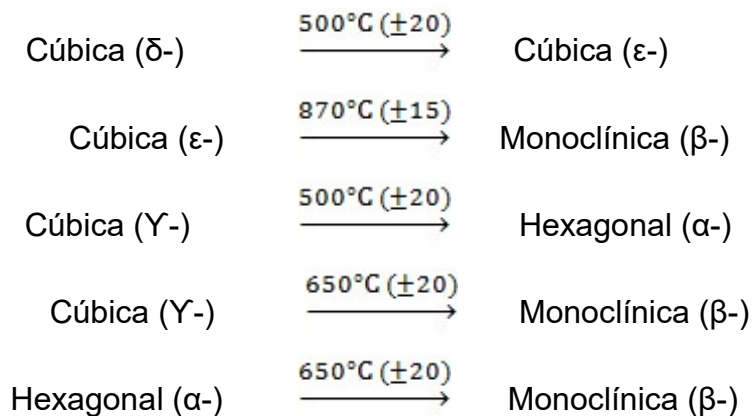


Fonte: Inorganic Crystal Structure Database (ICSD Code 5499).

Segundo Bartic (2016), as propriedades físicas deste óxido se devem às vacâncias de oxigênio, estados doadores, portanto, fonte da condutividade elétrica do tipo-n. Em virtude do elevado gap de energia do Ga₂O₃, uma das possíveis aplicações deste semicondutor é a produção de materiais transparentes e condutores (MTCs; TCO em inglês). As fases α , γ , δ e ϵ do Ga₂O₃ são metaestáveis (ZHUO; CHEN *et al.*, 2017). As propriedades do material são influenciadas pela composição e estrutura, morfologia e tamanho das partículas. Para a obtenção de resultados satisfatórios é necessário controlar algumas variáveis no processo de síntese, tais como pH, temperatura durante o crescimento e a temperatura de calcinação. A elevada razão entre a área de superfície e o volume da partícula é um fator de grande influência para a aplicação do material em sensores de gás, haja vista que a detecção é um fenômeno que ocorre na superfície do material (SHAN; LI *et al.*, 2017).

De acordo com Hoefler *et al.* (2001), os compostos de Ga₂O₃ com fase ϵ , obtidos a partir do aquecimento da fase α a 500 °C, são pouco descritos em pesquisas científicas, e podem, algumas vezes, ser identificados como κ -Ga₂O₃. O ϵ -Ga₂O₃ tem grupo espacial P6₃mc e é cristalizado na estrutura hexagonal (BARTIC, 2016). As transições estruturais das fases do Ga₂O₃ estão descritas a seguir,

mostrando que estruturas monoclinicas (β -) são formadas a partir das espécies α , γ , δ e ϵ , em elevadas temperaturas (GONÇALVES, 2002):



1.2 DOPAGEM

De acordo com Baccaro e Gutz (2018), a dopagem consiste na adição de uma baixa concentração de átomos com um elétron a mais ou a menos em sua banda de valência, em comparação ao átomo constituinte do material semiconductor. A adição de um átomo com elétrons excedentes possui baixa energia de ligação entre os elétrons e o átomo dopante, sendo estes facilmente excitados para a banda de condução. Nesse sentido, os elétrons podem ser promovidos a níveis energéticos que permitem o transporte de carga e estes são ditos semicondutores extrínsecos tipo-n. Para a dopagem com átomos que apresentam déficit de elétrons, a introdução de aceptores promove um transporte de carga por meio de lacunas e estes são ditos semicondutores extrínsecos tipo-p.

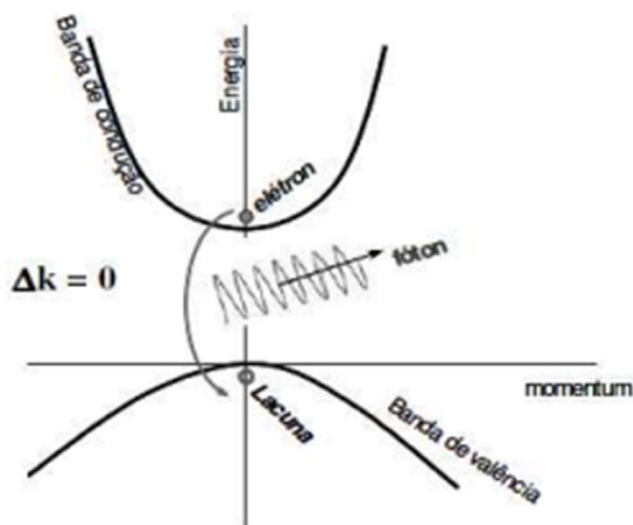
O estanho (IV) possui menos elétrons do que o gálio (III) original da estrutura, o que possibilita melhorias nas propriedades semiconductoras do material, visando à aplicação em sensores de gás. O Sn^{4+} possui raio iônico próximo ao Ga^{3+} (0,69 e 0,64 Å respectivamente), o que facilita a inserção deste íon na estrutura cristalina (SHRIVER; ATKINS, 2003).

1.3 FOTOLUMINESCÊNCIA

As aplicações para materiais que exibem fotoluminescência são diversas. Devido às propriedades físicas das estruturas de Ga_2O_3 , essas partículas possuem propriedades fotoluminescentes e podem ser empregadas em laser de baixo limiar, transistores de efeito de campo de alto ganho, sendo candidatas promissoras para aplicações como material condutor na próxima geração de dispositivos optoeletrônicos (AL-KHAMIS; MAHFOUZ *et al.*, 2009).

De acordo com Giroto (2012), o princípio da emissão por parte desses materiais fundamenta-se na excitação dos elétrons da banda de valência, por meio de uma radiação incidente. Os elétrons excitados passam para a banda de condução e, ao retornar a seu estado fundamental, devido a recombinação elétron-lacuna, emite radiação na forma de fótons, pela lei de conservação de energia e momentum. Segundo Al-Khamis, Mahfouz *et al.* (2009), para as partículas de Ga_2O_3 , essa emissão ocorre na faixa azul do espectro eletromagnético. O material pode ainda apresentar uma emissão verde decorrente de oxigênios neutros em defeitos intersticiais e vacâncias de gálio isoladas. A emissão vermelha pode ocorrer por adsorção de nitrogênio na estrutura cristalina (RODRIGUES; SABINO, 2019) A Figura 3 apresenta o mecanismo de emissão para materiais semicondutores.

Figura 3 - Mecanismo de emissão para semicondutores.

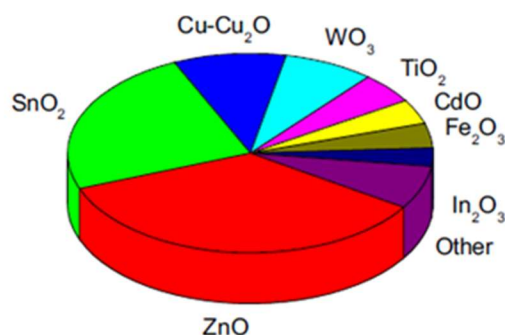


Fonte: Giroto (2012).

1.4 SENSORES DE GÁS

Desde a década de 1960, pesquisas são desenvolvidas com o intuito de melhorar as características de sensores, com foco na síntese de óxidos metálicos nanoestruturados com tamanho e forma que otimizam as respostas obtidas. Segundo Mirzaei e Neri (2016), mais da metade dos óxidos metálicos sintetizados pelo método HAM com propriedades de sensor, descritos na literatura, são o ZnO e o SnO₂. Em relação ao Ga₂O₃, entretanto, pouco se tem informação sobre suas propriedades de sensor. Sabe-se que, o método de síntese deve interferir nas propriedades elétricas do material obtido. Assim, a síntese de estruturas de Ga₂O₃ pelo método de condensação por refluxo desperta o interesse para a realização do estudo dessas propriedades. Os óxidos metálicos que, de acordo com a literatura, são utilizados como sensores de gás estão representados na Figura 4.

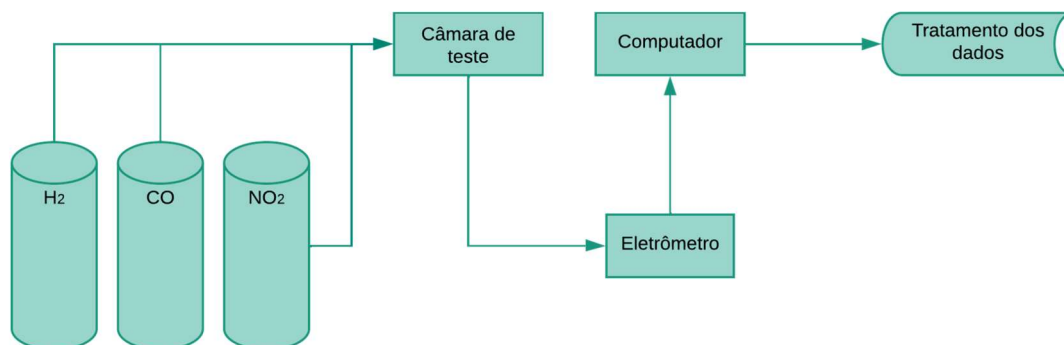
Figura 4 - Óxidos metálicos sintetizados por HAM, com aplicação em sensores de gás.



Fonte: Mirzaei e Neri (2016).

Sabe-se que a troca de portadores de carga entre a superfície do material semicondutor e o gás adsorvido leva à alteração da resistência elétrica do semicondutor quando este é exposto a diferentes atmosferas (HOEFER *et al.*, 2001). De acordo com a literatura, um dos mecanismos propostos afirma que a exposição das partículas semicondutoras a uma atmosfera contendo oxigênio, leva à adsorção de cargas negativas dos íons de oxigênio na superfície do material, formando uma camada de depleção próxima à superfície do material. O comprimento de Debye determina a largura da camada de depleção causada pelos íons de oxigênio adsorvidos. Os íons de oxigênio adsorvidos e a superfície do semicondutor resultam, então, em uma mudança na concentração de receptor na superfície, que por sua vez, provoca uma mudança na resistência elétrica global. Outro mecanismo que pode ocorrer é a reação direta das moléculas de gases redutores com o oxigênio do retículo, fazendo com que as vacâncias de oxigênio ajam como doadoras, ou seja, um semicondutor do tipo-n (HOEFER *et al.*, 2001). A Figura 5 apresenta um esquema da realização das análises de sensores de gás.

Figura 5 - Esquema de realização das análises de sensores de gás.



Fonte: Adaptado de Archanjo (2009).

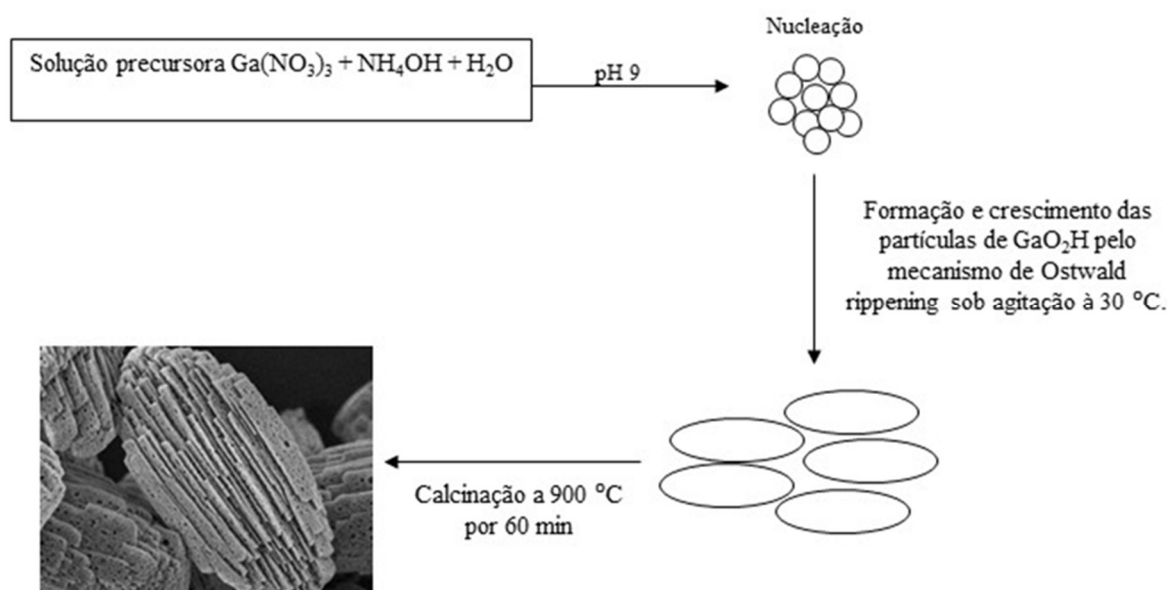
1.5 PROCESSOS DE SÍNTESES

Al-khamis, Mahfouz *et al.* (2009) fizeram um levantamento das principais metodologias para obtenção de nanopartículas de óxido de gálio. Entre os métodos descritos, pode-se citar a evaporação e deposição térmica, o método sol-gel, precipitação simples, imersão em íons de plasma, deposição de vapor químico metal orgânico (MOCVD) entre outros.

Sabe-se que fatores como temperatura e pH influenciam na morfologia e tamanho das partículas obtidas. Estruturas de Ga_2O_3 sintetizadas por precipitação controlada em diferentes valores de pH apresentaram diferentes morfologias. A morfologia elipsoidal apresenta elevada área de superfície, o que desperta o interesse no emprego desse material em sensores de gases e catalisadores (LI; WEI; BEHRENS, 2012; RODRIGUES; ORLANDI, 2019).

Segundo Girija, Thirumalairajan *et al.* (2013), nanopartículas de Ga_2O_3 podem ser obtidas pelo método de precipitação por condensação por refluxo, uma rota de menor complexidade, menor custo e “*environmental friendly*” (RODRIGUES; SABINO, 2019). A formação das partículas ocorre por meio do mecanismo de *Ostwald ripening*, na qual as partículas menores se depositam sobre as maiores (GIRIJA; THIRUMALAIRAJAN, *et al.*, 2013). A Figura 6 apresenta um esquema do processo de formação das partículas de Ga_2O_3 elipsoidais.

Figura 6 - Formação das partículas de Ga_2O_3 .



Fonte: Adaptado de Rodrigues e Sabino (2019).

2 OBJETIVOS

Sintetizar e caracterizar nanopartículas elipsoidais de Ga_2O_3 e avaliar suas propriedades de fotoluminescência e sensor de gases. Como objetivos específicos, teve-se:

- Síntese de nanopartículas elipsoidais de Ga_2O_3 por precipitação por condensação por refluxo em diferentes temperaturas para obtenção de todas as fases metaestáveis;
- Analisar o material quanto às suas propriedades de fotoluminescência;
- Síntese de nanopartículas elipsoidais de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas com Sn^{4+} pelo método de precipitação por condensação por refluxo;
- Analisar o material dopado quanto às propriedades de fotoluminescência e sensibilidade à H_2 , CO e NO_2 ;

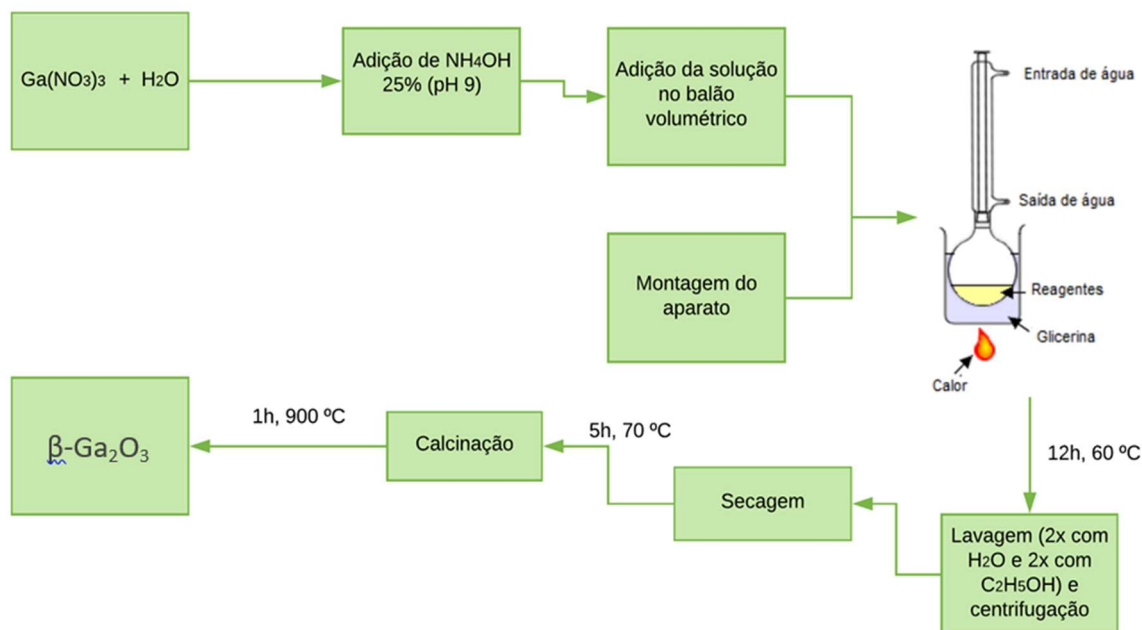
3 METODOLOGIA

As partículas foram sintetizadas pelo método de precipitação por condensação por refluxo e caracterizadas por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raio-X, RAMAN, Espectroscopia de Infravermelho e fotoluminescência.

3.1 SÍNTESE DE ÓXIDO DE GÁLIO POR CONDENSAÇÃO POR REFLUXO

As nanoestruturas de Ga_2O_3 foram sintetizadas por meio do processo de precipitação por condensação por refluxo. A solução precursora foi preparada com 0,1 M do reagente de $Ga(NO_3)_3$ e água deionizada como solvente. O agente precipitante NH_4OH (25%) foi utilizado para manter o meio em pH 9. A solução foi transferida para um condensador de refluxo, sendo refluxada a uma temperatura de 60 °C por 12 h. O precipitado obtido foi decantado e lavado repetidas vezes com água e etanol para remover espécies não reativas, subprodutos e impurezas orgânicas. Então, o precipitado foi seco a 75 °C por 5 h e calcinado a temperaturas, desde 200 °C até 900 °C por 1h, com o objetivo de se investigar também, a formação das diferentes fases do composto Ga_2O_3 com morfologia elipsoidal (GIRIJA; THIRUMALAIRAJAN, *et al.*, 2013). A Figura 7 apresenta um esquema da realização do experimento.

Figura 7 - Processo de síntese de Ga₂O₃ por condensação por refluxo.



Fonte: elaborado pela Autora (2020).

Rodrigues e Orlandi (2019) descrevem as reações químicas do processo de formação das partículas:



3.2 SÍNTESE DE ÓXIDO DE GÁLIO DOPADO COM ESTANHO

Como reagentes de partida, foram utilizados Ga(NO₃)₃ e SnCl₄. Uma solução de Ga(NO₃)₃ foi preparada com água deionizada. Na sequência, foi preparada uma solução de SnCl₄ e NH₄OH 25%. As soluções foram transferidas para um balão volumétrico acoplado ao sistema de condensação por refluxo sob agitação

magnética e aquecimento durante 12h. A temperatura de retirada foi 60 °C (temperatura de síntese do precursor). Em seguida a solução foi lavada e centrifugada, 2 vezes com água e uma vez com etanol. Então o produto foi seco em estufa (5h, 75 °C) e calcinado a 350 °C por 1h.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DAS PARTÍCULAS

As partículas sintetizadas em diferentes temperaturas e dopadas foram caracterizadas conforme as análises descritas.

3.3.1 Difração de Raio-X

As fases e cristalinidade do material foram analisadas por Difração de Raio-X em equipamento modelo RIGAKU RINT 2000, anodo rotatório de Cu, filtro de Ni e detector linear D/teX ultra2 da RIGAKU, com taxa de varredura de 5 °C/min e 2θ de 7 a 90°.

3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura

Para as análises das características morfológicas dos produtos finais, foi utilizada a técnica de microscopia eletrônica de alta resolução (FEG JEOL, modelo JSM-7500F equipado com espectrômetro de energia dispersiva), permitindo a obtenção de imagens detalhadas da morfologia dos materiais com altas magnificações.

O preparo das amostras para a análise consistiu na dispersão de uma pequena alíquota do sólido em isopropanol. A dispersão foi levada em banho de ultrassom por 30 minutos. Após o banho, as amostras foram gotejadas em substrato de silício e secas em condições ambientes. Os substratos foram fixados nos *stubs* e esses posicionados no porta amostras.

3.3.3 Raman

As informações de ligação e estruturais foram obtidas através da Espectroscopia de Raman em equipamento RAMII DA BRUCKER, laser de 1064 nm com potência máxima de 1000 mW, detector de Ge, faixa de leitura entre 40 e 4000 cm^{-1} .

3.3.4 Espectroscopia de Infravermelho

Informações estruturais e pureza dos materiais foram obtidas por meio da Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (VERTEX 70 DA BRUCKER, detector DLaTGS, com faixa de leitura entre 400 e 4000 cm^{-1}).

3.3.5 Fotoluminescência

A determinação do comprimento de onda e picos de absorbância e transmitância foi realizada por meio da análise de fotoluminescência utilizando excitação em comprimento de onda de 250 nm (Horiba Jobin Yvon, modelo Fluorolog-3 FL3-122). O espectro de emissão foi determinado em uma faixa de 370 a 650 nm.

Para a realização do procedimento, uma alíquota de amostra sólida foi colocada sobre o orifício do amostrador e este posicionado na câmara de análise do equipamento.

3.4 SENSORES DE GÁS

O comportamento dos materiais como sensores de gás foi analisado utilizando uma câmara de aço inoxidável que possibilita medir e comparar a resposta de até 6 sensores simultaneamente. Para a análise, os materiais obtidos foram dispersos em álcool isopropílico e, em seguida, o material disperso foi gotejado diretamente sobre substratos de alumina contendo trilhas interdigitais de platina. Após secagem em temperatura ambiente, os dispositivos foram inseridos na câmara sensora, permitindo o monitoramento da resistência elétrica dos

sensores a partir de uma fonte de tensão e corrente multicanais (Agilent, modelo 34972A) durante exposições cíclicas de diferentes concentrações de gases oxidantes (NO_2) e redutores (H_2 , CO).

A análise é realizada segundo o procedimento: pulsos com concentrações do gás analito variando entre 1 e 100 ppm são liberados a partir de controladores de fluxo em massa (MKS) por um período de 20 minutos. Após esse período, pulsos de ar sintético (gás de referência) são liberados por um período de 60 minutos. As análises são realizadas em diferentes temperaturas de operação, que variam entre 100 e 400 °C. O sinal do sensor é definido como $R_{\text{gas}}/R_{\text{ar}}$ para exposições aos gases oxidantes e $R_{\text{ar}}/R_{\text{gás}}$ para gases redutores, onde R_{gas} e R_{ar} são a resistência elétrica das partículas expostas ao gás analito e na expostas ao ar sintético, respectivamente.

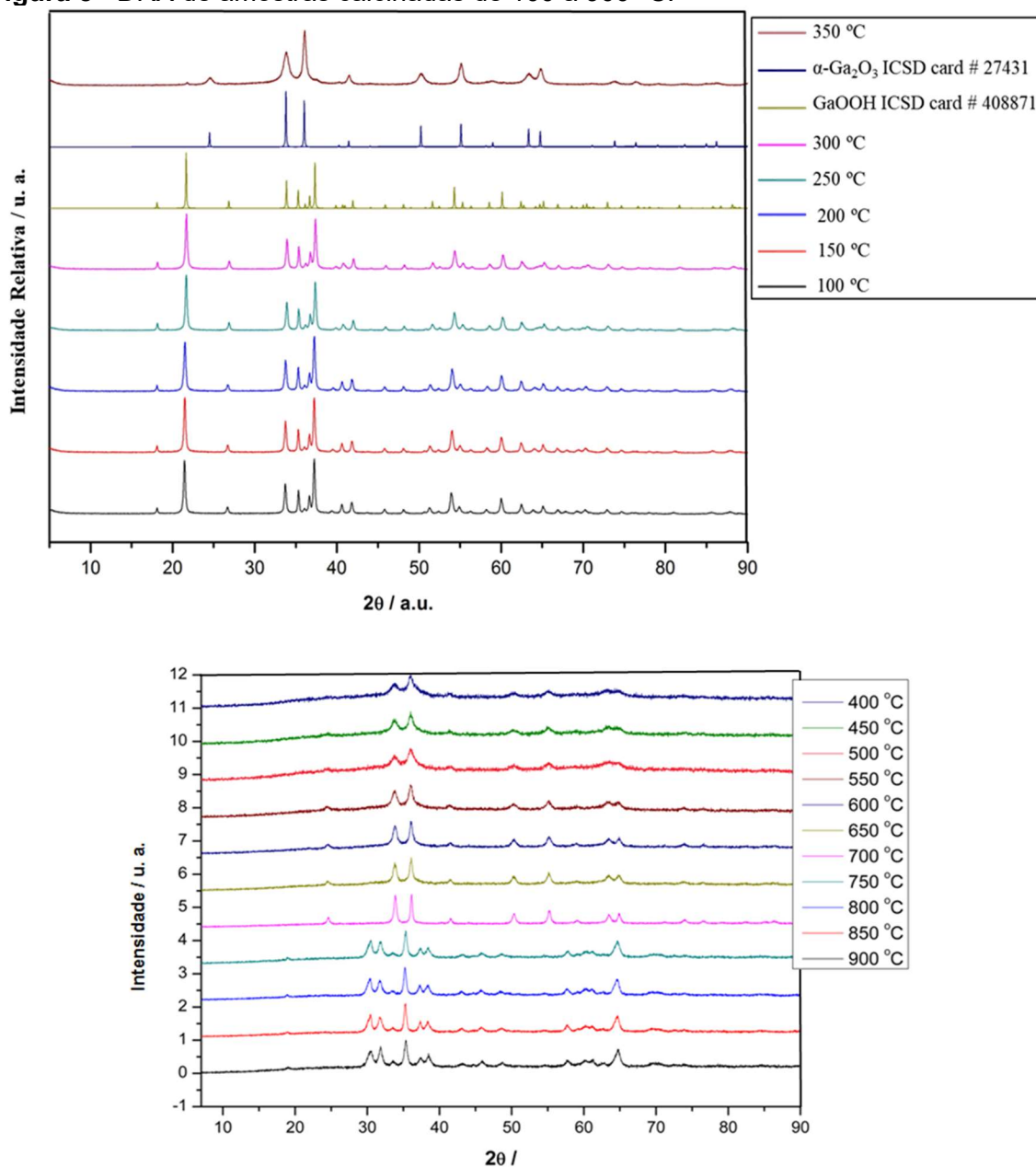
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos através da síntese das partículas por precipitação por condensação por refluxo e a caracterização das amostras obtidas serão discutidos nos tópicos subsequentes.

4.1 DIFRAÇÃO DE RAIO-X

Variando-se a temperatura de calcinação entre 100 e 900 °C, foi possível obter, além da fase β -, a fase α do material, que podem ser observadas a partir dos dados de análise por difratômetro de raios-X. A Figura 8 apresenta o DRX para todas as amostras sintetizadas.

Figura 8 - DRX de amostras calcinadas de 100 a 900 °C.

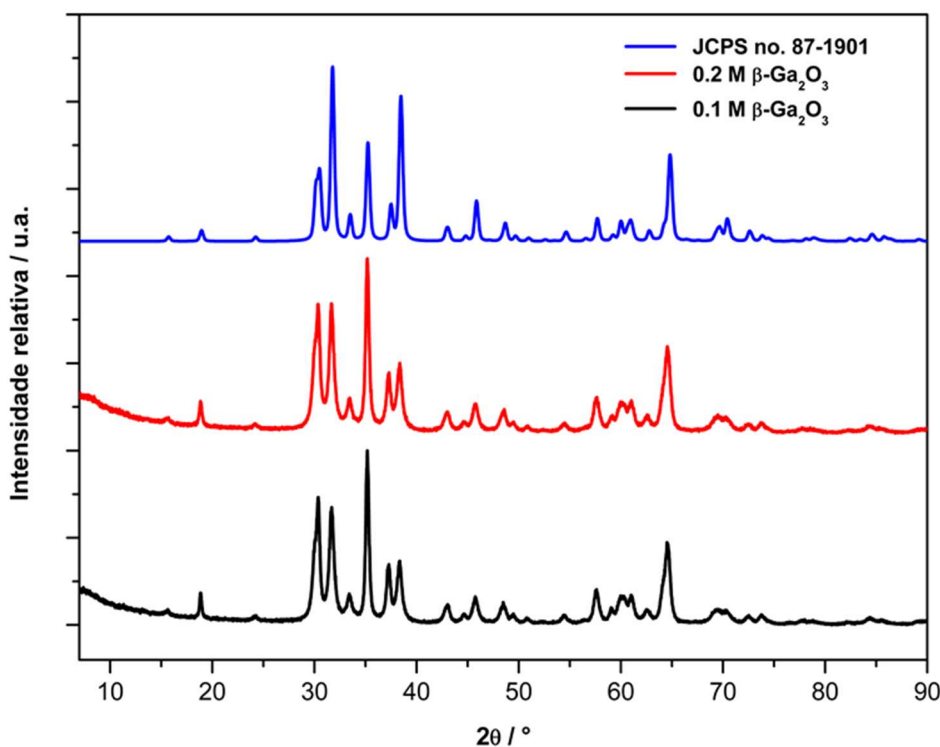


Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

De acordo com os dados, pelo método estudado foi possível obter as fases (α -) e (β -) do material. De acordo com a literatura, a fase (α -) se forma em temperaturas entre 450 e 550 °C, pelo método de precipitação controlada (LI; WEI; BEHRENS, 2012). Pela precipitação por condensação por refluxo, esta fase se formou entre 350 e 700 °C, mostrando-se estável em uma ampla faixa de temperatura. Acima de 700 °C, a formação da fase (β -) foi observada. Partículas de

β -Ga₂O₃ obtidas por meio da calcinação a 900 °C com 0,1 e 0,2 M de precursor, foram analisadas e comparadas com a literatura, demonstrando êxito na utilização do método de síntese, como mostrado na Figura 9.

Figura 9 - DRX das estruturas β -Ga₂O₃ 0,1 M e β -Ga₂O₃ 0,2 M.

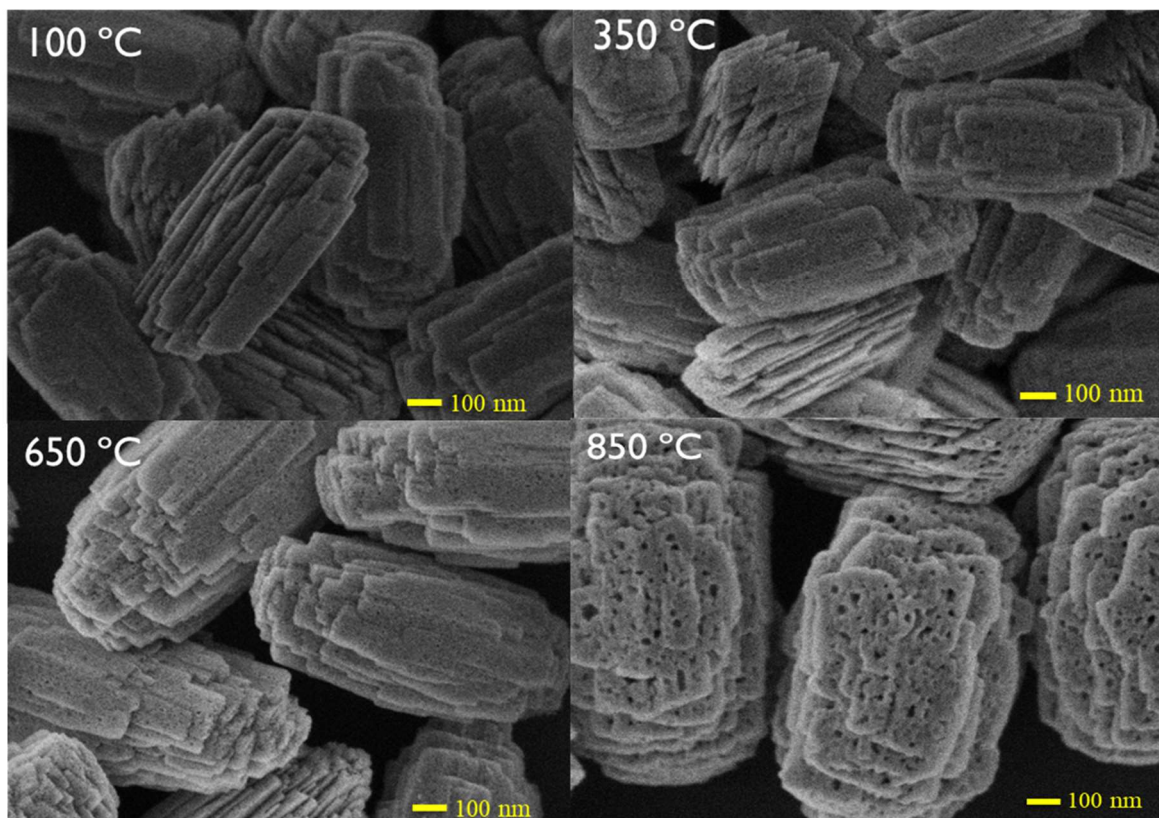


Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

4.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

A síntese das partículas foi realizada em uma escala crescente de temperatura de calcinação com o objetivo de se obter as diferentes fases do material. Segundo Li, Wei e Behrens (2012), estruturas de α -Ga₂O₃ podem ser obtidas a partir do aquecimento do precursor α -GaOOH em temperaturas entre 450 e 550 °C. As partículas sintetizadas foram caracterizadas por MEV conforme mostrado na Figura 10.

Figura 10 - MEV das partículas Ga_2O_3 .

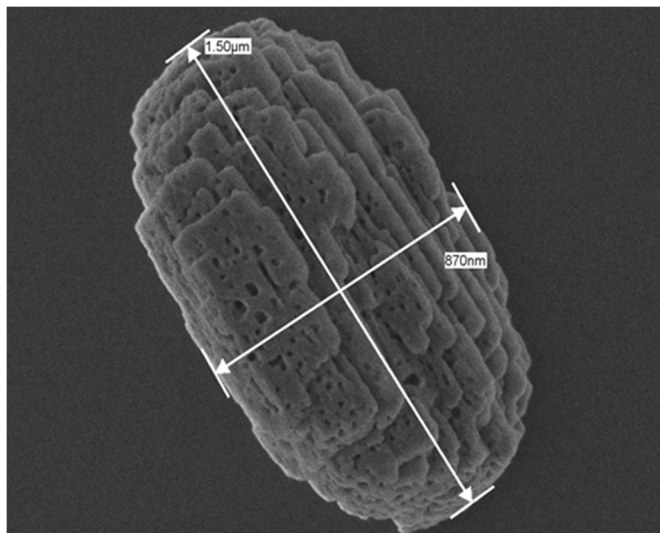


Fonte: Elaborado pela Autora (2020).

Observa-se que as estruturas obtidas apresentam formato elipsoidal conforme esperado. As partículas de Ga_2O_3 calcinadas em temperaturas mais elevadas apresentam maior porosidade, conforme descrito na literatura.

O tamanho de partículas e a relação área/superfície são fortemente influenciados pela temperatura. A Figura 11 apresenta as dimensões de um elipsóide da amostra calcinada a 900 °C conforme o método proposto.

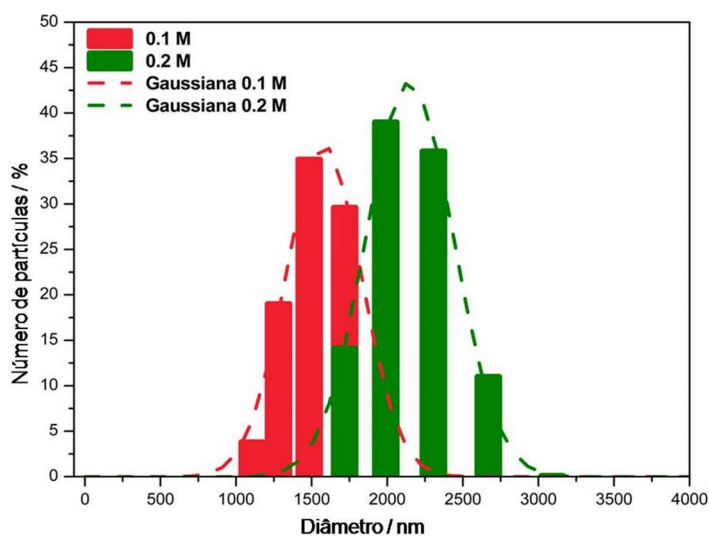
Figura 11 - Tamanho de partícula medido por MEV.



Fonte: elaborado pela Autora (2019).

A partícula apresenta um comprimento longitudinal de 1,50 μm por um comprimento latitudinal de 870 nm. DLS de partículas sintetizadas em duas concentrações diferentes de precursor (0,1 e 0,2 M) corroboram com a análise de microscopia, com pico para a amostra 0,1 M em 1500 nm, como mostrado na Figura 12.

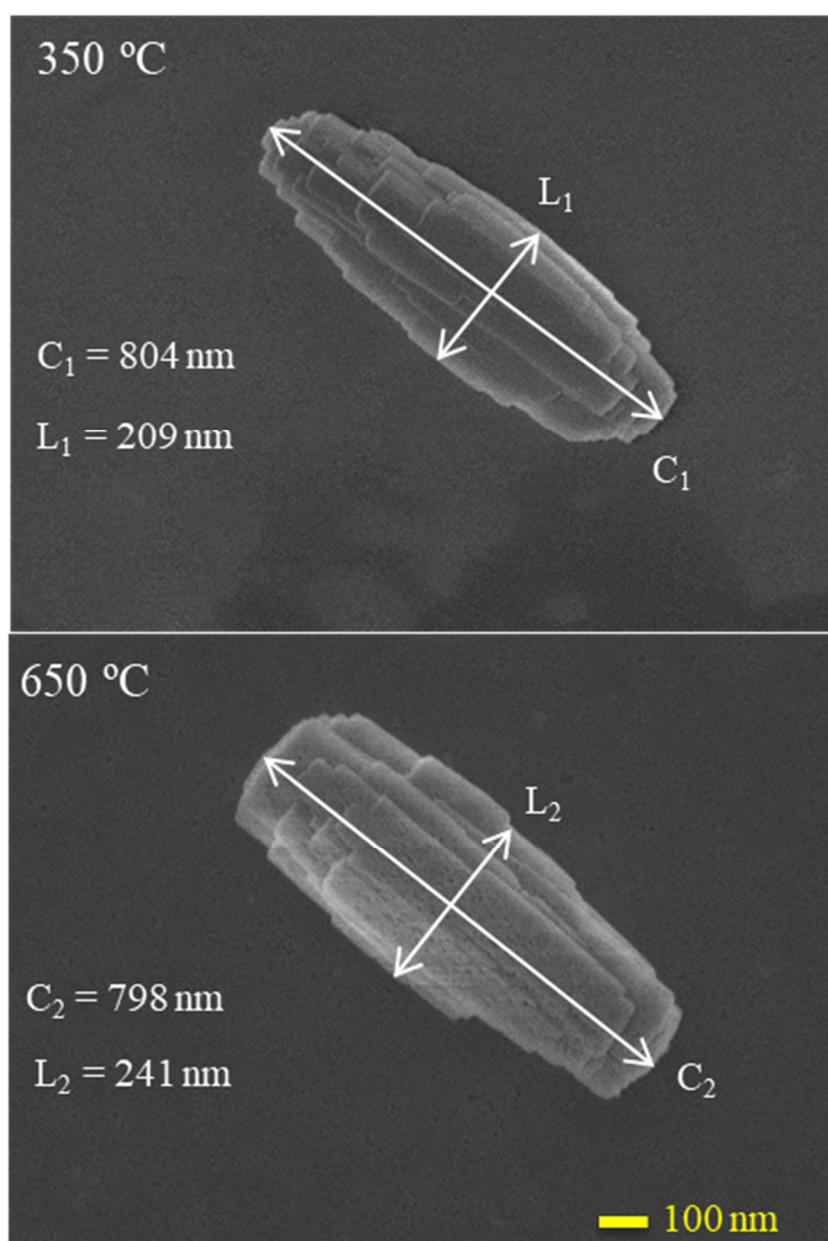
Figura 12 - DLS para Ga_2O_3 com 0,1 e 0,2 M de precursor.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

Partículas dopadas com Sn^{4+} também foram analisadas por MEV, como mostrado na Figura 13. Duas amostras foram preparadas em diferentes temperaturas de calcinação (350 e 650 °C).

Figura 13 - MEV das partículas Ga_2O_3 dopadas com Sn^{4+} .



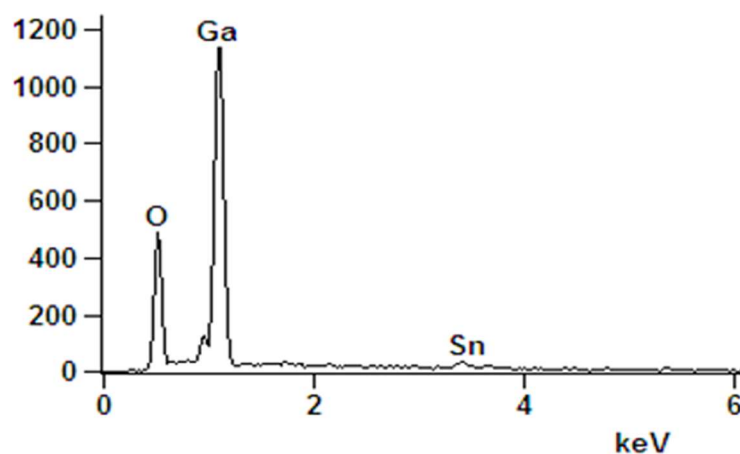
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Os resultados obtidos corroboram com a literatura conforme esperado para as condições de temperatura e pH propostos, sendo ambas elipsoidais. Também é

possível observar um ligeiro aumento de porosidade com o aumento da temperatura de calcinação, efeito esperado devido à evaporação de água nas partículas. Em temperaturas mais baixas, a nucleação ocorre em maior velocidade, produzindo partículas menores e, portanto, com menor relação área/superfície. Já em temperatura mais elevada, o aumento da largura da partícula pode ser observado.

A análise de EDS realizada apresenta picos referentes ao gálio, oxigênio e de estanho, comprovando a presença do agente dopante, como mostrado na Figura 14.

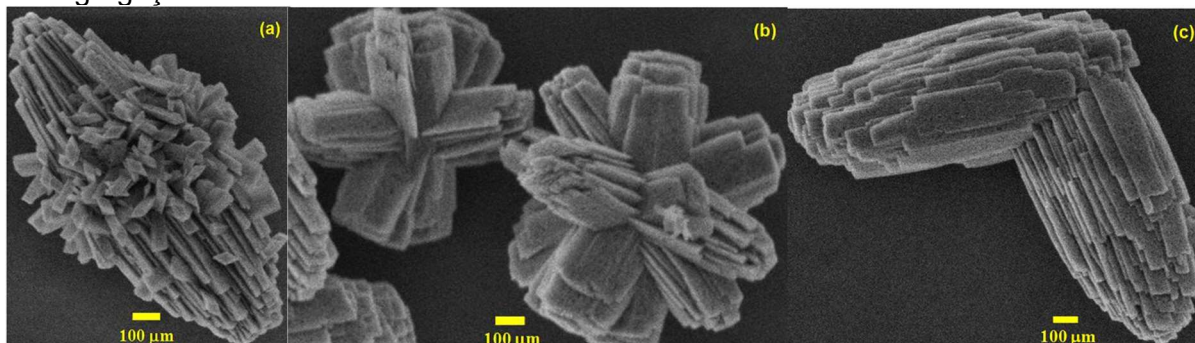
Figura 14 - EDS das partículas de Ga_2O_3 dopadas com estanho.



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

As análises de microscopia possibilitaram a visualização de partículas em diferentes estágios de formação. A Figura 15 apresenta essas etapas, sendo a primeira de nucleação e crescimento das partículas (a). O processo de Ostwald ripening pode ser visto em (b) e por fim, os elipsóides já formados se desagregam, como mostrado em (c).

Figura 15 - Formação das partículas a) Crescimento e nucleação b) Automontagem e c) Desagregação.

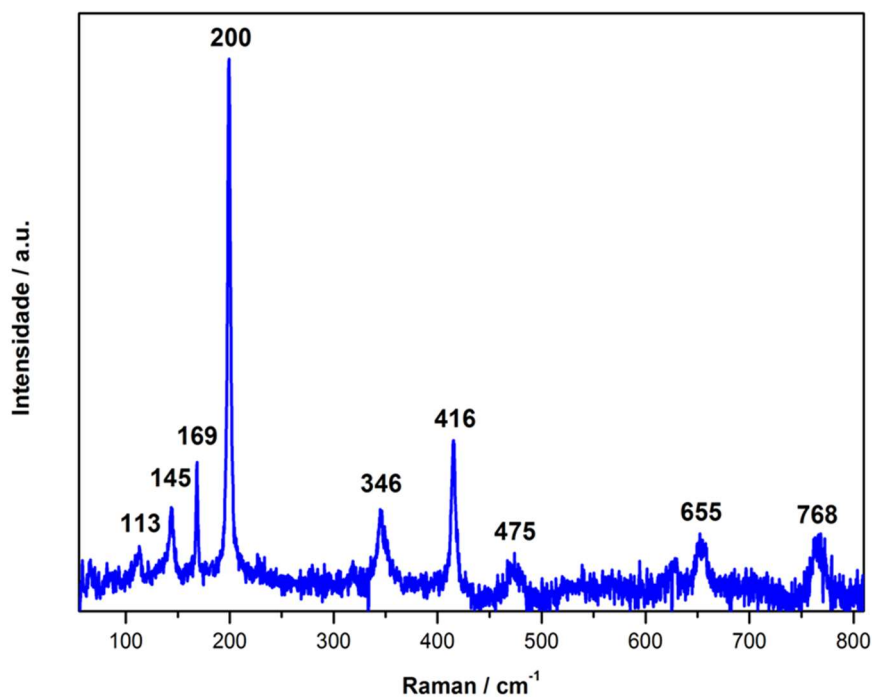


Fonte: Elaborado pela Autora (2020).

4.3 RAMAN

Partículas da fase mais estável do material ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$) foram analisadas por espectroscopia Raman. Os resultados obtidos são apresentados na Figura 16.

Figura 16 - Espectroscopia de Raman das estruturas $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.



Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

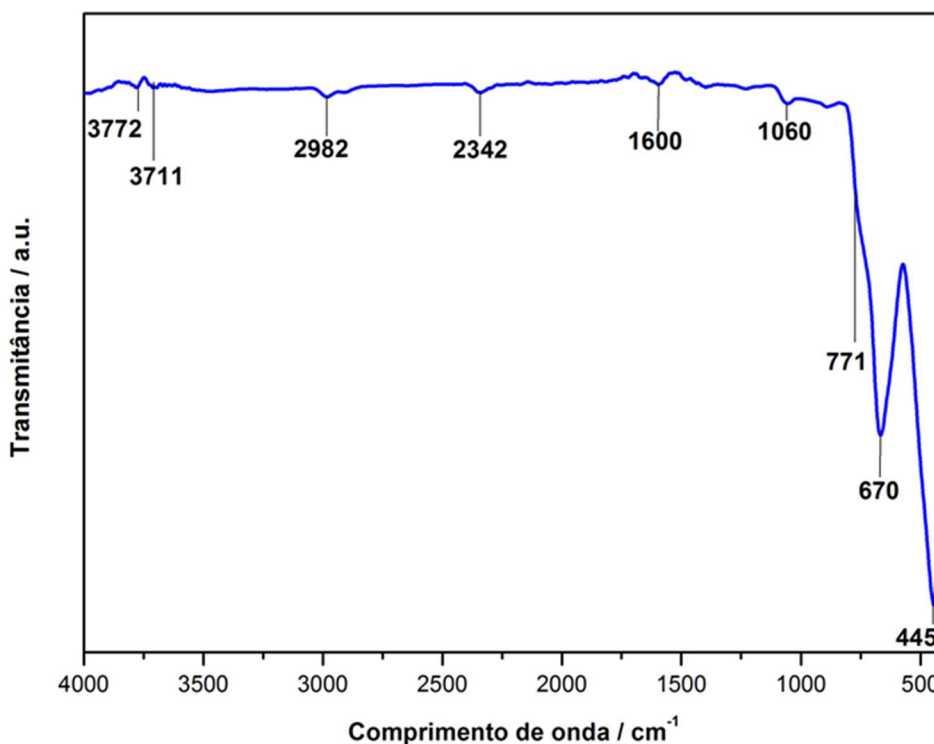
Os picos obtidos pela análise são característicos de vibrações de cadeias de Ga-O tetraédricas (GaO_4) e octaédricas (GaO_6), próprias da estrutura de Ga_2O_3 , confirmando os dados obtidos nas demais análises das partículas estudadas. Os

picos em 113, 145, 169 e 200 cm^{-1} corresponderam às vibrações das cadeias tetraédricas-octaédricas em baixas frequências. Os picos em 346, 416 e 475 cm^{-1} corresponderam às vibrações octaédricas em frequências médias. E os picos 655 e 768 cm^{-1} corresponderam às vibrações tetraédricas em altas frequências.

4.4 ESPECTROSCOPIA DE INFRAVERMELHO

A análise de Espectroscopia de Infravermelho apontou picos os quais correspondem às vibrações de Ga-O. O pico em 445 cm^{-1} corresponde às vibrações octaédricas de Ga-O. Os picos em 670 e 771 cm^{-1} correspondem às vibrações tetraédricas de Ga-O. O pico em 2342 cm^{-1} corresponde à adsorção de carbono na superfície do material. E em 3711 e 3772 cm^{-1} , as vibrações correspondem às moléculas de água adsorvidas na superfície do $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. A Figura 17 mostra a caracterização por infravermelho de partículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Figura 17 - Espectroscopia de Infravermelho de partículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

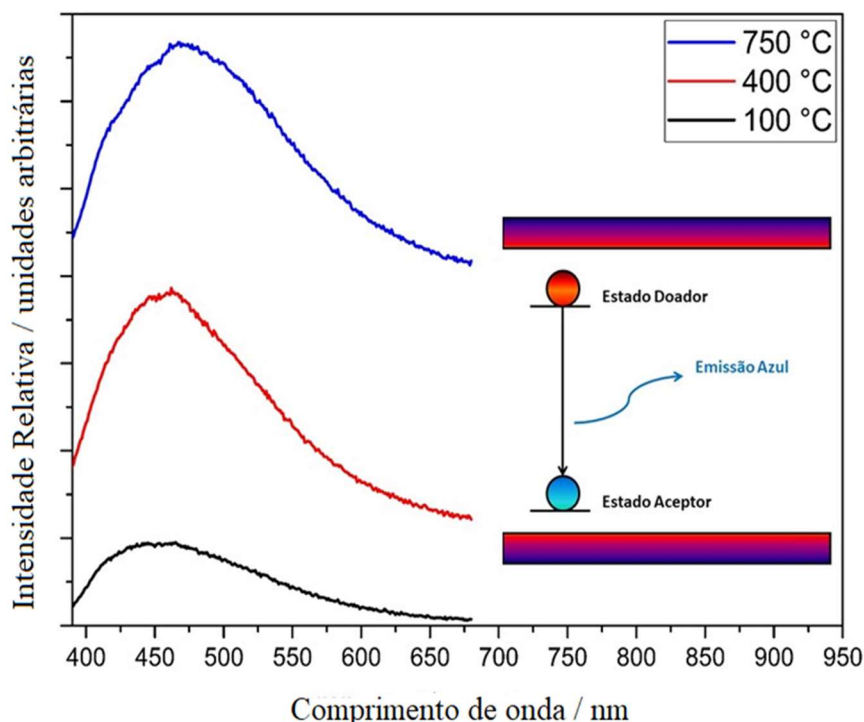


Fonte: Elaborado pela Autora (2019).

4.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

A análise de fotoluminescência foi realizada para avaliar o comportamento do precursor (GaO_2H) e das fases mais estáveis do material ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ e $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$), conforme apresentado na Figura 18.

Figura 18 - Fotoluminescência do precursor (100 °C), $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (400 °C) e $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (750 °C).



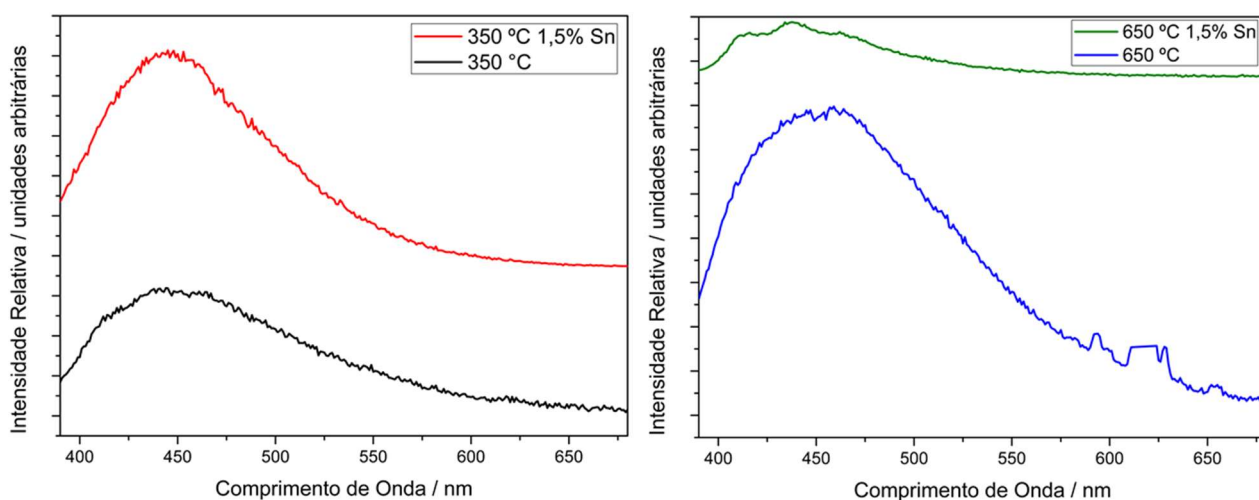
Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Observa-se que os picos de intensidade se localizam na região azul do espectro eletromagnético (450 nm – 480 nm). As bandas alargadas indicam sobreposição de dois ou mais picos devido à ocupação dos sítios tetraédricos e octaédricos.

Para as fases mais estáveis, a intensidade dos picos pode ser influenciada pelo *band gap* do material e pelos defeitos estruturais, como consequência do aumento da temperatura de calcinação.

Foi realizada a análise de fotoluminescência das partículas dopadas com 1,5% de Sn^{4+} . A comparação entre os resultados de amostras dopadas e não dopadas é apresentada na Figura 19.

Figura 19 - Fotoluminescência de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (350 °C) e $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ (650 °C) dopadas com Sn^{4+} e sem dopagem.



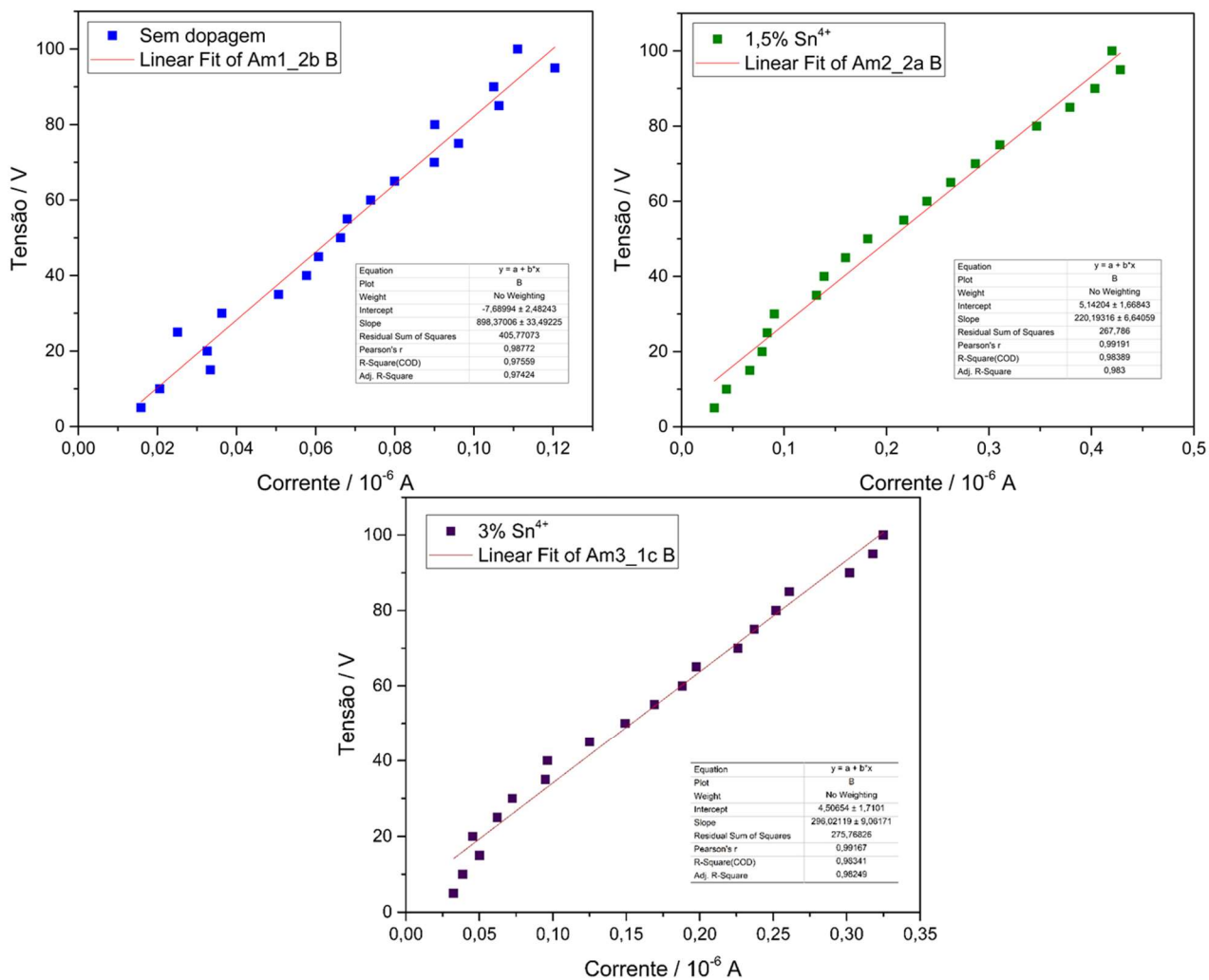
Fonte: elaborado pela Autora (2021).

A dopagem do material aumentou a intensidade de emissão e a banda permaneceu na faixa azul do espectro eletromagnético. O efeito da dopagem pode ser melhor observado nas partículas calcinadas a 350 °C, que possuem menor porosidade e defeitos provenientes da ação da temperatura. Assim como observado nas partículas sintetizadas sem o agente dopante, as bandas alargadas indicam sobreposição de dois ou mais picos.

4.6 SENSORES DE GÁS

Para investigar o comportamento das amostras dopadas quanto a sua condutividade, analisou-se as amostras sem dopagem, com dopagem de 1,5% e 3%. A análise consistiu na medição da tensão das amostras com a passagem da corrente. A resistência foi obtida por meio do coeficiente linear da linha de tendência em relação aos dados medidos, conforme a Figura 20.

Figura 20 - Análise de tensão e corrente das amostras de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ sem dopagem e dopadas com 1,5% e 3% de Sn^{4+} .



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Os resultados obtidos para as triplicatas, bem como as médias e desvios padrões, estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Resistências das amostras sem dopagem (1), 1,5% (2) e 3% (3).

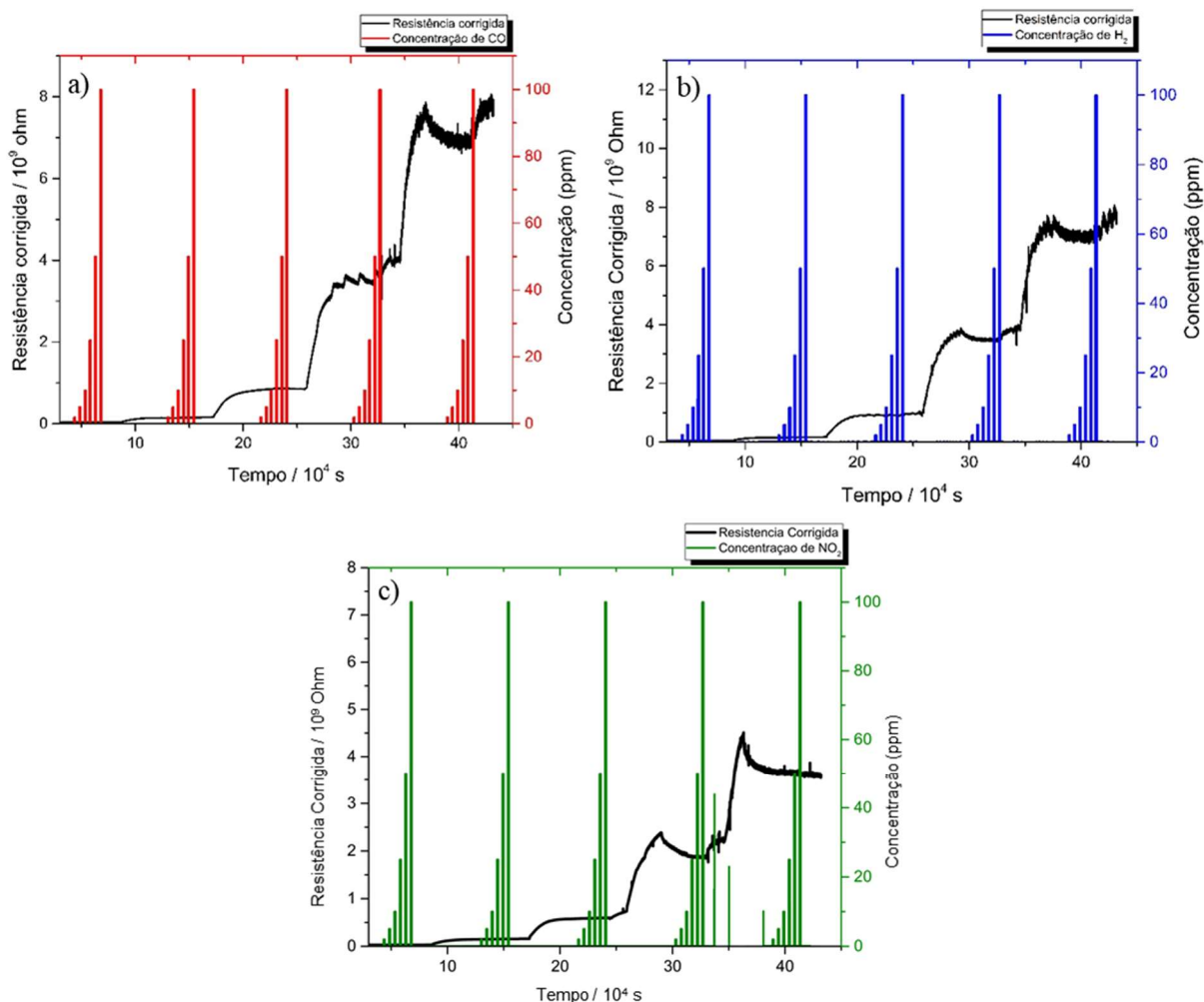
Resistências em MΩ						
Amostra	1.1	1.2	Média 1.1	Média 1.2	Média Geral	Desvio Padrão
1	1011	775	960	800	880	56
	842	898				
	1027	728				
2	438	220	525	242	383	200
	618	259				
	518	247				
3	270	206	290	221	256	25
	305	207				
	296	250				

Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Observa-se que a inserção dos cátions Sn^{4+} reduziram a resistência elétrica da amostra, conforme esperado pela ação do agente dopante, o que favorece as propriedades de sensor de gás, como melhoria da resposta do material.

Com base nas análises de resistência, as amostras dopadas com 3% de Sn^{4+} se mostraram promissoras para a aplicação de sensor de gases. Amostras de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ foram escolhidas por serem calcinadas em temperaturas menos elevadas e pela ampla faixa de temperatura em que a amostra se apresentou estável, ou seja, sem alteração de fase com o aumento de temperatura (350 - 700 °C). A Figura 21 apresenta as análises de sensor de gás para a partícula $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$.

Figura 21 - Análise de sensor das amostras de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ dopadas com 3% de Sn^{4+} para a) CO b) H_2 e c) NO_2 .



Fonte: Elaborado pela Autora (2021).

Observa-se que, ao passar os gases em diversas concentrações ao longo do tempo, formam-se patamares. Esses patamares ocorrem devido ao equilíbrio entre os processos que ocorrem na superfície do material. Além disso, também é possível observar que ao longo do tempo não ocorre a diminuição da resistência elétrica do material, indicando que, mesmo com a passagem de uma corrente de arraste, não se observa um sinal de resposta em relação gás analito. As análises demonstram que o material possui um grande potencial de aplicação. Estudos futuros podem garantir uma melhor compreensão de suas propriedades a fim de melhorar as respostas obtidas.

5 CONCLUSÃO

A utilização do método de precipitação por condensação por refluxo se mostrou eficiente na obtenção de partículas de Ga_2O_3 em pelo menos duas de suas fases (α e β), as quais se configuram como as mais estáveis. Partículas de $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ demonstram excelentes propriedades fotoluminescentes e, portanto, opções viáveis para aplicação em dispositivos optoeletrônicos.

Amostras de $\alpha\text{-Ga}_2\text{O}_3$ obtidas através do método proposto, apresentaram estabilidade em uma ampla faixa de temperatura, sendo obtidas a partir de temperaturas mais baixas de calcinação. A fase (α -) demonstrou boas propriedades de fotoluminescência e quando dopada com Sn^{4+} exibiu um aumento na intensidade de emissão. O estudo acerca do percentual de agente dopante mostrou que a resistência elétrica pode ser reduzida de $880 \text{ M}\Omega (\pm 56)$ para $256 \text{ M}\Omega (\pm 25)$ com 3% de Sn^{4+} . A diminuição da resistência, bem como a fotoluminescência observada tornam as partículas objeto de interesse para aplicação em dispositivos optoeletrônicos e sensores de gás.

O experimento com sensor de gás apresentou uma baixa resposta para H_2 , CO e NO_2 . Os resultados demonstram que ainda é necessário um estudo mais detalhado dos mecanismos de resposta desta fase do material para obtenção de uma melhor resposta e recuperação do sensor.

6 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AL-KHAMIS, K. M., MAHFOUZ, R. M, AL-WARTHAN, A. A., SIDDIQUI, M. R. H. (2009) Synthesis and characterization of gallium oxide nanoparticles. **Arab. J. Chem.**, 2, 73-77.
- ARCHANJO, B. S. (2009) **Sensores de gás e memoristores fabricados por oxidação anódica local utilizando microscopia de varredura por sonda**. Tese de Doutorado, Universidade Federal de Minas, Departamento de Física, Belo Horizonte.
- ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Física do estado sólido. 1ª Edição, Cengage learning, São Paulo - SP, 2011.
- BACCARO, Alexandre; GUTZ, Ivano. FOTOELETROCATÁLISE EM SEMICONDUTORES: dos princípios básicos até sua conformação à nanoescala. **Química Nova**, [S.L.], v. 41, n. 3, p. 326-339, 13 dez. 2017. Sociedade Brasileira de Química (SBQ). <http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20170174>.
- BARTIC, M. (2016) Mechanism of oxygen sensing on b-Ga₂O₃ single-crystal sensors for high temperatures. **Phys. Status Solidi A**, 2, 457-462.
- DUARTE, Welber de Oliveira. **Síntese e caracterização de óxidos semicondutores nanocristalinos aplicados como elementos sensores de gás hidrocarboneto**. 2017. 42 f. Monografia - Curso de Licenciatura em Química, Departamento de Ciências Naturais – DCN-CEUNES, Universidade Federal do Espírito Santo, São Mateus, 2017.
- GIRIJA, K., THIRUMALAIRAJAN, S., AVADHANI, G.S., MANGALARAJ, D., PONPANDIAN, N., VISWANATHAN, C. (2013) Synthesis, morphology, optical and photocatalytic performance of nanostructured β-Ga₂O₃. **Mater. Res. Bull.**, 48, 2296-2303.
- GIROTTI, M. (2012) **Fotoluminescência em semicondutores de gap indireto**. Trabalho de Conclusão de Curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Porto alegre.
- GONÇALVES, J. L. (2002) **Síntese e deposição de óxido de gálio por cvd**. Tese de Doutorado em Engenharia Elétrica, Universidade Estadual De Campinas.
- HOEFER, U., FRANK, J., FLEISCHER, M. (2001) High temperature Ga₂O₃-gas sensors and SnO₂-gas sensors: a comparison. **Sens. Actuators, B**, 78, 6-11.
- LI, L., WEI, W., M. BEHRENS, M. Synthesis and characterization of a-, b- and g-Ga₂O₃ prepared from aqueous solutions by controlled precipitation, **Solid State Sci.** 14 (2012) 971-981.

MIRZAEI, A., NERI, G. (2016) Microwave-assisted synthesis of metal oxide nanostructures for gas sensing application: A review. **Sens. Actuators, B**, 237, 749-775.

PELEGRINI, Silvia. **Produção de semicondutores de óxido de cobre tipo – n eletrodepositados**. 2010. 87 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia dos Materiais, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2010. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/106702/279200.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 22 nov. 2022.

RODRIGUES, A.V., ORLANDI, M. O. Study of intense photoluminescence from monodispersed β -Ga₂O₃ ellipsoidal structures, **Ceramics International** 45 (2019) 5023–5029.

RODRIGUES, A. V.; SABINO, N. L.. Gallium Oxide: a perspective of features in photoluminescence and gas sensor applications. **International Journal Of Recent Scientific Research**], v. 10, n. 11, p. 35816-35827, nov. 2019.

SHAN, J. J., LI, C. H., WU, J. M., LIU, J. A., SHI, Y. S. (2017) Shape-controlled synthesis of monodispersed beta-gallium oxide crystals by a simple precipitation technique. **Ceram. Int.**, 43, 6430-6436.

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

VITORETI, A. B. F. et al. Células solares sensibilizadas por corante. **Química Nova**, vol. 40, n. 4, p. 436-446, 2012.

ZADE, V., MALLESHAM, B., SHANTHA-KUMAR, S., BRONSON, A., RAMANA, C. V. Interplay between Solubility Limit, Structure, and Optical Properties of Tungsten-Doped Ga₂O₃ Compounds Synthesized by a Two-Step Calcination Process. **Inorganic Chemistry** 2019 58 (6), 3707-3716. DOI: 10.1021/acs.inorgchem.8b03328

ZHUO, Y., CHEN, Z., TU, W., MA, X., PEI, Y., WANG, G. (2017) β -Ga₂O₃ versus α -Ga₂O₃: control of the crystal phase composition of gallium oxide thin film prepared by metal-organic chemical vapor deposition. **Appl. Surf. Sci.**, 420, 802-807.

ZÜLKE, Renato Augusto Rabuske *et al.* **Indústria de semicondutores brasileira: uma análise do padis**. 2017. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Engenharia de Produção, Escola de Engenharia, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.inorgchem.8b03328>. Acesso em: 22 nov. 2022.