

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA “JÚLIO DE MESQUITA FILHO”

Programa de Pós-graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais

RALUCA SAVU

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E ELETRÔNICOS**

Bauru

2009

RALUCA SAVU

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E ELETRÔNICOS**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor 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^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi.

Co-orientador: Prof. Dr. Elson Longo.

Bauru

2009

DIVISÃO TÉCNICA DE BIBLIOTECA E DOCUMENTAÇÃO
UNESP – Bauru

Savu, Raluca.

Síntese de nanofios de óxidos semicondutores
para aplicações em dispositivos ópticos e
eletrônicos / Raluca Savu, 2009.

Total de folhas: 228f.: il.

Orientador: Maria Aparecida Zaghete Bertochi

Tese (Doutorado)-Universidade Estadual
Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2009

1. Nanoestruturas. 2. Óxidos semicondutores. 3.
Evaporação térmica. 4. Síntese hidrotérmica. 5.
Sensores I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade
de Ciências. II. Título.

RALUCA SAVU

**SÍNTESE DE NANOFIOS DE ÓXIDOS SEMICONDUTORES
PARA APLICAÇÕES EM DISPOSITIVOS ÓPTICOS E ELETRÔNICOS**

Tese apresentada como requisito para a obtenção do título de doutor 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”.

Data de aprovação:

Orientador: Prof^a. Dr^a. Maria Aparecida Zaghete Bertochi.

Prof. Dr. Antonio Ricardo Zanatta.

Prof^a. Dr^a. Mônica Alonso Cotta.

Prof^a. Dr^a. Talita Mazon Anselmo.

Prof. Dr. Sidney José Lima Ribeiro.

*Dedic aceasta teza **mamei mele** care, chiar daca nu mai este intre noi,
mi-a fost mereu alaturi in toate succesele din viata mea.
Impreuna, parintii mei mi-au oferit educatia si forta necesara
ca sa inving mereu. Multumesc din tot sufletul!*

*Dedico este trabalho a **minha mãe** que, apesar de não estar mais entre nós,
sempre esteve ao meu lado nas grandes conquistas da minha vida.
Juntos, os meus pais me deram a formação moral e a força
para vencer sempre. Muito obrigada!*

Agradecimentos

*“De tudo ficaram três coisas...
A certeza de que estamos começando...
A certeza de que é preciso continuar...
A certeza de que podemos ser interrompidos antes de terminar...
Façamos da interrupção um caminho novo...
Da queda, um passo de dança...
Do medo, uma escada...
Do sonho, uma ponte...
Da procura, um encontro!”*

Fernando Sabino

Ao PosMat por me oferecer essa oportunidade.

A Professora Maria A. Zaghete, pelo seu empenho e sua orientação.

Ao professor Elson Longo, pela disponibilidade e co-orientação.

Ao professor José A. Varela, pelo acolhimento dentro do LIEC – Araraquara.

Ao professor Mário Cilense, pela acolhida e ajuda no início deste trabalho.

Ao professor Paulo R. Bueno pelo apoio, a amizade e a ótima colaboração.

Ao Rori, do DQ/UFSCar, pela paciência, disponibilidade, amizade e discussões durante as inúmeras horas de microscopia de varredura.

Aos meus queridos amigos: Paty e André (Bauru), Camila, Sayonara, Hiro, Mariele, Ederson, Graça, Ronald (IQ – Araraquara) e Miguel (INTEMA – UNMdP) pelo afeto durante esses anos longe de casa.

Ao Márcio e Sue, pelo apoio e a amizade que vocês me ofereceram. Muito obrigada!

A Gra, pela sua ternura e por ser essa pessoa bonita e de muito caráter que sempre vou adorar.

Ao Rodrigo (INTEMA – UNMdP) e suas lindas meninas, Florência e Luisina, pela grande ajuda nesses anos de transição. Da linda e verdadeira amizade de vocês eu vou me lembrar sempre!

Ao Gilber´, Mariana, Robé´ e Val´ por serem os meus carinhosos e muito bons amigos. Vocês são demais!

A Ceza, por me entender de verdade e por estar ao meu lado sempre e em tudo. *Multumesc din suflet, Cezarica!*

A minha linda família: minha mãe, meus irmãos Ancu' e Mirciu', meu pai e Adriana, minha cunhada Ancuta e os meus lindíssimos sobrinhos Maria e Alexandru, por estarem sempre comigo, ao meu lado, em qualquer lugar eu for. Mesmo longe, eles me dão a força pra superar os dias longe de casa. *Multumesc din suflet! Va iubesc mult!*

A minha linda família adotiva, Dona Nely, Seu Nelson e Lucas, pelo amor e por me fazerem sentir sempre em casa. Amo vocês muito!

E por último, mas o mais importante, ao meu carinhoso esposo, Ednan, por tudo que ele é e por me completar por inteiro. Você é tudo para mim!

Agradeço também à FAPESP pelo apoio financeiro durante esses anos de pesquisa.

LISTA DE ABREVIATURAS

- DRX** – Difração de Raios-X
- MEV-EC** – Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo
- MET** – Microscopia Eletrônica de Transmissão
- MET-AR** – Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
- SAED** – *Selected Area Electron Diffraction*
- EDS** – *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*
- EFX** – Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X)
- MFA** – Microscopia de Força Atômica
- 1D** – unidimensional
- λ_D – comprimento de Debye
- λ – comprimento de onda
- E_g – *gap* de energia/banda proibida
- SLS** – mecanismo de crescimento Solução – Líquido – Sólido
- PET** – politereftalato de etileno
- DFV** – Deposição Física de Vapor / **PVD** – *Physical Vapour Deposition*
- DQV** – Deposição Química de Vapor
- VLS** – mecanismo de crescimento Vapor – Líquido – Sólido
- VS** – mecanismo de crescimento Vapor – Sólido
- sccm** – *standard cubic centimeter per minute* (centímetros cúbicos por minuto)
- UV** – radiação ultravioleta
- BV** – banda de valência
- BC** – banda de condução
- PTFE** – politetrafluoretileno (*Teflon*®)
- FTO** – *fluorine-doped tin oxide* (óxido de estanho dopado com flúor)
- JCPDS** – *Joint Committee on Powder Diffraction Standards*
- ADC** – agente direcionador de crescimento
- PPC** – *persistent photoconductivity* (fotocondutividade persistente)

Lista de figuras

- Figura 1.1:** Esquemas de algumas nanoestruturas 1D reportadas na literatura: a) nanofios e nanobastões; b) estruturas core-shell com interior metálico ou semiconductor; c) nanotubos; d) heteroestruturas; e) nanofitas; f) nanoplacas; g) estruturas com galhos (tipo dendritos); h) nanoestruturas hierárquicas; i) nanoestruturas 1D por ordenação de nanoesferas e j) nanohélices [KOLMAKOV, 2004].....4
- Figura 1.2:** Estrutura cristalina do: a) óxido de estanho (http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html); b) óxido de zinco (http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html) e c) óxido de índio (http://www.webelements.com/compounds/indium/diindium_trioxide.html)..8
- Figura 1.3:** Gráfico de concentração de solução versus temperatura de síntese, ilustrando as variáveis envolvidas no crescimento anisotrópico por processamento hidrotérmico [KNAUTH, 2002].....12
- Figura 1.4:** Esquemas de crescimento anisotrópico usando métodos químicos em solução: a) SLS; b) *self-assembly attachment* e c) crescimento anisotrópico assistido por agente direcionador de crescimento [WANG, 2008].....14
- Figura 1.5:** Esquema de crescimento anisotrópico pelo mecanismo SLS direto no substrato sem catalisador [WANG, 2004].....16
- Figura 1.6:** a) Imagem de uma evaporadora comercial e b) esquema da geometria de deposição por evaporação térmica (S - substrato; FE - fonte de evaporação e A - aquecedor).....18
- Figura 1.7:** Pressão de vapor em função da temperatura para alguns metais.....20
- Figura 1.8:** Esquema de um sistema de evaporação térmica em forno horizontal vertical com as duas configurações mais usadas para o crescimento de nanoestruturas.....21

Figura 1.9: Esquema da nucleação e do crescimento anisotrópico unidimensional baseado no mecanismo VLS (a) e os passos que acompanham esse crescimento (b): 1 – adsorção de material na superfície do fio e do catalisador líquido; 2 – dissolução na superfície da gota; 3 – difusões do material no líquido e 4 – precipitações e crescimento cristalino na interface líquido – sólido [CHEN, 2008; HAO, 2006].....	22
Figura 1.10: Esquema dos tipos de crescimento de filmes finos: a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe e c) Stranski-Krastanov [OHRING, 2002].....	24
Figura 1.11: Diagrama de fase Au-Sn.....	26
Figura 1.12: Esquema de tipos de crescimento unidimensional por VLS: a) crescimento da raiz (<i>root growth</i>), com o catalisador permanecendo na base do fio; b) crescimento flutuante (<i>float growth</i>) onde o material nucleia em baixo do catalisador, com o material sendo adsorvido tanto na ponta catalisadora como no corpo do cristal; c) crescimento múltiplo da raiz (<i>multi-prong</i>), com vários fios nucleando da mesa raiz e d) crescimento único flutuante (<i>single prong</i>) onde o material é adsorvido exclusivamente na ponta catalítica [KOLASINSKI, 2006].....	28
Figura 1.13: Imagens de MEV-EC acompanhadas por esquema de tipos de crescimento unidimensional por VS: a) degraus (<i>kink sites</i>), b) deslocação em hélice (<i>screw dislocation</i>) e c) maclas (<i>twin boundaries</i>) [WANG, 2008].....	30
Figura 1.14: Esquema da interação de moléculas de diferentes espécies com a superfície de um sensor baseado em filmes finos porosos. O <i>Inset</i> mostra as mudanças na resistência elétrica do material com o tempo de ensaio [TIEMANN, 2007].....	33
Figura 1.15: Função de cada um dos componentes de um sensor em forma de filme fino na sua resposta final: a) superfície receptora; b) microestrutura transdutora e c) filme fino que gera o sinal elétrico externo (saída) [YAMAZOE, 2003].....	34

Figura 1.16: Sensibilidade a metanol em função de tempo para: filme fino formado por nanoesferas ocas de Sb:SnO ₂ (1); filme fino poroso de SnO ₂ depositados por CVD (2) e filme fino micro-poroso formado por nanopartículas de Sb:SnO ₂ (3) [LEE, 2009].....	36
Figura 1.17: Configuração de dispositivo fotodetector baseado em um nanofio (a). Esquema das bandas e dos processos de superfície antes (b) e depois (c) a incidência de luz UV [SOCI, 2007].....	39
Figura 1.18: Corrente em função do tempo para dois dispositivos fotodetectores baseados em: a) filme fino [LIU, 2009] e b) nanofios de ZnO [PARK, 2008].....	40
Figura 2.1: Sistema completo para a síntese de nanofios por evaporação térmica. O <i>Inset</i> mostra o sistema de aquecimento dos substratos.....	43
Figura 2.2: Esquema do tubo de trabalho (de alumina) usado para a síntese de nanofios por evaporação térmica.....	44
Figura 2.3: Frasco de síntese (a) e sistema completo (banho de vaselina, reator, chapa e termopar) usados na síntese hidrotérmica.....	47
Figura 2.4: Pressão de vapor em função da temperatura de trabalho para o sistema de síntese hidrotérmica.....	49
Figura 2.5: a) Sistema completo e b) interior da câmara de teste para o monitoramento e a avaliação elétrica dos sensores de gases nanoestruturados.....	50
Figura 2.6: Esquema do sistema de iluminação usado para a avaliação elétrica dos sensores de UV (a) e espectro de emissão de lâmpada de vapor de Hg (b).....	52
Figura 3.1: Sistema completo de <i>sputtering</i> (a) e sua câmara de vácuo (b), contendo os seguintes itens principais: aquecedor (1), termopar (2), monitor de espessura (3) e canhões RF (4) e DC (5).. ..	54
Figura 3.2: Esquemas das máscaras usadas para deposição de camadas catalisadoras de ouro: (a) com orifícios circulares cônicos (MC) e (b) unidimensional (MU).....	55

Figura 3.3: Imagens de MEV-EC (a) e de MFA (b) da superfície de um filme catalisador Au ₃ depositado por <i>sputtering</i>	56
Figura 3.4: Imagens de MEV-EC de baixa resolução da máscara de orifícios circulares (a) e de um dispositivo sensor de gases (b).....	60
Figura 3.5: Esquemas, em seção transversal: a) do substrato com as camadas catalisadoras (ilhas de ouro) depositadas com a máscara MC e b) da configuração utilizada para o teste, por meio de medidas elétricas, dos sensores de gases nanoestruturados.....	61
Figura 3.6: Imagem de MEV-EC de baixa (a) e alta resolução (b) da superfície da amostra obtida a uma temperatura de deposição de 600°C, uma distância fonte-substrato de 13,5cm e uma pressão de 7,5Torr por um tempo de deposição de 2 horas – IOE1.....	63
Figura 3.7: Imagens de MEV-EC da superfície das amostras obtidas nas seguintes condições: a) temperatura de deposição de 900°C, distância fonte-substrato de 10cm e pressão de 2Torr por um tempo de deposição de 30 minutos – IOE2 e b) temperatura de deposição de 600°C, distância fonte-substrato de 8cm e pressão de 10Torr por um tempo de deposição de 20 minutos, sem oxigênio no gás de transporte – IOE3.....	64
Figura 3.8: Imagem de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra nanoestruturada obtida a uma temperatura de deposição de 700°C, uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr por uma hora de deposição, sem oxigênio no gás de transporte – IOE4.....	66
Figura 3.9: Imagem de MET de um cristal de óxido de índio da amostra IOE4 (a) e o padrão de difração de elétrons (SAED) sobre o mesmo (b). O <i>Inset</i> mostra uma imagem de MET-AR do mesmo cristal, indicando a direção de crescimento como a (100). Essa amostra foi depositada a uma temperatura de 700°C, uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr por uma hora, sem oxigênio no gás de transporte.....	68

- Figura 3.10:** Imagem de MEV-EC da superfície (a) e da seção transversal (b) para a amostra depositada a uma temperatura de 625°C por uma hora, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr, com 10% de oxigênio na composição do gás de transporte – IOE5.....69
- Figura 3.11:** a) Imagem MEV-EC da superfície do filme nanoestruturado depositado a uma temperatura de 650°C por uma hora, sem oxigênio no gás de transporte – IOE6. O *Inset* mostra a secção transversal quadrada dos fios, característica do In_2O_3 . b) Imagem de MEV-EC do corte transversal da mesma amostra.....70
- Figura 3.12:** Distribuição em diâmetro dos nanofios que compõem as amostras obtidas nas temperaturas de 700°C – IOE4 (a), 625°C – IOE5 (b) e 650°C – IOE6 (c) por uma hora, usando uma pressão de deposição de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm.....72
- Figura 3.13:** Imagens de MEV-EC dos filmes depositados sobre substratos de vidro recobertos com FTO: a) superfície e b) seção transversal para a amostra obtida à 700°C – IOE7 e c) superfície e d) seção transversal para a amostra depositada à 750°C – IOE8 por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte substrato de 8cm.....73
- Figura 3.14:** Padrões de DRX para os filmes nanoestruturados depositados a uma temperatura de: a) 600°C – IOE3; b) 625°C – IOE5; c) 650°C – IOE6 e d) 700°C – IOE7 usando uma distância fonte-substrato de 8cm, uma pressão de deposição de 10Torr e uma temperatura de evaporação entre 900 e 1000°C....74
- Figura 3.15:** Imagens de MEV-EC de baixa (a) e alta resolução (b) da superfície do sensor depositado a uma temperatura de 700°C com uma pressão de deposição de 10Torr de nitrogênio por um tempo de 3 horas – IOE9. O sensor foi obtido a partir de camada catalisadora Au_3 , depositada por sputtering usando a máscara unidimensional apresentada na Figura 3.2b.....75
- Figura 3.16:** Tempo necessário para a troca de atmosfera, de nitrogênio para oxigênio, durante os ensaios elétricos dos sensores de gases nanoestruturados.....77

- Figura 3.17:** Resistência em função de tempo de ensaio, usando diferentes temperaturas de trabalho, para o sensor: a) depositado à 625°C por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm – IOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular à 500°C por 30 minutos, em ar – IOE5tt.....79
- Figura 3.18:** Tempo de resposta em função de temperatura para o sensor de gases: a) depositado a 625°C por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm – IOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar – IOE5tt.....81
- Figura 3.19:** Sensibilidade em função de temperatura de trabalho para o sensor de gases: a) depositado a 625°C por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm – IOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar – IOE5tt.....82
- Figura 3.20:** Resistência em função de tempo de ensaio para o sensor de gases obtido à temperatura de deposição de 700°C por 3 horas, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr de nitrogênio – IOE9.....83
- Figura 3.21:** Imagem de MEV-EC de baixa (a) e alta (b) resolução da superfície do filme nanoestruturado depositado a 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1.....87
- Figura 3.22:** a) Imagem de MET de um conjunto de nanofitas compondo a amostra depositada à 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a sua natureza policristalina. b) Imagens de MET-AR de uma nanofita de SnO₂ altamente cristalina e c) Imagem de MET de algumas nanoestruturas compondo a amostra SOE1, com o padrão SAED indicando a direção de crescimento no plano (100).....89

- Figura 3.23:** Padrão de difração de raios-X do filme nanoestruturado depositado à 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1. Os picos marcados com o símbolo “*” referem-se ao substrato de silício oxidado.....91
- Figura 3.24:** Imagem de MEV-EC da superfície dos filmes nanoestruturados obtidos a uma temperatura de deposição de 700°C por 3 horas usando: a) pressão de 2Torr, distância fonte-substrato de 8cm e fluxo de gás de 200sccm – SOE2 e b) pressão de 1,5Torr, distância fonte-substrato de 12cm e fluxo de gás de 100sccm – SOE3.....92
- Figura 3.25:** Padrões de DRX das amostras depositadas: a) a uma temperatura de 800°C e uma distância fonte-substrato de 8cm – SOE4 e b) a uma temperatura de 950°C e uma distância fonte-substrato de 6cm – SOE5, usando uma pressão de deposição de 1,5Torr, um fluxo de gás de 100sccm e um tempo de deposição de 2 horas. O pico marcado com o símbolo “*” refere-se ao substrato de silício oxidado.....93
- Figura 3.26:** Imagem de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra depositada a uma temperatura de 950°C e uma distância fonte-substrato de 6cm, usando uma pressão de deposição de 1,5Torr, um fluxo de gás de 100sccm e um tempo de deposição de 2 horas – SOE5.....94
- Figura 3.27:** Distribuição em diâmetro dos nanofios que compõem as amostras obtidas a uma temperatura de 950°C, a uma pressão de deposição de 1,5Torr, com um fluxo de gás de 100sccm e um tempo de deposição de 2 horas, usando uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1 (a) e de 6cm – SOE5 (b).....96
- Figura 3.28:** Resistência em função de tempo de ensaio, usando diferentes temperaturas de trabalho, para o sensor: a) depositado a 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 6cm – SOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar – SOE5tt.....98

- Figura 3.29:** Tempo de resposta (a) e sensibilidade (b), em função da temperatura de trabalho, para o sensor de gases depositado a 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 6cm – SOE5.....100
- Figura 3.30:** Padrões de DRX dos filmes nanoestruturados obtidos a partir de mistura de óxido/metálico/grafite a uma temperatura de deposição de: a) 850°C – ITO1 e b) 900°C – ITO5, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e pressão e tempo de deposição de 1,5Torr e 3 horas, respectivamente.....104
- Figura 3.31:** Imagens de MEV-EC da superfície e do corte transversal da amostra ITO1 (a e b) e da superfície do filme nanoestruturado ITO5 (c). Os filmes foram obtidos a partir de mistura de óxido/metálico/grafite, usando uma distância fonte-substrato de 8cm, pressão de deposição de 1,5Torr e tempo de 3 horas a uma temperatura de deposição de 850°C (ITO1) e 900°C (ITO5), respectivamente.106
- Figura 3.32:** Padrões de DRX dos filmes nanoestruturados obtidos a partir de mistura de metais a uma temperatura de deposição de: a) 800°C – ITO2 e b) 900°C – ITO3, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e pressão e tempo de deposição de 1,5Torr e 2 horas, respectivamente.....107
- Figura 3.33:** Imagens de MEV-EC da superfície e do corte transversal do filme nanoestruturado ITO2 (a e b) e da superfície da amostra ITO3 (c). As amostras foram obtidas a partir de mistura de metais usando uma distância fonte-substrato de 8cm, pressão de deposição de 1,5Torr e tempo de 2 horas, a uma temperatura de deposição de 800°C (ITO2) e 900°C (ITO3), respectivamente.....109
- Figura 3.34:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra obtida a partir de mistura de óxido/metálico/grafite, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de deposição de 1,8Torr, a uma temperatura de 850°C por 3 horas – ITO4.....111

- Figura 3.35:** Gráficos de EDS das nanoestruturas compondo a amostra ITO4: a) nanofios, b) nanofitas e c) placas. A amostra foi obtida usando mistura de óxido/metál/grafite a 850°C por 3 horas, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de deposição de 1,8Torr. Os *Insets* mostram as imagens de MET das nanoestruturas sobre as quais foram registrados esses gráficos. Os picos de cobre são devidos à grade (*grid*) de MET usada durante os ensaios.....112
- Figura 3.36:** Imagens de MET de um nanofio (a) e uma nanoplaca (b) compondo a amostra obtida a partir de mistura de óxido/metál/grafite, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de deposição de 1,8Torr, a uma temperatura de 850°C por 3 horas – ITO4. Os *Insets* apresentam os SAED dessas nanoestruturas.....114
- Figura 3.37:** Gráficos de DRX da amostra obtida a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas – ITO6.....115
- Figura 3.38:** Padrões de DRX das amostras tratadas termicamente ITO6 (a) e ITO7 (b). O pico marcado com * é devido ao substrato. As amostras foram obtidas a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr e um tempo de deposição de 2 horas, a temperatura de 700°C e distância fonte-substrato de 10cm (ITO6) e à temperatura de 600°C e distância fonte-substrato de 12cm (ITO7).....116
- Figura 3.39:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra ITO6 antes do tratamento térmico e da sua superfície depois de tratada (c). A amostra foi sintetizada a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas.....117

- Figura 3.40:** Espectros de XPS do In (a), Sn (b) e O (c) para a amostra ITO6 sem tratamento térmico. A amostra foi obtida a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas.....119
- Figura 3.41:** Espectros de XPS do In (a), Sn (b) e O (c) para a amostra ITO6 após o tratamento térmico. A amostra foi obtida a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas.....121
- Figura 3.42:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado obtido a partir de mistura de óxidos e grafite à temperatura de 600°C por 2 horas, usando uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – ITO7.....122
- Figura 3.43:** Resistência em função do tempo de ensaio, em diferentes temperaturas, para a amostra sintetizada a partir de mistura de metais usando uma distância fonte-substrato de 8cm, pressão de deposição de 1,5Torr e tempo de 2 horas, a uma temperatura de deposição de 800°C – ITO2.....124
- Figura 3.44:** Resistência em função do tempo de ensaio para a amostra ITO5, usando uma temperatura de trabalho de 300°C. O filme foi obtido a partir de mistura de óxido/metal/grafite a uma temperatura de deposição de 900°C por 3 horas, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e pressão de deposição de 1,5Torr.125
- Figura 3.45:** Resistência em função do tempo de ensaio, em diferentes temperaturas, para o sensor nanoestruturado obtido a partir de mistura de óxidos e grafite a temperatura de 600°C por 2 horas, usando uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – ITO7.....126

- Figura 4.1:** Imagens de MEV-EC da superfície das camadas catalisadoras de Ti/Zn depositadas por RF e DC Sputtering: a) o Ti depositado a 200°C e o Zn depositado à temperatura ambiente – Zn1 e b) os dois filmes metálicos depositados à temperatura ambiente – Zn2.....130
- Figura 4.2:** Esquemas das configurações usadas para o teste, por meio de medidas elétricas, dos fotodetectores nanoestruturados baseados em nanobastões de ZnO: a) crescidos diretamente na síntese sobre substratos com camadas catalisadoras de zinco e b) depositados por spin-coating sobre substratos de silício oxidado, a partir de suspensões de pós.....135
- Figura 4.3:** Padrões de difração de raios-X das amostras em forma de pó obtidas a 110°C por 6 horas, usando uma concentração molar de: a) 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA e resfriamento rápido – ZO1p e b) 0,0275 de Zn e 0,01 de HMTA com resfriamento natural – ZO2p.....138
- Figura 4.4:** Imagens de MEV-EC das amostras em forma de pó obtidas a 110°C por 6 horas, usando uma concentração molar de: a) 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA e resfriamento rápido – ZO1p e b) 0,0275 de Zn e 0,01 de HMTA com resfriamento natural – ZO2p.....139
- Figura 4.5:** Imagens de MEV-EC das amostras em forma de pó sintetizadas usando concentrações molares de 0,0055 de Zn e 0,01 de HMTA à temperatura de 110°C por 3 horas: a) resfriada naturalmente – ZO3p e b) submetida ao *quenching* – ZO4p.....140
- Figura 4.6:** Padrões de difração de raios-X dos filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn2 à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO5f e b) rápido – ZO6f.....141

- Figura 4.7:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme obtido sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, à temperatura de 110°C por 6 horas, resfriado naturalmente – ZO5f.....142
- Figura 4.8:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme obtido sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, a uma temperatura de 110°C por 6 horas, submetido ao resfriamento rápido – ZO6f.....143
- Figura 4.9:** Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal da amostra ZO5f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. A amostra foi obtida à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, e resfriada naturalmente.....145
- Figura 4.10:** Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal composto a amostra ZO6f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. A amostra foi obtida à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetida ao *quenching*.....146
- Figura 4.11:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado ZO7f. O filme foi obtido sobre camada catalisadora Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, e resfriado naturalmente.....147
- Figura 4.12:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado obtido sobre camada catalisadora Zn₂ a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,01M de HMTA, e submetido ao resfriamento rápido – ZO8f.....149

- Figura 4.13:** Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal que compõe o filme nanoestruturado ZO7f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. O filme foi obtido à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, e resfriado naturalmente.....150
- Figura 4.14:** Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal compondo a amostra ZO8f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. O filme foi obtido à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, e submetido ao *quenching*.....151
- Figura 4.15:** Distribuição de tamanho de cristal para os filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO7f e b) rápido – ZO8f.152
- Figura 4.16:** Padrões de difração de raios-X dos filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ a uma temperatura de 110°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO3f e b) rápido – ZO4f.....153
- Figura 4.17:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra ZO3f. O filme foi obtido à temperatura de 110°C por 3 horas, usando concentrações molares de 0,0055 de Zn e 0,01 de HMTA e resfriado naturalmente.....155
- Figura 4.18:** Imagens de MEV-EC de superfície (a) e corte transversal (b) do filme nanoestruturado ZO4f. O filme foi obtido a uma temperatura de 110°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e submetido ao resfriamento rápido.....156

- Figura 4.19:** Distribuição de tamanho de cristal para os filmes nanoestruturados ZO3f (a) e ZO4f (b). Os filmes foram obtidos à temperatura de 110°C por 3 horas, usando concentrações molares de 0,0055 de Zn e 0,01 de HMTA, e submetidos ao resfriamento natural (ZO3f) ou rápido (ZO4f).....157
- Figura 4.20:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da secção transversal (b) do filme nanoestruturado obtido à temperatura de 110°C por 6 horas sobre substrato de vidro/FTO sem catalisador, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA e resfriado naturalmente – ZO9f.....158
- Figura 4.21:** Padrão de difração de raios-X do filme nanoestruturado ZO10f. O filme foi obtido a uma temperatura de 55°C por 3 horas sobre substrato de Si recoberto com camada catalisadora Zn1, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e resfriado naturalmente.....159
- Figura 4.22:** Imagens de MEV-EC para a amostra ZO10f: a) superfície e b) seção transversal. O filme foi obtido a uma temperatura de 55°C por 3 horas sobre substratos recobertos com camada catalisadora Zn1, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e resfriado naturalmente.....161
- Figura 4.23:** a) Imagem de MET de um maço de nanoplacas compondo a amostra ZO10f. O *Inset* apresenta o seu padrão SAED, indicando o caráter policristalino das estruturas; b) imagem de MET-AR de algumas das nanoestruturas de ZnO da mesma amostra, obtida à temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e resfriado naturalmente.....162
- Figura 4.24:** Padrões de DRX dos filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn2 a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO11f e b) rápido – ZO12f. O pico marcado com * é do elétrodo superior de Pt (Item 4.2.1 – Procedimento experimental).....163

- Figura 4.25:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado ZO11f. A amostra foi obtida sobre substrato com camada catalisadora Zn2 à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, sendo resfriada naturalmente.....164
- Figura 4.26:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da secção transversal (b) da amostra ZO12f. A amostra foi obtida sobre substrato com camada catalisadora Zn2 a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, sendo submetida ao processo de *quenching*.....165
- Figura 4.27:** Padrões de DRX da amostra ZO13f obtida à temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, sobre camadas catalisadoras de Ti/Zn com: a) Ti depositado a 200°C e o Zn a temperatura ambiente (Zn1) – Zn13f1 e b) os dois metais depositados a temperatura ambiente (Zn2) – Zn13f2.....166
- Figura 4.28:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra ZO13f1. A amostra foi obtida à temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, sobre camada catalisadora de Ti/Zn com Ti depositado a 200°C e Zn a temperatura ambiente (Zn1).....168
- Figura 4.29:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da seção transversal (b) do filme nanoestruturado ZO13f2. A amostra foi obtida a uma temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, sobre camada catalisadora de Ti/Zn depositada a temperatura ambiente (Zn2).....169
- Figura 4.30:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado obtido sobre camada catalisadora Zn1 à temperatura de 110°C por 90 minutos, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, resfriado naturalmente – ZO14f.....170

- Figura 4.31:** Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da seção transversal (b) da amostra obtida sobre camada catalisadora Zn1 a uma temperatura de 110°C por 90 minutos, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, submetida ao *quenching* – ZO15f.....171
- Figuras 4.32:** Imagens de MEV-EC da superfície dos filmes nanoestruturados obtidos por spin-coating a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO5sc e b) rápido – ZO6sc.....173
- Figuras 4.33:** Imagens de MEV-EC da superfície dos filmes nanoestruturados ZO11sc (a) e ZO12sc (b) obtidos por spin-coating a partir dos respectivos pós. Os pós foram sintetizados a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, submetidos ao resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).....174
- Figura 4.34:** Corrente (a) e corrente normalizada (b) em função do tempo de ensaio, sob iluminação UV e no escuro, para os filmes obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn2 à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, com resfriamento: natural – ZO5f (quadrado preto) e rápido – ZO6f (circulo vermelho). As linhas azuis indicam o fenômeno denominado pelo Prades et al. [PRADES, 2008] de fotocondutividade persistente (*persistent photoconductivity – PPC*).....176
- Figura 4.35:** Corrente em função do tempo, usando diferentes voltagens, para os sensores de luz obtidos por spin-coating a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO5sc e b) rápido – ZO6sc.....179
- Figura 4.36:** Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função da diferença de potencial aplicada para o filme depositado por spin-coating a partir do pó sintetizado a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA e resfriado naturalmente (ZO5sc).....181

- Figura 4.37:** Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função da diferença de potencial para o filme depositado por spin-coating a partir do pó sintetizado à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA e submetido ao *quenching* (ZO6sc).....182
- Figura 4.38:** Sensibilidade em função da diferença de potencia aplicada para as amostras ZO5sc e ZO6sc. Os sensores foram fabricados por spin-coating a partir dos pós obtidos a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, submetidos ao resfriamento natural (ZO5sc) ou rápido (ZO6sc).....183
- Figura 4.39:** Resposta sob iluminação UV e no escuro do conjunto de sensores ZO7f/ZO8f (a) e ZO11f/ZO12f (b). As amostras foram obtidas in-situ a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M Zn/0,01M HMTA (ZO7f – resfriamento natural/ZO8f – *quenched*) e 0,0275M Zn/0,1M HMTA (ZO11f – resfriamento natural/ZO12f – *quenched*).....184
- Figura 4.40:** Corrente sob iluminação UV e no escuro, em função do tempo de ensaio e usando diferentes voltagens, para os filmes ZO11sc (a) e ZO12sc (b). As amostras foram depositadas por spin-coating a partir dos pós obtidos a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).....185
- Figura 4.41:** Corrente em função do tempo, sob iluminação UV e com luz branca, para os sensores de luz ZO11sc (a) e ZO12sc (b). As amostras foram obtidas por spin-coating a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).....187
- Figura 4.42:** Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função de diferença de potencial para o sensor obtido por spin-coating a partir do pó sintetizado a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e resfriado naturalmente (ZO11sc).....188

Figura 4.43: Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função de diferença de potencial, no escuro e sob iluminação UV, para o filme obtido por spin-coating a partir do pó sintetizado a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetido ao *quenching* (ZO12sc).....189

Figura 4.44: Sensibilidade em função da voltagem para os sensores ZO11sc e ZO12sc. As amostras foram obtidas por spin-coating a partir dos pós sintetizados a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).....190

Figura 4.45: Corrente em função do tempo, sob diferentes intensidades de luz UV, para os dispositivos ZO11sc (a) e ZO12sc (b). As amostras foram obtidas por spin-coating a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).....192

Figura 4.46: Tempo de resposta (a) e sensibilidade (b) em função da intensidade da luz para as amostras ZO11sc e ZO12sc. As amostras foram obtidas por spin-coating a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).....193

Lista de tabelas

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes nanoestruturados de In_2O_3 obtidos por evaporação térmica.....	58
Tabela 2: Parâmetros de deposição para os filmes nanoestruturados de SnO_2 obtidos por evaporação térmica.....	85
Tabela 3: Parâmetros de deposição dos filmes nanoestruturados de óxido de índio dopado com estanho (ITO) obtidos por evaporação térmica.....	103
Tabela 4: Condições de síntese dos pós e dos filmes nanoestruturados de ZnO obtidos por síntese hidrotérmica.....	133

RESUMO

A presente pesquisa teve como principal objetivo a obtenção de estruturas nanométricas de óxido de índio, óxido de estanho e óxido de zinco por evaporação térmica e síntese hidrotérmica e a construção e teste de sensores de gases e de fotodetectores de ultravioleta baseados nessas nanoestruturas. Foram realizados estudos da influência dos parâmetros experimentais das duas rotas de síntese usadas sobre as morfologias e as propriedades das estruturas.

Para a obtenção das camadas nanoestruturadas por evaporação térmica foi especialmente construído um forno tubular que permitiu o controle da temperatura de deposição independente da temperatura de evaporação e da distância entre a fonte de evaporação e o substrato. Esses parâmetros, pouco explorados nas pesquisas reportadas na literatura, exerceram uma grande influência sobre a morfologia e as propriedades dos nanofios obtidos. O equipamento permitiu ainda um controle preciso da composição da atmosfera e da pressão de síntese.

Na síntese química em solução, a construção de um reator hidrotérmico permitiu o estudo da influência da taxa de resfriamento sobre as dimensões, cristalinidade, morfologia e propriedades das nanoestruturas. Esse estudo, o primeiro do gênero na literatura, ressaltou a importância no controle deste parâmetro para sintetizar estruturas com propriedades melhoradas. As demais variáveis estudadas foram: a concentração das soluções, as camadas catalisadoras, a temperatura e o tempo de síntese. Foram testadas duas estratégias para a obtenção dos filmes nanoestruturados: *spin-coating* de suspensões de nanoestruturas sobre substratos de silício oxidado ou o crescimento das mesmas, durante a síntese, sobre substratos com camadas catalisadoras de zinco.

Os nanofios e as camadas funcionais foram caracterizados por Difração de Raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Emissão de Campo (MEV-EC), Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (EFX).

Os dispositivos sensores de gases e os fotodetectores de ultravioleta foram construídos a partir das nanoestruturas que apresentaram as melhores características morfológicas e estruturais, sendo avaliados através de medidas elétricas em função da temperatura de trabalho, tempos de ensaio, gases alvo, intensidades de luz e radiações de diferentes comprimentos de onda.

Para a avaliação elétrica dos sensores de gases foi especialmente construída uma câmara de teste que permitiu o controle da temperatura de trabalho, do fluxo de gás e da composição da atmosfera de teste. Os dispositivos foram avaliados quanto à sua sensibilidade, temperatura de trabalho, tempo de resposta e reprodutibilidade. Os sensores de gases baseados em nanofios de óxidos de índio apresentaram boa performance para temperaturas de trabalho entre 220-300°C, com alta reprodutibilidade para os ciclos de gás alvo efetuados. Os tempos de resposta e recuperação foram curtos, de 1 e 3 minutos, respectivamente, para a temperatura de trabalho de 300°C, com a sensibilidade dos dispositivos variando de 2,2 até 4 na faixa de temperaturas entre 220 e 300°C. No caso dos sensores de gases baseados em nanofitas de óxido de estanho, os tempos de resposta e recuperação foram de 4 e 10 minutos, respectivamente, com uma sensibilidade de 34 para a maior temperatura usada (300°C). A performance dos sensores baseados em nanoestruturas de misturas de óxidos foi baixa. Tendo em conta que os sensores não recuperaram a resistência original para nenhuma temperatura de teste usada, parâmetros como tempo de resposta e sensibilidade não puderam ser determinados.

Mais ainda, o aumento da resistência com o aumento da temperatura de trabalho indicou uma modificação da superfície dos dispositivos durante os testes.

Parâmetros como sensibilidade, reprodutibilidade, seletividade e tempo de resposta dos sensores de ultravioleta baseados em nanobastões de ZnO foram testados usando diferentes intensidades de luz e radiações de dois comprimentos de onda. Mais ainda, a configuração dos dispositivos teve uma grande influência sobre a resposta dos mesmos. Os sensores de luz construídos a partir das nanoestruturas resfriadas rapidamente, obtidas diretamente na síntese na forma de camadas nanoestruturadas, apresentaram um bom desempenho, com sensibilidade três vezes maior do que os nanobastões resfriados naturalmente. Os fotodetectores obtidos a partir das camadas fabricadas por *spin-coating* tiveram uma performance muito superior à dos anteriores. Excelentes desempenhos, tanto em termos de sensibilidade (de até 4000) como em tempos de resposta e recuperação (de 12 e 96 segundos, respectivamente) foram obtidos para esses dispositivos.

Palavras-chave: Nanoestruturas. Óxidos semicondutores. Evaporação térmica. Síntese hidrotérmica. Sensores de gases. Fotodetectores de ultravioleta.

ABSTRACT

The subject of this thesis covers the synthesis and growth of indium, tin and zinc oxide nanostructures by thermal evaporation and hydrothermal synthesis and the fabrication and testing of gas sensors and ultraviolet photodetectors based on these nanosized structures. For both chemical and physical routes, the influence of processing conditions over the morphology, dimensions and electrical properties of the nanowires was investigated.

In order to obtain nanostructured layers by thermal evaporation a tubular furnace was specifically built, which allowed the control of the source-substrate distance and the deposition temperature independently of the evaporation one. These parameters, slightly explored in the literature, granted a big influence over the nanowires morphology and properties. Moreover, the equipment permitted the control of deposition atmosphere and pressure.

The design and assembly of a hydrothermal reactor allowed studying the influence of the cooling rate over the dimension, morphology, crystallinity and, consequently, the properties of the nanostructures. This study highlighted the importance of controlling this particular parameter in the hydrothermal process, yielding nanostructured materials with enhanced properties. Variables such as solution concentration, synthesis temperature and time, surfactants and precursors were also explored in the hydrothermal process. In order to obtain nanostructured thin films using the chemical bath deposition, two processing techniques were employed: spin-coating of powder suspensions over oxidized silicon substrates and nanostructured anisotropic growth directly from solution using zinc coated substrates.

The nanowires and the functional nanostructured layers were characterized by X-Ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscopy (FE – SEM), Transmission Electron Microscopy (TEM) and X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS).

The gas sensor and ultraviolet photodetector devices assembled in this research were based on the nanostructures that presented the best morphological characteristics, being valued through electrical current measurements function of working temperature, time, gases and light intensity and wavelength.

A gas testing chamber was especially designed and assembled in order to perform the electrical characterization of the gas sensors. This equipment allowed the control of working temperature, gas composition and flow as well as working pressure and atmosphere. The sensors were evaluated regarding their sensibility to different gas species, working temperature, response/recovery time and reproducibility.

The devices based on indium oxide nanowires presented a good performance for working temperatures between 220-300°C, providing high reproducibility for all the gas cycles carried out. The response/recovery times were short, of 1 and 3 minutes, respectively for 300°C working temperature. The devices sensibility varied in the range from 2.2 to 4 for temperatures between 220 and 300°C. For the sensors based on tin oxide nanoribbons, a sensibility of 34 and response/recovery times of 4 and 10 minutes, respectively, were achieved for the higher working temperature used (300°C). The sensors founded on mixed oxide nanostructures provided a low performance. Having in mind that these devices do not reach the initial resistance value for any working temperature used, parameters like sensibility and response

time could not be determined. Moreover, the increase in the resistance with temperature raise indicates a modification of sensors surface during testing.

For the ZnO nanorods based ultraviolet photodetectors, parameters like sensibility, selectivity, reproducibility and response/recovery time were studied using different light intensities and wavelengths. Moreover, it was attested that the device configuration played an important role in its performance as well. The photodetectors based on the quenched nanorods grown directly from solution provided a good performance, with a sensibility three times higher than the naturally cooled nanostructures. The devices derived from nanostructured powder spin-coated layers provided superior characteristics when compared with the ones presented above. These photodetectors exhibited excellent performance regarding the UV sensibility (of almost 4000) and the response/recovery times (of 12 and 96 seconds, respectively).

Keywords: Nanostructures. Semiconducting oxides. Thermal evaporation. Hydrothermal synthesis. Gas sensors. Ultraviolet photodetectors.

CONTEÚDO:

Estrutura da tese	1
1. Introdução	3
1.1. Nanotecnologia.....	3
1.2. Óxidos semicondutores.....	7
1.3. Métodos usados para fabricação de nanoestruturas e mecanismos associados ao crescimento anisotrópico.....	11
1.3.1. Síntese química em solução.....	11
1.3.2. Mecanismos de crescimento anisotrópico em solução.....	13
1.3.3. Evaporação térmica.....	17
1.3.4. Mecanismos de crescimento anisotrópico por evaporação térmica.....	20
1.4. Sensores.....	31
1.4.1. Sensores de gases baseados em nanoestruturas.....	32
1.4.2. Fotodetectores de ultravioleta baseados em nanoestruturas.....	37
1.5. Objetivos.....	41
2. Equipamentos construídos para o desenvolvimento dos processos de fabricação e caracterização de nanoestruturas	43
2.1. Forno para síntese de nanoestruturas por evaporação térmica.....	43
2.2. Reator para fabricação de nanoestruturas por síntese hidrotérmica.....	46
2.3. Câmara de testes para a avaliação elétrica dos sensores de gases.....	49
2.4. Sistema de iluminação para a avaliação elétrica dos fotodetectores de UV.....	51
3. Fabricação de nanoestruturas por evaporação térmica e construção e teste dos dispositivos sensores de gases	53
3.1. Deposição de camadas catalisadoras por <i>sputtering</i>	53
3.2. Síntese de nanofios de In_2O_3	57
3.2.1. Procedimento experimental.....	57
3.2.2. Resultados e discussão.....	62
3.2.2.1. Caracterização morfológica e estrutural.....	62
3.2.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de gases baseados em nanofios de In_2O_3	76
3.3. Síntese de nanofitas de SnO_2	84
3.3.1. Procedimento experimental.....	84
3.3.2. Resultados e discussão.....	86
3.3.2.1. Caracterização morfológica e estrutural.....	86

3.3.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de gases baseados em nanofitas de SnO ₂	97
3.4. Síntese de nanofios de óxido de índio dopado com estanho (ITO).....	101
3.4.1. Procedimento experimental.....	101
3.4.2. Resultados e discussão.....	104
3.4.2.1. Caracterização morfológica e estrutural.....	104
3.4.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de gases baseados em nanoestruturas de misturas de óxidos (In ₂ O ₃ /SnO ₂).....	123
4. Fabricação de nanoestruturas por síntese hidrotérmica e construção e teste de dispositivos fotodetectores de ultravioleta.....	128
4.1. Deposição de camadas catalisadoras por <i>sputtering</i>	128
4.2. Síntese hidrotérmica de nanobastões de ZnO.....	131
4.2.1. Procedimento experimental.....	131
4.2.2. Resultados e discussão.....	136
4.2.2.1. Caracterização morfológica e estrutural.....	136
4.2.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de UV baseados em nanobastões de ZnO.....	175
5. Conclusões.....	195
5.1. Fabricação de nanoestruturas por evaporação térmica.....	195
5.2. Fabricação de nanoestruturas por síntese hidrotérmica.....	196
5.3. Dispositivos sensores de gases e fotodetectores de ultravioleta.....	198
5.4. Sugestões para trabalhos futuros.....	200
6. Referências.....	202
Lista de abreviaturas.....	209
Lista de figuras.....	210
Lista de tabelas.....	228

ESTRUTURA DA TESE

A seguir é feita uma breve descrição da forma como foi estruturada esta tese, incluindo os tópicos abordados em cada capítulo:

No **Capítulo 1** é realizado um panorama geral da área em que está enquadrado o trabalho dessa tese. Esse capítulo faz uma introdução aos principais temas abordados e inclui uma breve discussão do estado do conhecimento científico em relação aos materiais, os métodos e os dispositivos pesquisados. Nesse capítulo são também apresentados os objetivos do trabalho desenvolvido.

No **Capítulo 2** são apresentados os equipamentos construídos durante esta pesquisa: forno tubular para evaporação térmica, sistema de processamento (reator) para síntese hidrotérmica, câmara de teste para sensores de gases e sistema de iluminação com radiação ultravioleta. Esses equipamentos garantiram um bom desenvolvimento do trabalho na parte de fabricação de nanoestruturas, bem como na caracterização dos dispositivos sensores.

O **Capítulo 3** contem os resultados da síntese de nanofios por evaporação térmica em forno tubular, sendo discutida a importância no controle dos parâmetros experimentais para a obtenção de nanoestruturas com morfologias desejadas. Nesse capítulo são também apresentados os dados da construção e configuração dos sensores de gases para a sua caracterização elétrica. Foi comparada a resposta temporal dos sensores baseados em nanoestruturas de óxido de índio (In_2O_3), dióxido de estanho (SnO_2) e de óxido de índio dopado com estanho (ITO) em

atmosferas de oxigênio e nitrogênio usando diferentes temperaturas de trabalho. A influência do tratamento térmico pós-deposição na resposta final de alguns desses dispositivos foi também estudada.

No **Capítulo 4** são apresentados os resultados da síntese hidrotérmica para a obtenção de nanofios de óxido de zinco (ZnO). Nesse capítulo foi ressaltada a importância no controle dos parâmetros experimentais, especialmente na taxa de resfriamento [SAVU, 2009], para a obtenção de nanoestruturas com diferentes morfologias e propriedades melhoradas. Essa parte inclui também o procedimento para a construção de dois tipos de fotodetectores de UV baseados em nanofios de ZnO: *spin-coating* de suspensões de nanoestruturas sobre substratos de silício oxidado ou o crescimento das mesmas, durante a síntese, sobre substratos com camadas catalisadoras de zinco. Foi comparada a resposta temporal desses dispositivos usando diferentes voltagens e iluminação com intensidades e comprimentos de onda variáveis.

O **Capítulo 5** contém as conclusões em relação à pesquisa desenvolvida, bem como sugestões para futuros trabalhos que podem decorrer nessa nova e interessante área de pesquisa.

CAPITULO 1

INTRODUÇÃO

1.1. Nanotecnologia

O prefixo **nano** da palavra nanotecnologia significa uma fração de uma unidade de medida (1×10^{-9}), indicando que a área de atuação e pesquisa dessa nova tecnologia é focada em estruturas orgânicas e inorgânicas com dimensões da ordem de um bilionésimo de metro. Embora a palavra nanotecnologia seja recente, a existência de estruturas e dispositivos nanométricos é antiga, a natureza criando essas estruturas a milhares de anos [POOLE, 2003]. Mais ainda, desde a época dos romanos, nanopartículas metálicas eram usadas na fabricação de peças de vidro para realçar a cor das mesmas. Portanto, devido as suas características elétricas mecânicas e ópticas, as nanoestruturas apresentam um grande potencial na obtenção de materiais com propriedades melhoradas [POOLE, 2003; LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003].

Desde 1980, junto com a descoberta de métodos apropriados para fabricação de nanoestruturas [POOLE, 2003], a nanotecnologia tornou-se um campo importante de pesquisa, levando a uma maior integração entre as ciências da física, química, biologia e a dos materiais. O interesse crescente nessa área é devido ao futuro promissor que as nanoestruturas proporcionam no avanço tecnológico para o desenvolvimento de novos dispositivos. Por isso, um grande número de artigos referentes à síntese e caracterização de várias nanoestruturas, tais como nanopartículas, nanofios, nanobastões, nanotubos, nanopirâmides, nanofitas, nanohélices, etc. foram publicados na literatura (Fig. 1.1).

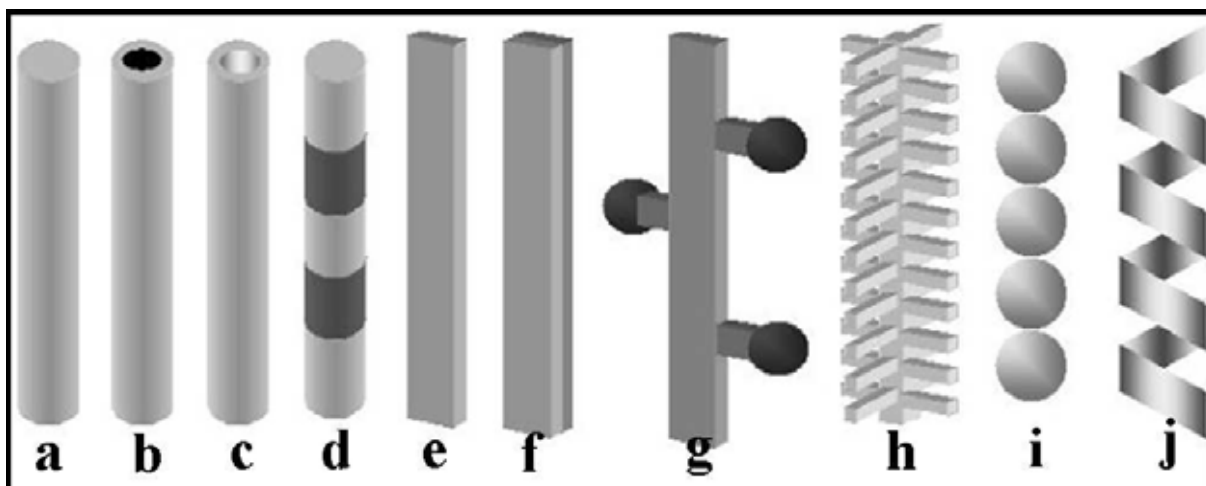


Figura 1.1: Esquemas de algumas nanoestruturas 1D reportadas na literatura: a) nanofios e nanobastões; b) estruturas *core-shell* com interior metálico ou semicondutor; c) nanotubos; d) heteroestruturas; e) nanofitas; f) nanoplacas; g) estruturas com galhos (tipo dendritos); h) nanoestruturas hierárquicas; i) nanoestruturas 1D por ordenação de nanoesferas e j) nanohélices [KOLMAKOV, 2004].

Uma extensa gama de materiais como metais, nitratos, carbetos, sulfetos e óxidos são utilizados com a finalidade de gerar nanoestruturas capazes de funcionar como nanodispositivos ópto-eletrônicos [SAVU, 2009; POOLE, 2003; LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003; CHENG K.W., 2006; RAO, 2004; KOLMAKOV, 2004]. Por terem dimensões nanométricas (com pelo menos uma das dimensões menor do que 100nm), essas estruturas possuem características ópticas e elétricas distintas devido aos efeitos de confinamento quântico bem como maior razão superfície/volume. Com a diminuição do tamanho, os elétrons são confinados em uma ou mais direções do cristal, conseguindo assim ocupar apenas alguns níveis discretos de energia. A alta razão superfície/volume leva a uma maior interação do material com o meio ambiente circundante, promovendo mais reações físicas e químicas de superfície. Sendo assim, os dispositivos sensores, que funcionam à base das interações

superfície-atmosfera, exibem maior sensibilidade, seletividade e tempos de resposta mais curtos [LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003].

As principais estratégias usadas para a síntese de nanofios envolvem tanto métodos químicos (solvotérmicos, hidrotérmicos e deposição química de vapor) como métodos físicos (evaporação térmica, *sputtering* e ablação a laser) [SAVU, 2009; POOLE, 2003; LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003; CHENG K.W., 2006; RAO, 2004; KOLMAKOV, 2004; YOSHIMURA, 2008; NGUYEN, 2004; CHENG, 2006; KALYANIKUTTY, 2005; SAVU, 2006; SAVU, 2008; CHEN, 2004; WAN, 2004; KNAUTH, 2002; ROSOFF, 2002; KOCH, 2002].

Independentemente do método usado para fabricação, as propriedades físicas requeridas para o desempenho do material variam de acordo com a aplicação. O controle preciso do tamanho, morfologia, direção de crescimento e composição são fatores cruciais na síntese de nanofios tendo em conta que esses parâmetros serão os responsáveis pela funcionalidade dos dispositivos [POOLE, 2003; KNAUTH, 2002; ROSOFF, 2002; KOCH, 2002]. A. Kolmakov e M. Moskovits [KOLMAKOV, 2004], entre outros autores, discutem a importância do uso de nanoestruturas na construção de diferentes dispositivos, especialmente sensores, com melhor desempenho. Entre as maiores vantagens dos materiais nanoestruturados, as citadas por esses autores são:

- **alta razão superfície/volume** - uma grande porcentagem dos átomos ou moléculas que compõem a amostra estão localizados na superfície, levando ao aumento das reações químicas e físicas de superfície das nanoestruturas;

- **comprimento de Debye (λ_D)** - o comprimento da penetração do campo elétrico no *bulk*. Para a maioria dos nanofios de óxidos semicondutores esse comprimento é comparável ao diâmetro do cristal para um largo intervalo de

temperaturas. Por isso, as propriedades elétricas das estruturas 1D são altamente influenciadas pelos processos de superfície, que podem até levar as estruturas de um estado isolante para um estado condutor. Com a diminuição do tamanho temos uma diminuição dos canais de condução, podendo ser assim obtidos dispositivos com maior sensibilidade;

- **reações de redução/oxidação (redox) foto-induzidas** - transporte de cargas, induzidas por luz, do corpo para superfície do material. O tempo médio que uma carga foto-induzida leva para difundir do interior da nanoestrutura para a superfície ($10^{-12} - 10^{-10}$ s) é muito menor do que o tempo necessário para a recombinação elétron-buraco ($10^{-9} - 10^{-8}$ s). Com a incidência da luz, a difusão rápida dos elétrons ou buracos para superfície possibilita uma alta adsorção/detecção do analito, levando a um maior número de reações redox e, conseqüentemente, uma melhor performance dos dispositivos. O uso da luz como fonte de excitação pode também levar a uma diminuição da temperatura de trabalho dos sensores (normalmente de 400-500°C) até a temperatura ambiente, bem como a uma redução da potência consumida;

- **melhor estequiometria e cristalinidade** - quando comparado com os materiais policristalinos em forma de pastilha cerâmica ou filmes finos;

- **efeitos quânticos** – com a diminuição de uma das dimensões do cristal, as cargas são confinadas em uma ou mais direções do cristal, podendo-se observar efeitos quânticos não visíveis em micro e macroescala.

1.2. Óxidos semicondutores

Óxidos semicondutores possuem uma vasta gama de aplicações, abrangendo suportes de catálise, células fotovoltaicas, eletrodos transparentes, transistores, lasers e sensores de estado sólido para líquidos e gases. Vários métodos foram já relatados para a obtenção de nanoestruturas desses materiais: crescimento químico-coloidal, síntese hidrotérmica, pirólise de aerossóis, condensação química de vapor, evaporação em vácuo, *sputtering* e ablação laser CHENG K.W., 2006; SAVU, 2006; WALKER, 2003; JOANNI, 2007; WANG, 2005; ZHU, 2003; ULLMANN, 2002; KUCHIBHATLA, 2007; PIRES, 2008; PAL, 2005]. Entre os mais pesquisados estão os óxidos de estanho (SnO_2), de zinco (ZnO) e de índio (In_2O_3) por ter uma alta aplicabilidade tecnológica.

O SnO_2 é um óxido semicondutor que apresenta excelentes propriedades ópticas e elétricas. Algumas das características desse material são:

- semicondutor de tipo n;
- estrutura tetragonal (rutilo) (Fig. 1.2a);
- *gap* de energia direto ($E_g = 3,6 \text{ eV}$ a 300 K);

Devido a essas características, o SnO_2 é altamente usado como eletrodo transparente, sensor de gás, células solares e dispositivos de armazenamento. A estrutura cristalina do óxido de estanho é tetragonal (rutilo) com os parâmetros de rede de $a = 4,737 \text{ \AA}$ e $c = 3,186 \text{ \AA}$ e uma razão axial de 1:0,672. A célula unitária é formada por dois átomos de estanho e quatro de oxigênio, o metal e o oxigênio tendo coordenação octaédrica. Os átomos de oxigênio são rodeados por três de estanho formando um triângulo equilátero. Foi observado que as direções [110] são apolares, o material tem faces polares nas direções [001], [101] e [100] que facilitam

o crescimento nanoestruturado. As formas típicas de crescimento anisotrópico são bidimensionais (nanoplacas, nanotubos, nanobastões, etc.) e, na maioria dos casos, com seção transversal quadrada devido à estrutura tetragonal do material [RAO, 2004; CHENG, 2006; KUCHIBHATLA, 2007; PIRES, 2008].

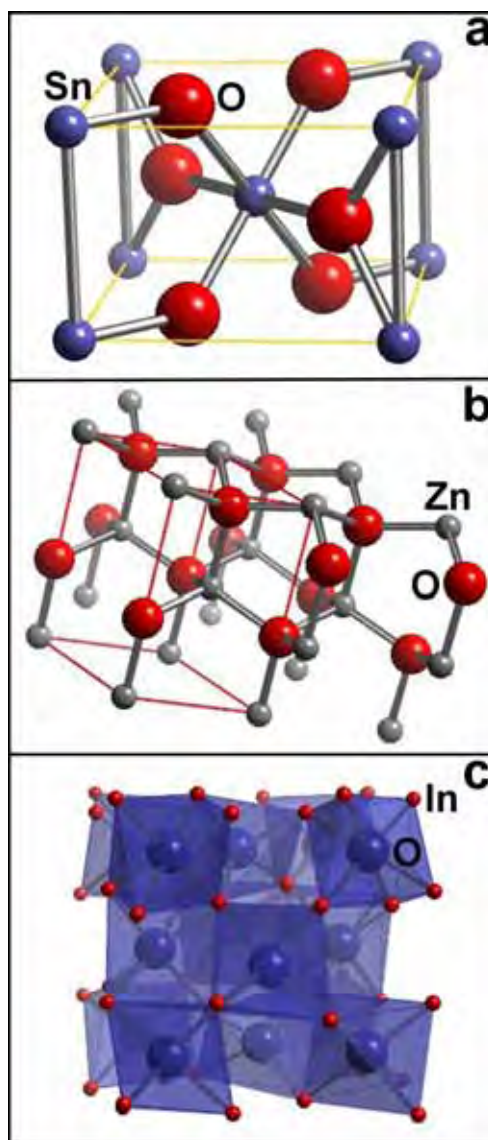


Figura 1.2: Estrutura cristalina do: a) óxido de estanho (http://www.webelements.com/compounds/tin/tin_dioxide.html); b) óxido de zinco (http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide.html) e c) óxido de índio (http://www.webelements.com/compounds/indium/diindium_trioxide.html).

Um outro óxido semicondutor de alto interesse tecnológico é o óxido de zinco (ZnO). Algumas das características desse material são:

- semicondutor de tipo n;
- estrutura hexagonal (*wurtzite*) (Fig. 1.2b);
- *gap* de energia direto ($E_g = 3,37$ eV a 300 K);
- alta energia de ligação de excitons (60 meV);
- fotocondutor, piezoelétrico e bio-compatível.

ZnO é um semicondutor com ampla aplicabilidade, desde transdutores piezoelétricos, guias de onda acústicas de superfície até sensores de gás, condutor transparente e dispositivos ópticos (fotodetectores, *leds*, etc.). Planos formados por íons de O^{2-} e Zn^{2+} , coordenados de forma tetraédrica, alternam no eixo c da cela unitária levando a formação de ZnO hexagonal com parâmetros de rede $a = 3,25\text{Å}$ e $c = 5,2\text{Å}$. A razão c/a de $\sim 1,60$ é muito parecida com o valor ideal de uma cela unitária hexagonal com $c/a = 1,633$. As propriedades piezoelétricas do material surgem da estrutura não-centrosimétrica do mesmo, o ZnO apresentando polarização espontânea na direção c. Mais ainda, a existência de planos polares nas direções $\pm (0001)$ e $\pm (01\bar{1}1)$, que sempre tendem a distribuir as cargas de tal maneira a minimizar a energia de superfície, leva a uma maior facilidade de obtenção de nanoestruturas unidimensionais. Por isso, o crescimento típico reportado na literatura, com ou sem o uso de catalisador ou de agente de direcionamento, é em forma de nanofios, nanotubos e nanobastões com seção transversal hexagonal [SAVU, 2009; LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003; WANG, 2005; KUCHIBHATLA, 2007; PAL, 2005].

Outro óxido semicondutor de *gap* de energia largo com grande potencial tecnológico é o óxido de índio, em forma pura ou dopado, geralmente, com estanho. O interesse por esse semicondutor é devido às características do mesmo, tais como:

- semicondutor de tipo n;
- estrutura cúbica (*bixbyite*) (Fig. 1.2c);
- *gap* de energia direto ($E_g = 3,55 - 3,75$ eV a 300 K);

Uso de diferentes métodos de processamento bem como as características físicas desse semicondutor levou a sua aplicabilidade nas mais variadas áreas, desde eltrodos transparentes para células solares até displays e sensores de gás. Mesmo se o material apresenta uma ampla utilidade de ponto de vista tecnológico, as características estruturais não são ainda bem conhecidas. Isso é devido a sua estrutura cúbica formada por células unitárias contendo aproximadamente 80 átomos. Esse tipo de arranjo é chamado de tipo C (grupo espacial Ia3), sendo característico para óxidos como Yb_2O_3 e Dy_2O_3 . O parâmetro de rede é de $a = 10,117\text{Å}$, com os átomos de In coordenados a seis átomos de O formando octaedros [TANAKA, 1997]. Usando métodos físicos de deposição assistidos ou não por catalisador, o crescimento nanoestruturado do óxido de índio é unidimensional. As nanoestruturas apresentam secção transversal quadrada, devido à estrutura cúbica do semicondutor, geralmente com crescimento preferencial na direção polar (100) [KALYANIKUTTY, 2005; SAVU, 2006; SAVU, 2008; CHEN, 2004; WAN, 2004]. Ao contrário das técnicas de deposição física, os métodos químicos em solução apresentam certa dificuldade de sintetizar nanoestruturas de óxido de índio. Isso é devido à facilidade de formação de hidróxido de índio em meio aquoso, ao contrário do óxido de estanho e o de zinco, sendo necessário um tratamento pós-deposição para a obtenção do respectivo óxido [TANG, 2005; ZHU, 2005].

1.3. Métodos usados para fabricação de nanoestruturas e mecanismos associados ao crescimento anisotrópico

1.3.1. Síntese química em solução

O interesse crescente pelos métodos de processamento químico para obter óxidos semicondutores em micro e nano-escala é manifestado pelo grande número de trabalhos sobre o tema [YOSHIMURA, 2008; ROSOFF, 2002; KUCHIBHATLA, 2007; PIRES, 2008; PAL, 2005; TANG, 2005; ZHU, 2005; AFANASIEV, 2008; GUO, 2005; XU, 2006; UCHIYAMA, 2006; KAWANO, 2006; WEI, 2006; KOMARNENI, 1994; KOMARNENI, 1996; CAO, 2008; GOVENDER, 2004]. Dentre os métodos químicos em fase líquida, a síntese hidrotérmica tem a vantagem de ser fácil de implementar e utilizar baixas temperaturas. O processamento hidrotérmico envolve o aquecimento de soluções homogêneas ou (hidro) suspensões de óxidos a alta pressão produzindo pós com alta pureza, alto grau de cristalinidade, tamanho médio de partículas desde nanômetros até micrometros, estreita distribuição de tamanho de partículas e bom controle estequiométrico [YOSHIMURA, 2008; KNAUTH, 2002]. É uma técnica rápida e pode ter alto rendimento de produto, tendo também a vantagem de permitir o controle do tamanho de partícula e da morfologia dos cristais por intermédio da alteração das variáveis do processo [YOSHIMURA, 2008; KNAUTH, 2002; PIRES, 2008; ZHU, 2005; AFANASIEV, 2008; GUO, 2005; XU, 2006; UCHIYAMA, 2006; KAWANO, 2006; WEI, 2006; CAO, 2008].

A Figura 1.3 apresenta a curva isotérmica-isóbara do processo hidrotérmico. Na faixa de concentração I se encontram só a água e o precursor. Entre os pontos I e III tem a dissolução do material e, quando o ponto III é atingido, ocorre a nucleação

espontânea, levando ao crescimento do cristal. O crescimento é altamente ligado às condições do processamento, tendo em conta que ele acontece só em soluções supersaturadas [KNAUTH, 2002].

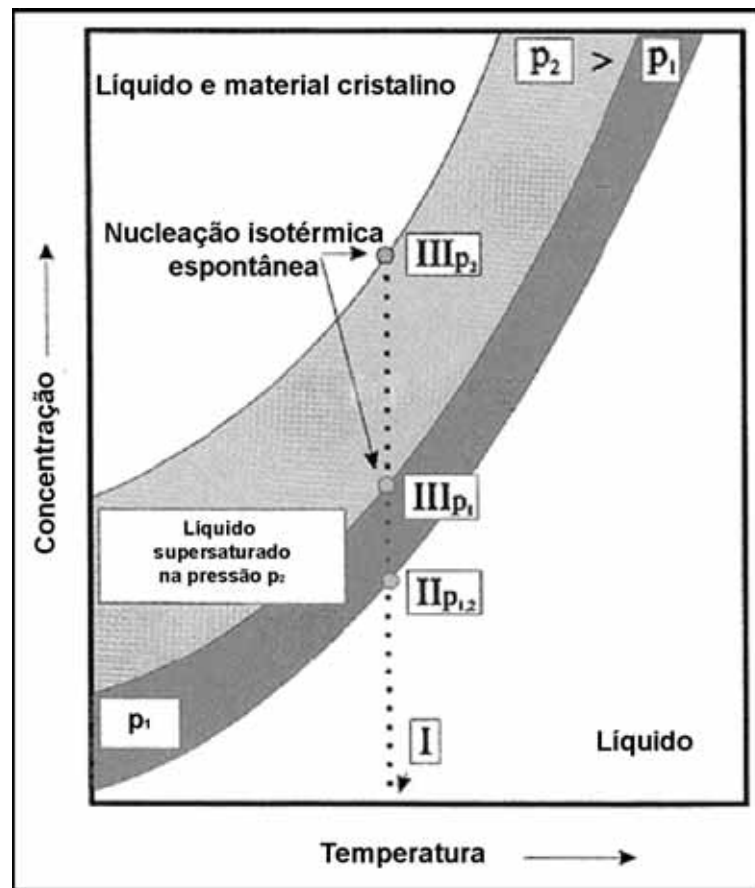


Figura 1.3: Gráfico de concentração de solução versus temperatura de síntese, ilustrando as variáveis envolvidas no crescimento anisotrópico por processamento hidrotérmico [KNAUTH, 2002].

Uma variação da técnica de síntese hidrotérmica é a síntese hidrotérmica assistida por microondas. O termo síntese hidrotérmica-microondas foi proposto por Komarneni e colaboradores em 1992 e recentemente essa técnica tem sido utilizada para síntese rápida de numerosas cerâmicas e pós metálicos. A grande vantagem do aquecimento volumétrico por microondas é a diminuição do tempo necessário

para completar o processo de cristalização [KOMARNENI, 1994; KOMARNENI, 1996].

1.3.2. Mecanismos de crescimento anisotrópico em solução

Mesmo sendo uma área muito nova que ainda precisa de esclarecimentos sobre modelos de crescimento, tem vários artigos científicos propondo mecanismos de crescimento de nanoestruturas por método químico em solução. Os mais aceitos pela comunidade científica são: Solução – Líquido – Sólido (SLS) assistido por catalisador (Fig. 1.4a), *self-assembly attachment* (Fig. 1.4b) e crescimento anisotrópico assistido por agente direcionador de crescimento (Fig. 1.4c) [WANG, 2008].

No caso do mecanismo SLS, partículas de metal de transição ou do próprio material a ser sintetizado são introduzidas na solução para favorecer a nucleação, tendo o papel de catalisador de reação. O material a ser sintetizado dissolve no catalisador e supersatura o mesmo, o processo sendo seguido pela precipitação e nucleação da nanoestrutura numa das faces da partícula catalisadora. Depois da nucleação, o cristal cresce tanto por dissolução no catalisador como por incorporação do material direto da solução. As partículas catalisadoras ficam na ponta das nanoestruturas e funciona como catalisador para o crescimento anisotrópico durante todo o processo (Fig. 1.4a).

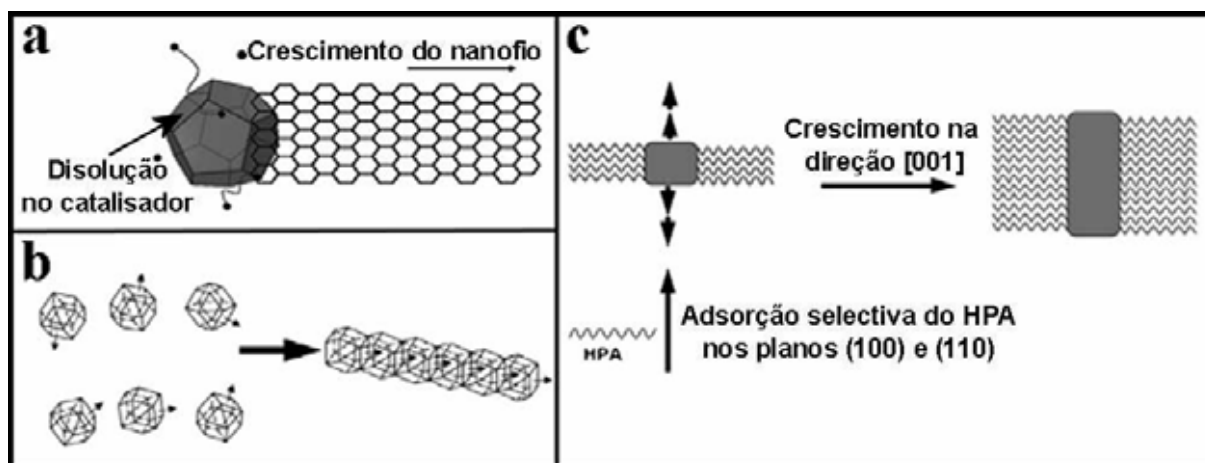


Figura 1.4: Esquemas de crescimento anisotrópico usando métodos químicos em solução: a) SLS; b) *self-assembly attachment* e c) crescimento anisotrópico assistido por agente direcionador de crescimento [WANG, 2008].

Os outros dois tipos de crescimento (*self-assembly attachment* e assistido por agente direcionador de crescimento) estão baseados na teoria das faces polares do cristal. Estruturalmente, todos os materiais são caracterizados por planos polares, com mais energia de superfície, e planos apolares, com menor energia de superfície. Por si próprio (Fig. 1.4b) ou com uso de agentes de direcionamento (Fig. 1.4c), pode ser controlada, durante a síntese hidrotérmica, a taxa de crescimento de cristal numa direção específica. Em geral, essas direções correspondem aos planos cristalinos com maior energia de superfície (planos polares) induzindo o crescimento anisotrópico [LAW, 2004; YOSHIMURA, 2008; TANG, 2005; AFANASIEV, 2008; CAO, 2008; GOVENDER, 2004].

Os métodos químicos são, na maioria dos casos, usados para a obtenção de materiais em forma de pó micro ou nanoestruturado. Com a necessidade crescente de obtenção dos mesmos em forma de filmes foram desenvolvidas técnicas para obtenção *in-situ* (expressão latina que em química significa *na mistura de reação*) de filmes finos nanoestruturados. De modo geral, a dificuldade de obtenção das

nanoestruturas em forma de filmes por métodos químicos é devido à baixa aderência dos materiais a ser sintetizados ao substrato. Uma das técnicas mais usadas é o recobrimento do substrato com material catalisador metálico e a introdução do mesmo dentro do frasco de síntese. O recobrimento do substrato é feito, em geral, por métodos físicos de deposição (*sputtering*, ablação a laser e evaporação térmica), que garantem boa aderência do catalisador ao substrato e, conseqüentemente, garante a obtenção do material em forma de filme nanoestruturado. Também são usadas camadas de catalisador depositadas por *spin-coating* e tratadas termicamente a diferentes temperaturas, para melhorar a aderência ao substrato.

Mesmo se a maioria dos artigos relata o uso de camadas metálicas para o crescimento unidimensional por método químico, alguns trabalhos mostram a possibilidade de obter nanoestruturas sobre substratos sem catalisador. A Figura 1.5 apresenta um esquema de crescimento de ZnO em substratos de vidro, quartzo e PET sem uso de catalisador [WANG, 2004]. É importante ressaltar aqui que, apesar de não usar camada catalisadora, os autores mergulharam os substratos em ácido sulfúrico por 10 horas. Esse processo deixa a superfície hidrofílica, permitindo uma melhor aderência e nucleação para a obtenção do filme nanoestruturado. A modificação da superfície promoveu a formação e crescimento de núcleos de ZnO, o crescimento unidimensional sendo ditado pelo agente direcionador de crescimento usado nessa síntese (Fig. 1.5). Indiferentemente do método usado para a obtenção de filmes finos nanoestruturados por método químico, é evidente que se faz necessária a modificação da superfície do substrato para promover a nucleação e o crescimento dos mesmos.

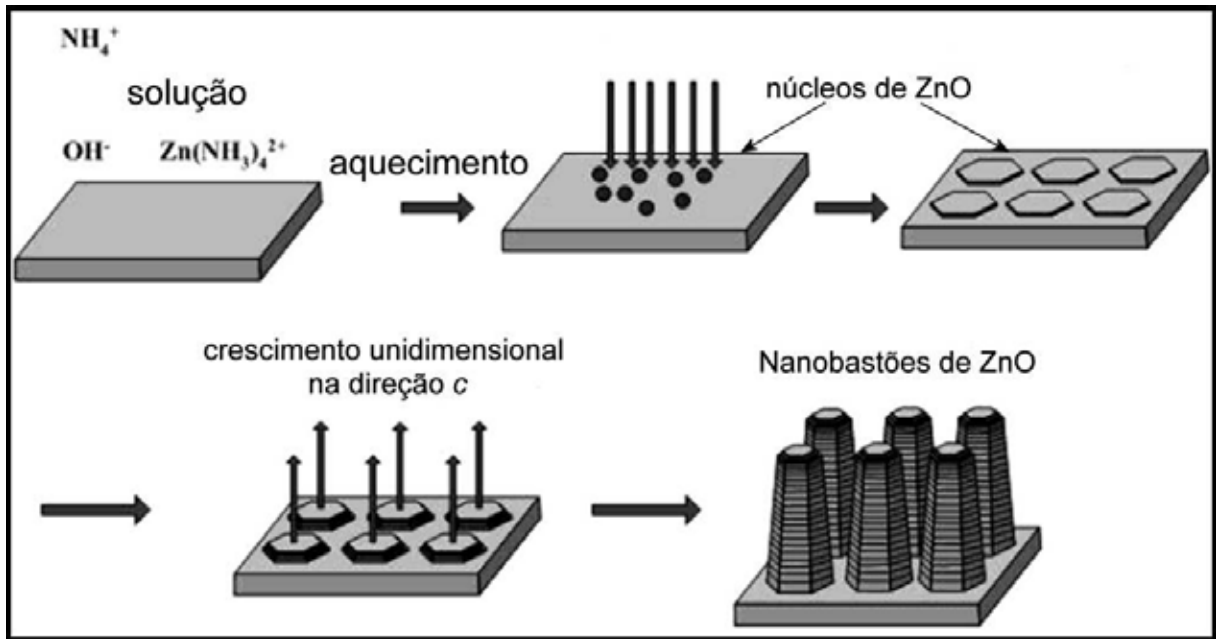


Figura 1.5: Esquema de crescimento anisotrópico pelo mecanismo SLS direto no substrato sem catalisador [WANG, 2004].

1.3.3. Evaporação térmica

A técnica de evaporação térmica, junto ao *sputtering* e a ablação a laser, compõem o grupo dos métodos de deposição física de vapor (*Physical Vapour Deposition* – PVD). O princípio de funcionamento desses métodos é baseado na transferência controlada do material de um alvo sólido para um substrato situado a certa distância, levando à formação de filmes finos sobre o mesmo. No caso do *sputtering* a remoção do material do alvo é feita com ajuda de íons de Ar. A ablação laser usa o feixe do laser para arrancar o material do alvo que, conseqüentemente, será depositado sobre o substrato. Evaporação térmica faz uso da temperatura de fusão de diferentes materiais para evaporar e depositar os mesmos em forma de filmes finos. Em comparação com os métodos químicos de deposição em fase de vapor (aqui me refiro especialmente à deposição química de vapor – DQV), as técnicas de deposição física de vapor (DFV) têm as seguintes vantagens:

- processamento feito em vácuo, garantindo a limpeza e pureza do material obtido (minimiza a possibilidade de contaminação da atmosfera);
- uso de mecanismos físicos (colisão ou sublimação) para a obtenção do material processado em forma gasosa;
- atmosfera gasosa reduzida e controlada (vácuo) para reduzir o percurso médio livre das partículas e garantir o transporte do material do alvo para o substrato;
- em geral, faltam reações químicas em fase gasosa e na superfície do substrato (excluindo aqui os PVD reativos);
- estequiometria muito bem controlada;
- boa aderência devido a alta energia cinética do material depositado [OHRING, 2002].

Dentre os métodos de PVD, a evaporação térmica é uma forma conveniente e relativamente barata de gerar filmes finos metálicos e de óxidos semicondutores. Os filmes assim produzidos são livres de impurezas e algumas das características mais importantes, tais como tamanho de partícula, composição, grau de oxidação, cristalinidade e natureza da superfície podem facilmente ser controladas por intermédio da manipulação dos parâmetros experimentais (pressão, atmosfera, distância fonte – substrato, etc.) [OHRING, 2002].

A Figura 1.6a apresenta imagem de um equipamento de evaporação térmica comercial, formado por uma câmara de vácuo (*bell jar*) acoplada a mesa dos controladores.

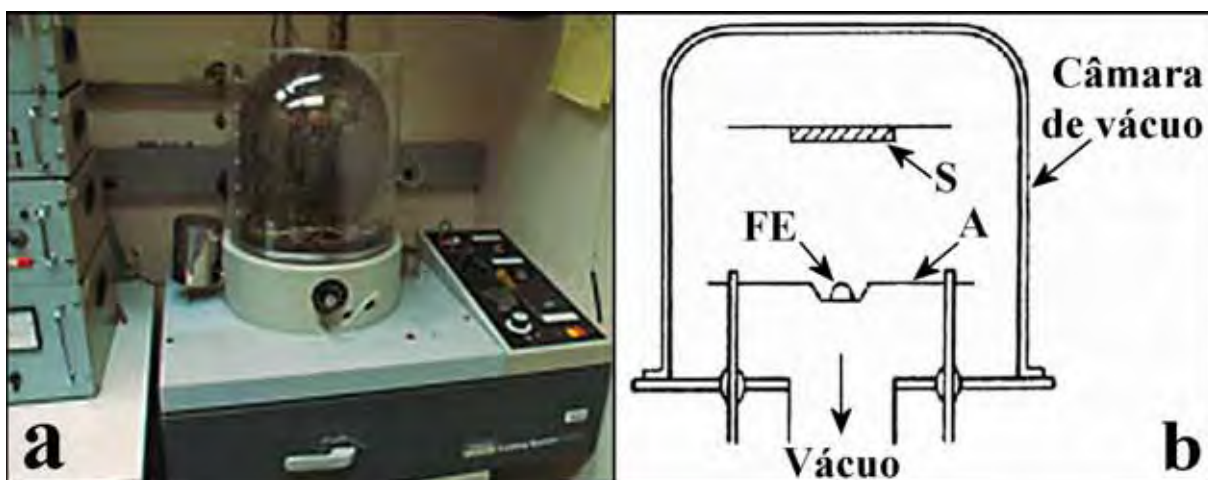


Figura 1.6: a) Imagem de uma evaporadora comercial e b) esquema da geometria de deposição por evaporação térmica (S - substrato; FE - fonte de evaporação e A - aquecedor).

A Figura 1.6b apresenta o esquema da geometria de deposição por evaporação térmica. Como pode ser observado nessa imagem, o substrato (S) é colocado a certa distância da fonte de evaporação (FE) sólida e, através do aquecimento (A) da mesma, acontece a sublimação do material. Usando os dados sobre a pressão de

vapor dos materiais na temperatura usada e com a ajuda da pressão de deposição, o material evaporado é transportado ao substrato, levando a formação de filmes finos com a espessura desejada. A Figura 1.7 apresenta a pressão de vapor de alguns metais em função da temperatura de evaporação, sendo ressaltadas nessa figura as pressões de vapor do índio e estanho (materiais usados nessa pesquisa) à temperatura de 1000°C.

Uma das maiores desvantagens da técnica de evaporação térmica é a dificuldade de depositar compostos ou cerâmicas complexas, devido ao valor específico da pressão de vapor para cada material numa certa temperatura. Sendo assim, ocorre a quebra da estequiometria desses materiais complexos. Os materiais mais comuns processados por esse método são metais ou óxidos simples tendo em conta a facilidade na obtenção dos mesmos com a composição e estrutura desejada. As maiores vantagens estão no rendimento, na possibilidade de recobrimento de áreas grandes e no baixo custo desse método.

independentemente da temperatura de evaporação, e variar a distância fonte - substrato. No início da pesquisa sobre a sua aplicabilidade em síntese de nanoestruturas, vários autores descrevem a obtenção das mesmas em forma de pó, sem uso de substratos [CHEN, 2004; WAN, 2004; LI Y., 2003]. O produto final (o pó) era recolhido ou das paredes do tubo do forno ou do barquinho onde o material foi colocado. Mas se fazia necessária a melhoria dessa deposição para a fabricação de filmes nanoestruturados. Para ter mais flexibilidade em mudar os parâmetros experimentais, pesquisadores optaram para evaporação em tubo vertical, geralmente de alumina. O transporte do material é realizado através de gases de transporte até o substrato onde acontece a condensação, a nucleação e o crescimento do filme nanoestruturado. A Figura 1.8 apresenta as geometrias mais usadas para o crescimento das nanoestruturas direto no substrato.

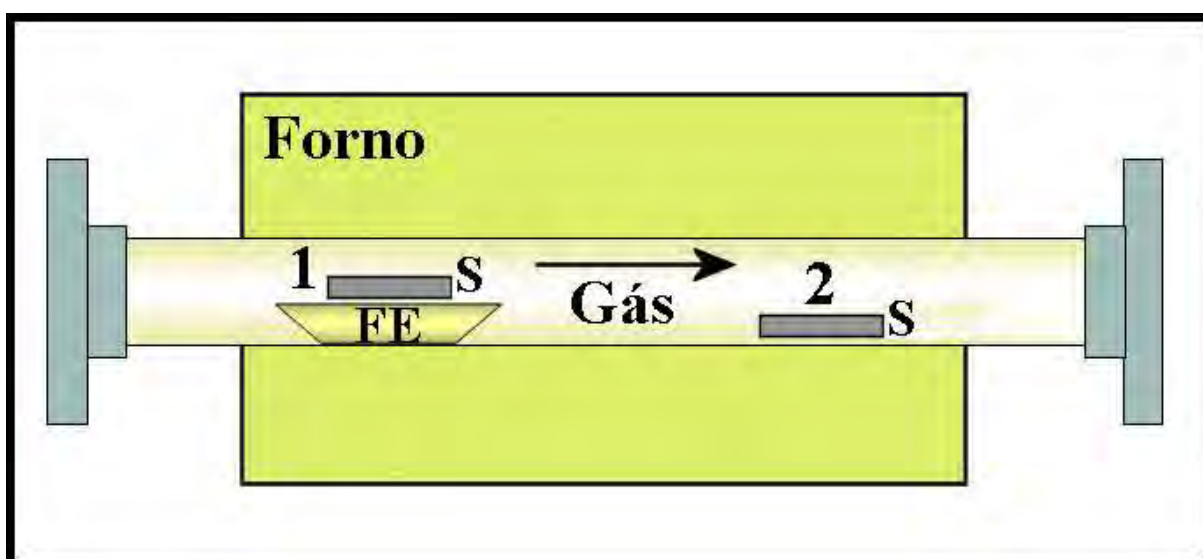


Figura 1.8: Esquema de um sistema de evaporação térmica em forno horizontal vertical com as duas configurações mais usadas para o crescimento de nanoestruturas.

No caso 1, o substrato (S) é colocado em cima do barquinho que contém a fonte de evaporação (FE), a geometria de deposição sendo igual a da evaporação térmica tradicional. Nesse caso o substrato está à mesma temperatura que a fonte, a distância entre os dois sendo a altura do barquinho. No caso 2, o substrato é colocado a diferentes distâncias da fonte. Nesse caso, a temperatura do substrato é lida através de um termopar colocado perto da amostra ou, na maioria dos casos, aproximada pelo gradiente de temperatura do forno, na posição onde o substrato foi colocado.

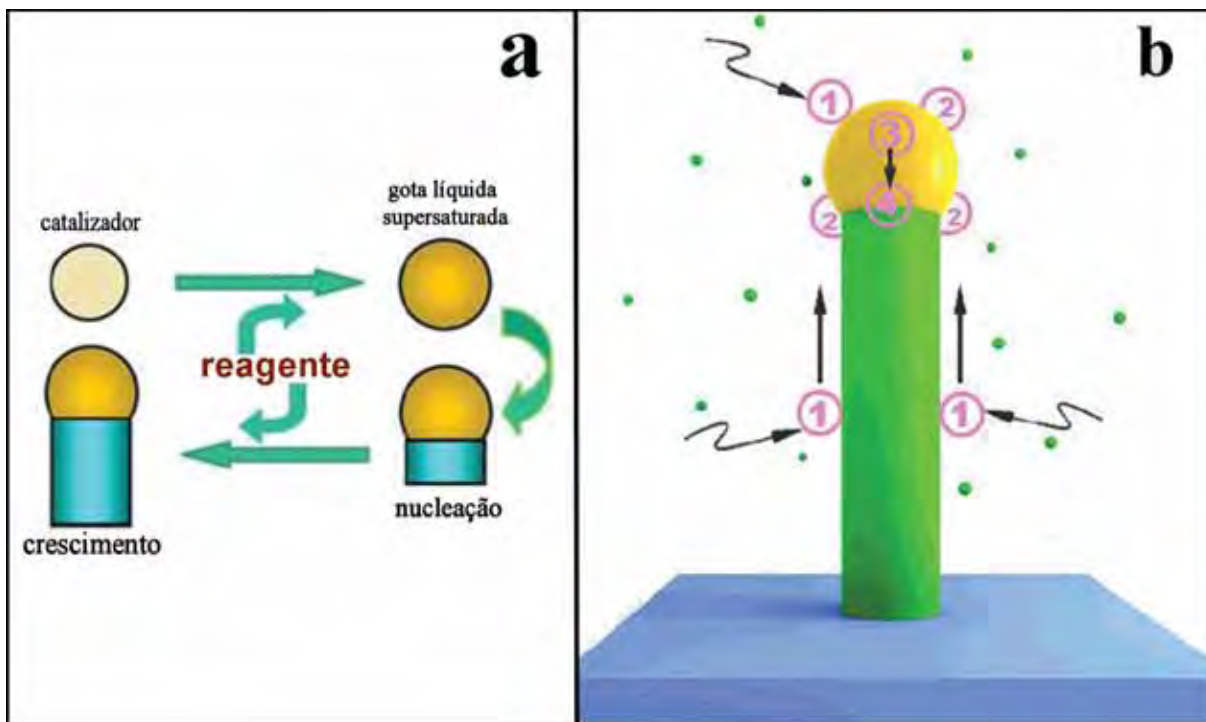


Figura 1.9: Esquema da nucleação e do crescimento anisotrópico unidimensional baseado no mecanismo VLS (a) e os passos que acompanham esse crescimento (b): 1 – adsorção de material na superfície do fio e do catalisador líquido; 2 – dissolução na superfície da gota; 3 – difusões do material no líquido e 4 – precipitações e crescimento cristalino na interface líquido – sólido [CHEN, 2008; HAO, 2006].

Muitos estudos foram realizados para explicar o mecanismo responsável para geração de nanoestruturas unidimensionais obtidas usando métodos físicos de deposição, sem ou assistido por catalisador. O mecanismo mais aceito pela comunidade científica foi denominado Vapor – Líquido – Sólido (VLS). Nesse processo, uma partícula de metal de transição situa-se na ponta das nanoestruturas (Fig. 1.9) e funciona como catalisador para o crescimento anisotrópico [CHEN, 2008; HAO, 2006; LU, 2006; COMINI, 2009; KOLASINSKI, 2006]. Um dos metais mais usados para promover esse crescimento é o ouro, devido as suas propriedades físicas e químicas adequadas [LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003]. Outros materiais como Fe, Ag, Ni, etc. [CHEN, 2008; HAO, 2006; ZHU, 2005] também foram empregados, mas com resultados menos promissores.

Para entender melhor a formação da gota de catalisador, é primeiramente necessário usar as informações sobre os tipos de crescimentos de camadas finas. Como apresentados na Figura 1.10, existem três modelos principais de crescimento: Volmer-Weber (Fig. 1.10a), Frank-van der Merwe (Fig. 1.10b) e Stranski-Krastanov (Fig. 1.10c). Primeiro modelo (Volmer-Weber – Fig. 1.10a) é o crescimento em ilhas. No início da formação do filme, devido à baixa aderência ao substrato bem como a alta energia de ligação entre os átomos do material, o mesmo vai retrair para minimizar a energia de superfície, formando ilhas. Esse crescimento é muito comum em filmes metálicos e semicondutores depositados em substratos de óxidos. No segundo caso, o modelo Frank-van der Merwe (Fig. 1.10b), os átomos do material se ligam melhor ao substrato (melhor aderência) do que entre si, resultando em crescimento planar contínuo (crescimento uniforme).

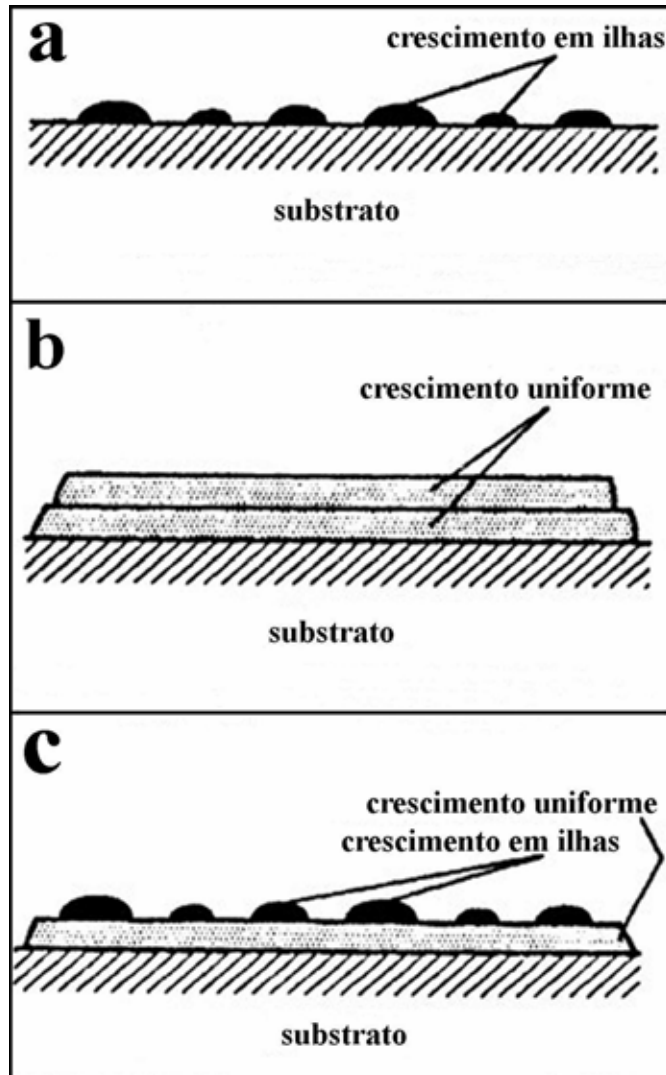


Figura 1.10: Esquema dos tipos de crescimento de filmes finos: a) Volmer-Weber, b) Frank-van der Merwe e c) Stranski-Krastanov [OHRING, 2002].

O modelo Stranski-Krastanov (Fig. 1.10c) é uma mistura entre os dois modelos acima apresentados. Nesse caso, depois da formação de um filme fino o crescimento de uma nova camada continua torna-se desfavorável e são formadas ilhas [OHRING, 2002]. A transição do crescimento bidimensional para o tridimensional (ilhas) ainda não está completamente entendido, mas uma explicação ao respeito está na modificação da energia da ligação característica para o crescimento em camadas. Por exemplo, devido a diferença entre os parâmetros de

rede do substrato e do material depositado, o filme em crescimento está submetido a tensões internas. Quando a energia relacionada às tensões internas é liberada pode induzir o crescimento em ilhas.

O crescimento Volmer-Weber (crescimento em ilhas) é usado para configurar o catalisador em forma de ilhas. Geralmente, os substratos usados para obtenção das nanoestruturas são de óxidos ou silício oxidado para garantir o isolamento elétrico. As camadas metálicas catalisadoras são muito finas (entre 5 e 20nm de espessura) e o seu crescimento inicial sobre óxidos é em forma de ilhas, favorecendo o seu arranjo em forma de gotas uniformemente distribuídas sobre substrato.

Para o entendimento do mecanismo VLS é também necessário usar as informações contidas nos diagramas de fase. Como exemplo, a Figura 1.11 apresenta o diagrama de fase Au-Sn, sendo esses alguns dos materiais usados na presente pesquisa (o ouro como catalisador e estanho como um dos materiais a serem obtidos em forma nanoestruturada). Como pode ser observado nessa figura, o primeiro eutético é em 278°C. Nessa temperatura se forma uma liga Au-Sn com uma porcentagem em massa de estanho de 20%.

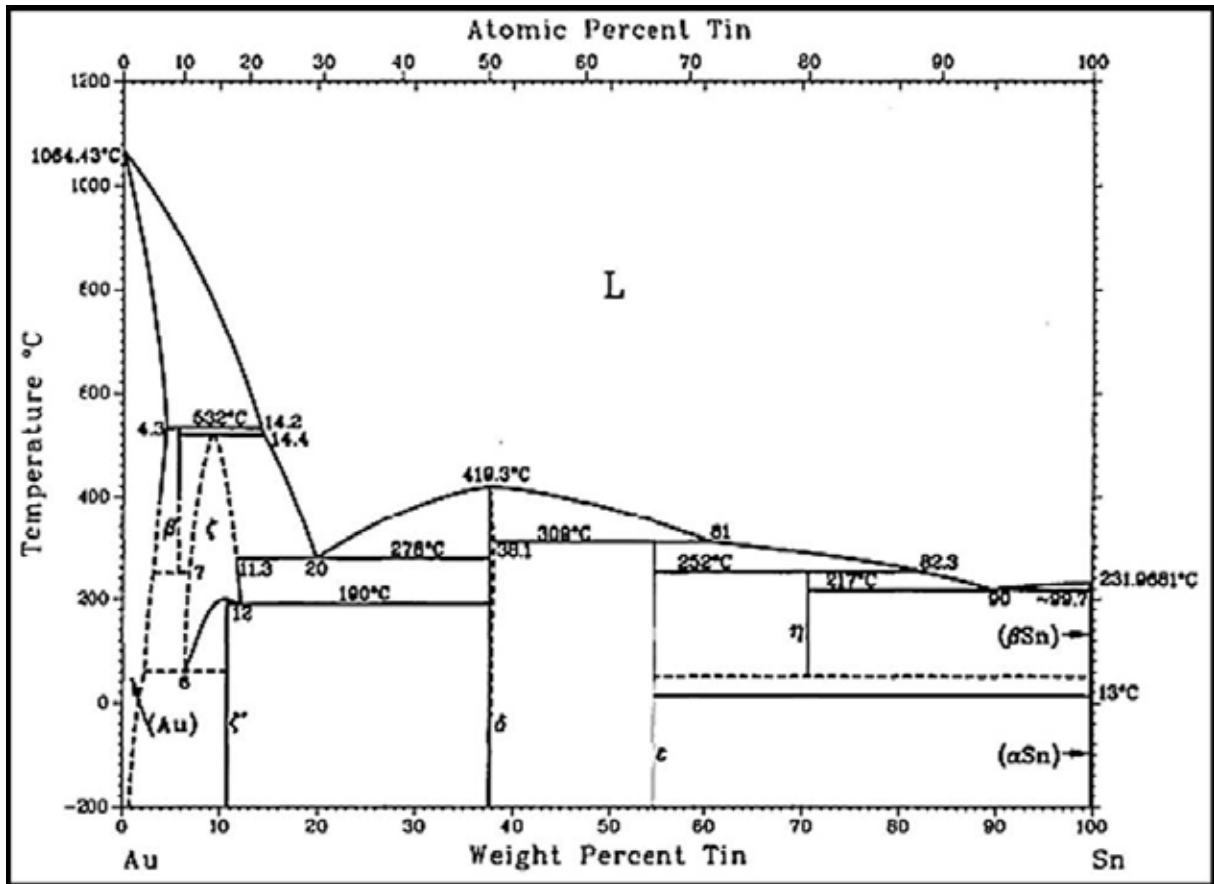


Figura 1.11: Diagrama de fase Au-Sn.

Generalizando, quando o material evaporado (no nosso caso, o estanho metálico) chega à superfície do substrato ele difunde no catalisador (no nosso caso, o ouro), devido ao fato que a temperatura do mesmo é acima da temperatura eutética. Quando a porcentagem do material evaporado atinge a porcentagem do eutético, se forma uma gota líquida de liga catalisador-material evaporado (no nosso caso, ouro-estanho com 20% de Sn). Para diferentes materiais e catalisadores, essa liga se forma de acordo com os pontos eutéticos dos diagramas de fase correspondentes, nas temperaturas e porcentagens contidas nos mesmos. Com a chegada de mais material que ultrapassa a porcentagem eutética, a liga líquida catalisador-material supersatura. Nesse ponto, o material evaporado começa a precipitar em baixo da gota catalisadora ocorrendo a nucleação. As partículas

catalisadoras encontram-se no estado líquido durante todo o crescimento a alta temperatura, devido ao ponto de fusão do metal ser menor que o do material do fio em crescimento e a permanente supersaturação do catalisador pelo material que está sendo obtido [LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003; SAVU, 2006; SAVU, 2008]. O crescimento unidimensional é induzido e ditado pelas gotas de liga em estado líquido que permanecem essencialmente com as mesmas dimensões durante todo o processo de crescimento dos fios. Como o diâmetro de cada nanofio é determinado pelo tamanho da partícula de catalisador, isso pode ser usado para controlar e obter estruturas com diâmetros desejados. O comprimento dos nanofios é simplesmente uma função do tempo de crescimento [LAW, 2004; RAO, 2003]. Os cristais assim formados possuem diâmetros muito uniformes e crescem na direção que corresponde à menor energia de empacotamento [LU, 2006; COMINI, 2009; KOLASINSKI, 2006].

Recentemente, K.W. Kolasinski [KOLASINSKI, 2006] publicou um estudo detalhado sobre as variações do crescimento VLS. Essas particularidades de crescimento são apresentadas na Figura 1.12. As nanoestruturas unidimensionais podem crescer na parte superior do catalisador (Fig. 1.12a), nesse caso o crescimento é denominado *rooth growth* (crescimento da raiz). Quando o material nucleia na base do catalisador (Fig. 1.12b), o último situando-se na ponta do fio, se tem o mecanismo *float growth* (crescimento flutuante). Também pode ocorrer nucleação múltipla de nanofios da mesma gota catalisadora (Fig. 1.12c), levando ao mecanismo denominado *multi-prong* (crescimento múltiplo da raiz). Nesse caso, os nanofios apresentam diâmetros bem menores do que o diâmetro do catalisador. Por último, existe o crescimento *single prong* (crescimento único flutuante) considerado clássico (Fig. 1.12d), onde o material é adsorvido exclusivamente no catalisador. A

indicação deste crescimento é feita pela alta semelhança entre os diâmetros do fio e do catalisador.

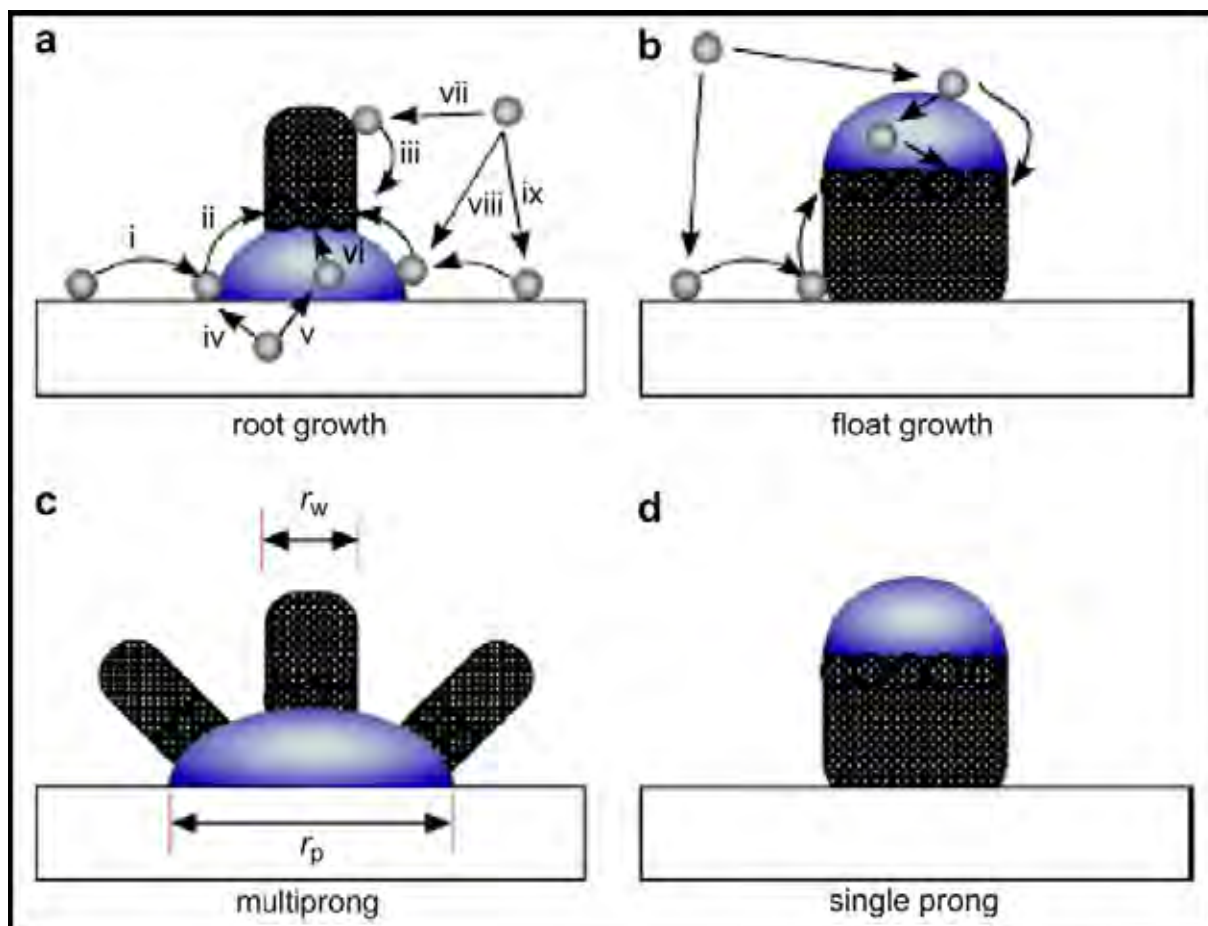


Figura 1.12: Esquema de tipos de crescimento unidimensional por VLS: a) crescimento da raiz (*root growth*), com o catalisador permanecendo na base do fio; b) crescimento flutuante (*float growth*) onde o material nucleia em baixo do catalisador, com o material sendo adsorvido tanto na ponta catalisadora como no corpo do cristal; c) crescimento múltiplo da raiz (*multiprong*), com vários fios nucleando da mesa raiz e d) crescimento único flutuante (*single prong*) onde o material é adsorvido exclusivamente na ponta catalítica [KOLASINSKI, 2006].

Independentemente do tipo de crescimento, têm que ser considerados outros fatores decisivos para o crescimento unidimensional, como a energia de interface

entre o catalisador e a estrutura unidimensional e a afinidade entre os parâmetros de rede dos mesmos [COMINI, 2009; KOLASINSKI, 2006].

Outro mecanismo bastante observado nos processos físicos de fabricação de nanoestruturas, mas para o qual faltam ainda fundamentos básicos para o entendimento completo, é o mecanismo Vapor-Sólido (VS) [LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003; KUCHIBHATLA, 2007; VOMIERO, 2007; HAO, 2005; CHEN, 2008; HAO, 2006; LU, 2006; COMINI, 2009; KOLASINSKI, 2006]. Sob condições de alta temperatura, o material é evaporado e, sem passar pela fase líquida, é condensando no substrato (sem catalisador) posicionado na região de menor temperatura. Essa passagem do material da fase de vapor direto para fase sólida levou a denominação do mecanismo de crescimento como VS. Depois da condensação, o material evaporado e já depositado serve como sítios de nucleação, facilitando o crescimento direcionado para minimizar a energia de superfície [LU, 2006; COMINI, 2009]. Ao contrário das nanoestruturas obtidas por VLS, as obtidas por meio desse mecanismo de crescimento têm como particularidade a falta da partícula catalisadora na ponta dos nanofios. Mas, apesar de ser possível obter experimentalmente nanoestruturas por esse modelo de crescimento, o processo, que implica muitas variáveis termodinâmicas, ainda não está entendido [LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003; KUCHIBHATLA, 2007; CHEN, 2008; HAO, 2006; LU, 2006; COMINI, 2009; KOLASINSKI, 2006]. Alguns artigos científicos apresentam como força motriz desse mecanismo a minimização da energia livre de superfície [LU, 2006; COMINI, 2009]. Através da caracterização por meio de microscopia eletrônica de varredura foram também citados, como possíveis responsáveis do crescimento anisotrópico, os defeitos induzidos por crescimento [WANG, 2008]. A Figura 1.13 apresenta imagens de MEV-EC de nanofios de ZnO obtidos através da

geração desses defeitos durante a deposição autocatalítica. Na Figura 1.13a pode ser observado o crescimento unidimensional devido aos degraus existentes no substrato ou no crescimento inicial do filme (*kink sites*). O material que chega ao substrato vai ser depositado tanto nos degraus existentes ou nos defeitos gerados devido à maior afinidade eletrônica, bem como direto no corpo do cristal. O mesmo mecanismo domina o crescimento anisotrópico devido às deslocações em hélice (Fig. 1.13b – *screw dislocation*) ou aos maclas (Fig. 1.13c – *twin boundaries*), sendo esses alguns dos defeitos que ocorrem na formação inicial do núcleo [LAW, 2004; WANG, 2008].

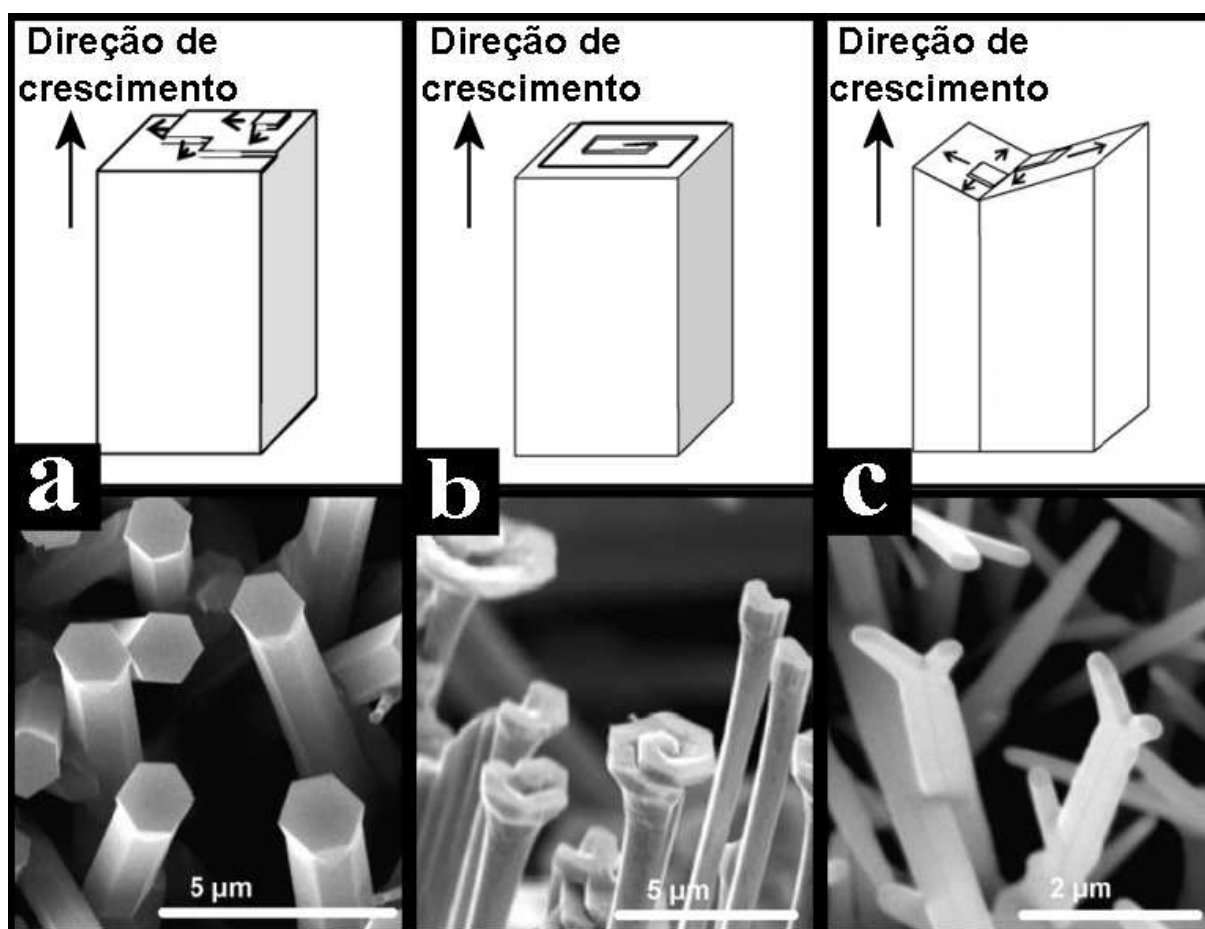


Figura 1.13: Imagens de MEV-EC acompanhadas por esquema de tipos de crescimento unidimensional por VS: a) degraus (*kink sites*), b) deslocação em hélice (*screw dislocation*) e c) maclas (*twin boundaries*) [WANG, 2008].

1.4. Sensores

A definição do sensor oferecida pelo Instituto Nacional Americano de Padronização (*American National Standards Institute - ANSI*) é: “Um dispositivo que responde a um estímulo, gerando um sinal que pode ser medido e/ou interpretado”. Portanto, o princípio de funcionamento de um sensor é a aquisição de sinais apropriados (óticos, elétricos, mecânicos, etc.) como resultado da submissão do dispositivo ou do material a um estímulo (físico, químico ou biológico). Alguns tipos clássicos de sensores como de luz (fotodetectores), de gás, de pressão, de temperatura (termopar), de som (microfone) e biosensores, são só alguns exemplos de sensores presentes no nosso dia-a-dia.

Do ponto de vista tecnológico, o sensor tem aplicabilidade se são cumpridas as seguintes características:

- **Sensibilidade:** é a razão entre a saída (resistência ou condutância em atmosfera de teste – R) e a entrada (resistência ou condutância em ar – R_0) do sensor. Maiores e mais estáveis valores dessa razão ($S = R/R_0$) são desejados para um funcionamento ótimo desse dispositivo.

- **Seletividade:** é a capacidade do sensor de discriminar um sinal específico (gás, luz, etc.) na presença de vários sinais.

- **Tempo de resposta/recuperação:** em geral, esses tempos são estabelecidos como 90% do valor final de saída ou entrada do sensor quando o mesmo for submetido a certo estímulo.

- **Estabilidade:** é a capacidade do sensor de manter, durante certos períodos de tempo, o seu comportamento com relação a cada sinal detectado.

- **Reprodutibilidade:** é a capacidade do sensor de reproduzir o seu comportamento quando capta o mesmo sinal. É importante ressaltar aqui que as condições de teste (pressão, atmosfera, etc.) têm que ser constantes para todos os ciclos de medidas.

- **Característica de sinal:** é o valor mínimo necessário requerido para produzir uma variação na saída do sensor que pode ser detectada através de medidas elétricas, ópticas ou de outra natureza.

- **Tempo de vida:** é o tempo no qual o sensor opera em ciclos contínuos de teste sem mudar as suas características de funcionamento.

1.4.1. Sensores de gases baseados em nanoestruturas

Os sensores de gases do tipo resistor químico, na forma de pastilhas cerâmicas porosas, estão entre os dispositivos mais usados no dia-a-dia, principalmente para a detecção de vazamentos em linhas de gases combustíveis ou para o monitoramento da qualidade do ar. O seu mecanismo de funcionamento é baseado em mudanças na resistividade do material devido à interação entre os gases e as espécies de oxigênio adsorvidas na superfície do material [TIEMANN, 2007; IHOKURA, 1994; JOANNI, 2008; SAVU, 2007; PONCE, 2009]. Quando o analito entra em contato com a superfície porosa (1- Fig. 1.14) ocorrem reações de redução/oxidação (redox) que leva a mudanças na configuração eletrônica local. Essa transferência de carga influencia na resistência total do material, aumentando (2- Fig. 1.14) ou diminuindo o valor dessa grandeza física. Medidas da resistência elétrica do material com o tempo e em diferentes temperaturas (*Inset* Fig. 1.14), injetando ou retirando o gás de teste, traz informações dos parâmetros característicos desses tipos de sensores como:

sensibilidade, seletividade, estabilidade, reprodutibilidade e tempos de resposta/recuperação e vida [TIEMANN, 2007; IHOKURA, 1994].

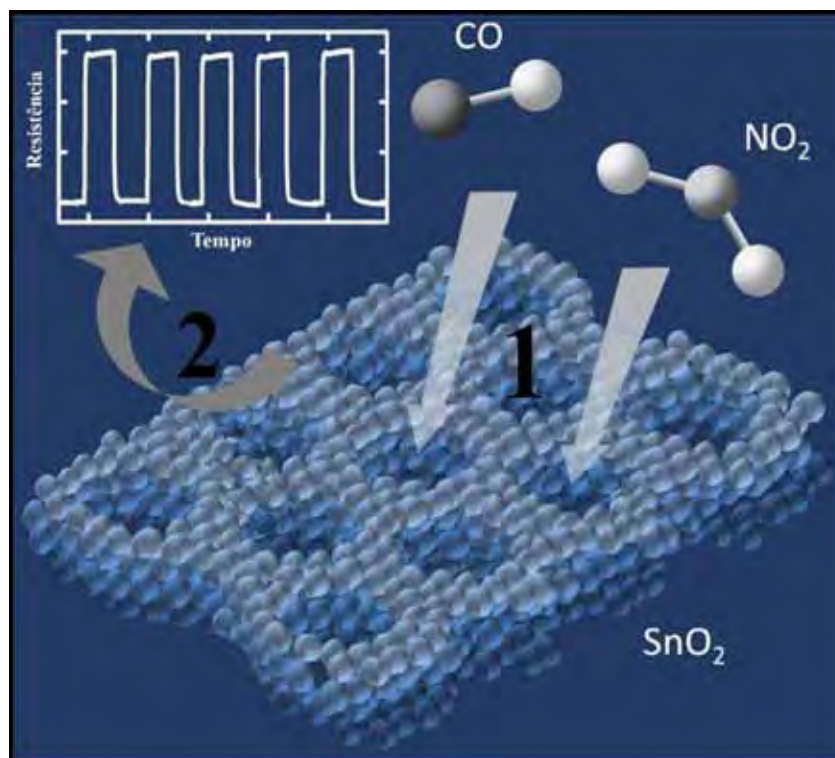


Figura 1.14: Esquema da interação de moléculas de diferentes espécies com a superfície de um sensor baseado em filmes finos porosos. O *Inset* mostra as mudanças na resistência elétrica do material com o tempo de ensaio [TIEMANN, 2007].

O tempo de resposta é uma função do comprimento do percurso de difusão dos gases na região entre os eletrodos. Variando-se a temperatura de operação, os sensores proporcionam mais sensibilidade e podem responder mais efetivamente em relação a diferentes gases, aumentando assim a seletividade [JOANNI, 2008; PONCE, 2009; WURZINGER, 2004; COMINI, 2000]; dessa forma a detecção de um grande número de gases foi já efetuada [TIEMANN, 2007; IHOKURA, 1994; JOANNI, 2008; SAVU, 2007; PONCE, 2009; WURZINGER, 2004; COMINI, 2000]. Estratégias usadas para melhorar as características desses dispositivos incluem o

controle da estrutura dos poros e a redução das dimensões usando filmes finos ou nanoestruturas [CHEN, 2008; HAO, 2006; LU, 2006; COMINI, 2009; TIEMANN, 2007; IHOKURA, 1994; JOANNI, 2008; SAVU, 2007; PONCE, 2009; WURZINGER, 2004; COMINI, 2000; YAMAZOE, 2003]. N. Yamazoe *et al.* [YAMAZOE, 2003] apresentam um amplo estudo sobre a influência do tamanho de grão na resposta final dos sensores de gases. Os autores ilustram detalhadamente a função de cada componente do dispositivo sensor na resposta final do mesmo (Fig. 1.15).

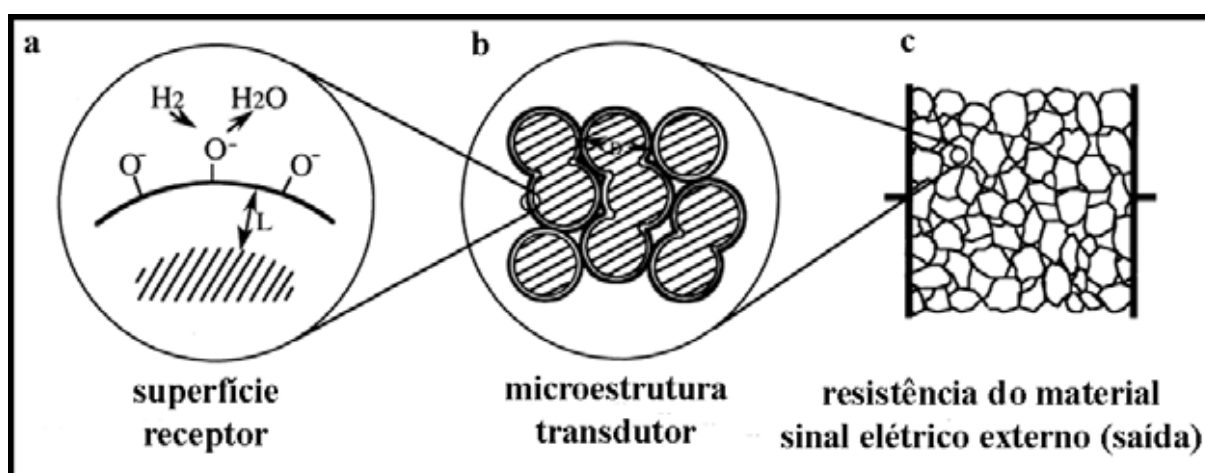


Figura 1.15: Função de cada um dos componentes de um sensor em forma de filme fino na sua resposta final: a) superfície receptora; b) microestrutura transdutora e c) filme fino que gera o sinal elétrico externo (saída) [YAMAZOE, 2003].

A superfície (Fig. 1.15a) tem a função de receptor para o analito. Com a reação superfície – analito há troca de carga, esse sinal sendo transferido para a microestrutura (os grãos) que tem a função de transdutor (Fig. 1.15b). Uma vez captada e interpretada, essa perturbação é transferida para os contatos metálicos que ajudam a coletar os dados sobre a resistência elétrica do material (Fig. 1.15c), naquelas condições de ensaio (temperatura, pressão, atmosfera, etc.), através de medidas elétricas.

Tendo em conta as funções acima citadas para cada componente, os autores estudaram sensores de gás de óxido de estanho com tamanho de grão contido ente 5 e 30nm [YAMAZOE, 2003]. Os dispositivos com grão de até 6nm proporcionam uma resposta muito rápida, com a resistência mudando drasticamente com a atmosfera de teste. Para sensores com grão maior de 10nm, a resposta é mais lenta, a resistência do material aumentando proporcionalmente com o tamanho de grão. A sensibilidade muda drasticamente com o tamanho de grão, variando de 120 até 50, para grãos de 6nm e maiores de 25nm, respectivamente (os valores correspondem a ensaios em 800ppm H₂ e temperatura de trabalho de 300°C). Esse comportamento é associado à formação de uma região de depleção na superfície das partículas e o seu efeito aumenta à medida que diminui o tamanho de grão.

Recentemente, as nanoestruturas chamaram muita atenção para a construção de sensores de gás com características avançadas por possuir uma maior razão superfície/volume [LAW 2004; WANG, 2008; KOLMAKOV, 2004; CHEN, 2008; HAO, 2006; LU, 2006; COMINI, 2009; SHEN, 2008]. A Figura 1.16 apresenta a sensibilidade, em função de tempo, para várias percentagens de metanol usando três tipos de dispositivos baseado em: 1 - filme fino formado por nanoesferas ocas de Sb:SnO₂; 2 - filme fino poroso de SnO₂ depositados por CVD e 3 - filme fino micro-poroso formado por nanopartículas de Sb:SnO₂ [LEE, 2009]. Quando comparada, a sensibilidade da menor estrutura usada (as esferas ocas) é 3 e 5 vezes maior do que a do filme depositado por CVD e a do filme micro-poroso, respectivamente. Devido à alta razão acima mencionada, a interação do material com a atmosfera ambiente é mais eficaz. Isso promove mais reações de superfície, com os sensores proporcionando maior sensibilidade [LEE, 2009]. Mais ainda, o aumento da razão superfície/volume leva também a melhoria de outros parâmetros

característicos para sensores de gases como seletividade e tempo de resposta [WANG, 2008; KOLMAKOV, 2004; LEE, 2009]. Portanto, a influencia do tamanho de cristal nas propriedades sensoriais dos materiais é muito importante e a sua diminuição, até escala nanométrica, nós traz mais informações sobre os efeitos físico-químicos envolvidos.

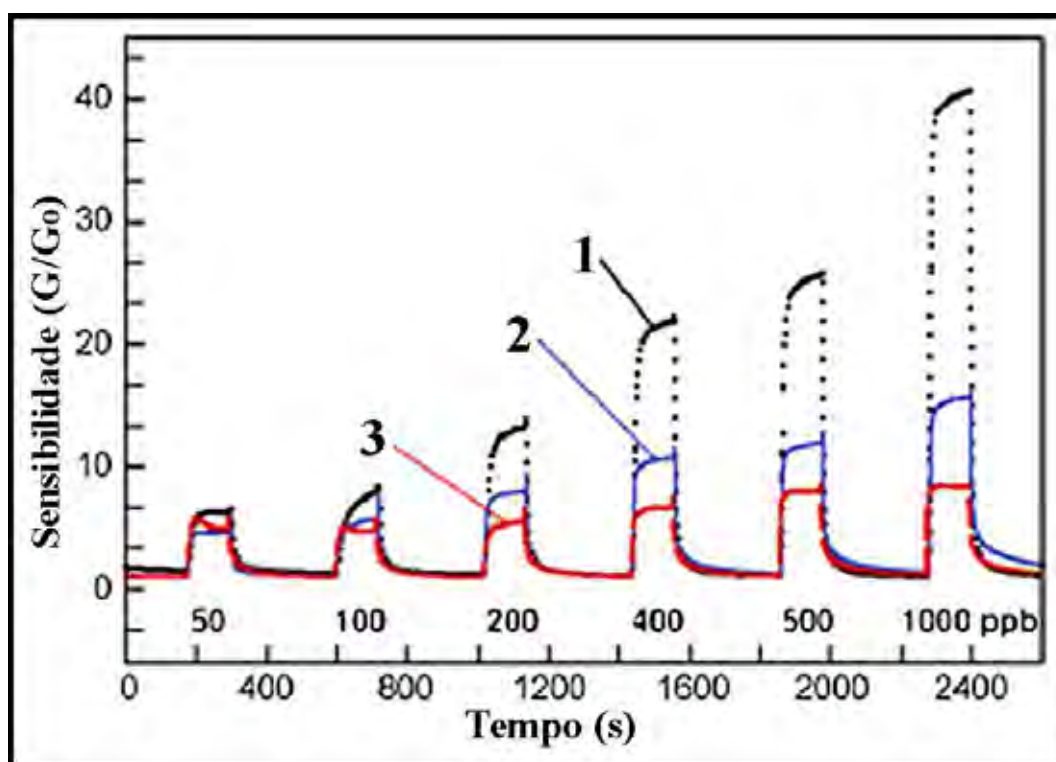


Figura 1.16: Sensibilidade a metanol em função de tempo para: filme fino formado por nanoesferas ocas de Sb:SnO_2 (1); filme fino poroso de SnO_2 depositados por CVD (2) e filme fino micro-poroso formado por nanopartículas de Sb:SnO_2 (3) [LEE, 2009].

1.4.2. Fotodetectores de ultravioleta baseados em nanoestruturas

A região da radiação ultravioleta (UV) ocupa o intervalo de $\lambda = 400 - 10\text{nm}$. Pelo seu efeito sobre a biosfera, a radiação UV é dividida em três categorias:

- **UV – A (400 – 320nm)**. Essa é a radiação menos energética, sendo à base de processo de fotossíntese, síntese de algumas vitaminas e compostos bioquímicos.

- **UV – B (320 – 280nm)**. Radiação com energia moderada, é altamente prejudicial para os compostos orgânicos, levando a sua rápida decomposição e envelhecimento.

- **UV – C (280 – 10nm)**. A radiação contida nesse comprimento de onda é a de maior energia e a mais lesiva [MONROY, 2003].

Por esses motivos, se fez necessária a construção de dispositivos que podem detectar esse tipo de radiação, especialmente para comprimentos de onda entre 320 – 10nm. Os fotodetectores de UV têm uma larga gama de aplicações, tais como, monitoramento e calibração dessa radiação, análises químicas e biológicas e instrumentação astronômica. Nessas aplicações, as características desejadas são alta sensibilidade e curto tempo de resposta. O modo de funcionamento desses fotodetectores é relativamente simples, sendo baseado na criação de pares elétron-buraco que geram uma corrente proporcional ao fluxo de fótons absorvidos no material semicondutor [MONROY, 2003].

O emprego de materiais semicondutores (GaAs, GaN, etc.) e/ou junções dos mesmos, permitiu construir dispositivos com pequenas dimensões, baratos, leves, insensíveis a campos magnéticos e com responsividade desejada. Entre esses materiais, o ZnO, simples ou dopado, apresentou um grande interesse devido à sua forte resposta à radiação UV e à sua capacidade de operar em altas temperaturas e

meios agressivos [GHOSH, 2009; LIU, 2009]. A fotocondutividade do óxido de zinco a essa radiação é relacionada a dois processos: processos de superfície e processos de *bulk*. Os processos relacionados à superfície são devidos à adsorção/dessorção do oxigênio na sua superfície, agindo como uma região de depleção. Por outro lado, os processos relacionados ao *bulk* são associados com a liberação dos elétrons aprisionados nos níveis de defeitos de oxigênio existentes dentro da estrutura [MONROY, 2003; GHOSH, 2009; LIU, 2009; KUMAR, 2007; BERA, 2008].

Nos últimos anos, as nanoestruturas de óxido de zinco têm sido intensamente pesquisadas com o objetivo de obter fotodetectores de UV com boas características. Tendo uma alta sensibilidade devido à sua grande área superficial, elas permitem a construção de dispositivos com melhor desempenho e de dimensões micro e nanométricas [KUMAR, 2007; BERA, 2008; DJURISIC, 2006; SOCI, 2007; PARK, 2008; HE, 2007; HEO, 2005].

De modo geral, as medidas de teste e avaliação elétrica de fotodetectores de UV em forma de pastilha, filme fino e/ou nanoestruturado são conduzidas a temperatura ambiente e pressão atmosférica, a resposta do sensor sendo altamente dependente dos processos de adsorção/dessorção do oxigênio na superfície dos dispositivos. A Figura 1.17 apresenta a configuração de um fotodetector baseado em um nanofio de ZnO (Fig. 1.17a) e o esquema dos processos de superfície e da estrutura de bandas antes (Fig. 1.17b) e depois (Fig. 1.17c) da iluminação com radiação UV. Sem luz UV (no escuro), a curvatura das bandas de valência (BV) e de condução (BC) (Fig. 1.17b – cima) é devida aos defeitos intrínsecos e à adsorção das moléculas de O₂ na superfície do fio (Fig. 1.17b – baixo) que provoca o aprisionamento dos elétrons livres do cristal. Com a incidência de luz, com energia acima da largura da banda

proibida, são gerados pares elétron-buraco levando ao desdobramento das bandas (Fig. 1.17c – cima). Aplicando uma diferença de potencial, os elétrons devolvidos ao cristal (livres) contribuirão no aumento da condutividade. Nesses nanofios, o tempo de vida dos elétrons desemparelhados é também aumentado pela desorção das moléculas de oxigênio da superfície da estrutura (Fig. 1.17c – baixo) [SOCl, 2007].

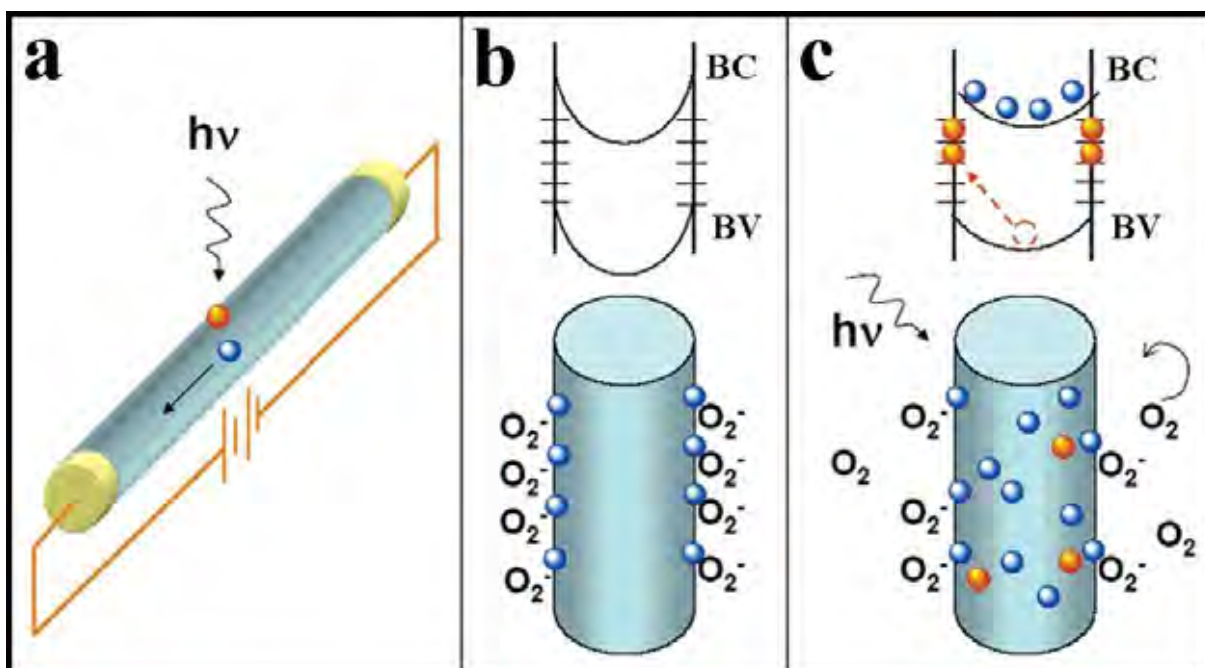


Figura 1.17: Configuração de dispositivo fotodetector baseado em um nanofio (a). Esquema das bandas e dos processos de superfície antes (b) e depois (c) a incidência de luz UV [SOCl, 2007].

A Figura 1.18 apresenta a resposta de dois dispositivos baseados em: filme fino (Fig. 1.18a) [LIU, 2009] e nanofios de ZnO (Fig.1.18b) [PARK, 2008], usando intensidades de energia de $25\text{mW}/\text{cm}^2$ e $16\mu\text{W}/\text{cm}^2$, respectivamente e aplicando uma tensão de 3V. Fica evidente que a resposta do fotodetector nanoestruturado apresenta maior sensibilidade à radiação UV quando comparado com o dispositivo a base de filme fino, tendo em conta que a intensidade da luz usada para o segundo

dispositivo é três ordens de grandeza menor. Mais ainda, enquanto o tempo de recuperação é de ~1500s para o filme fino, no caso dos fios esse valor cai para ~250s. Portanto, o uso de estruturas nanométricas promove mais processos de superfície (rápidos) do que de *bulk* (lentos) levando a um aumento nas características finais dos dispositivos.

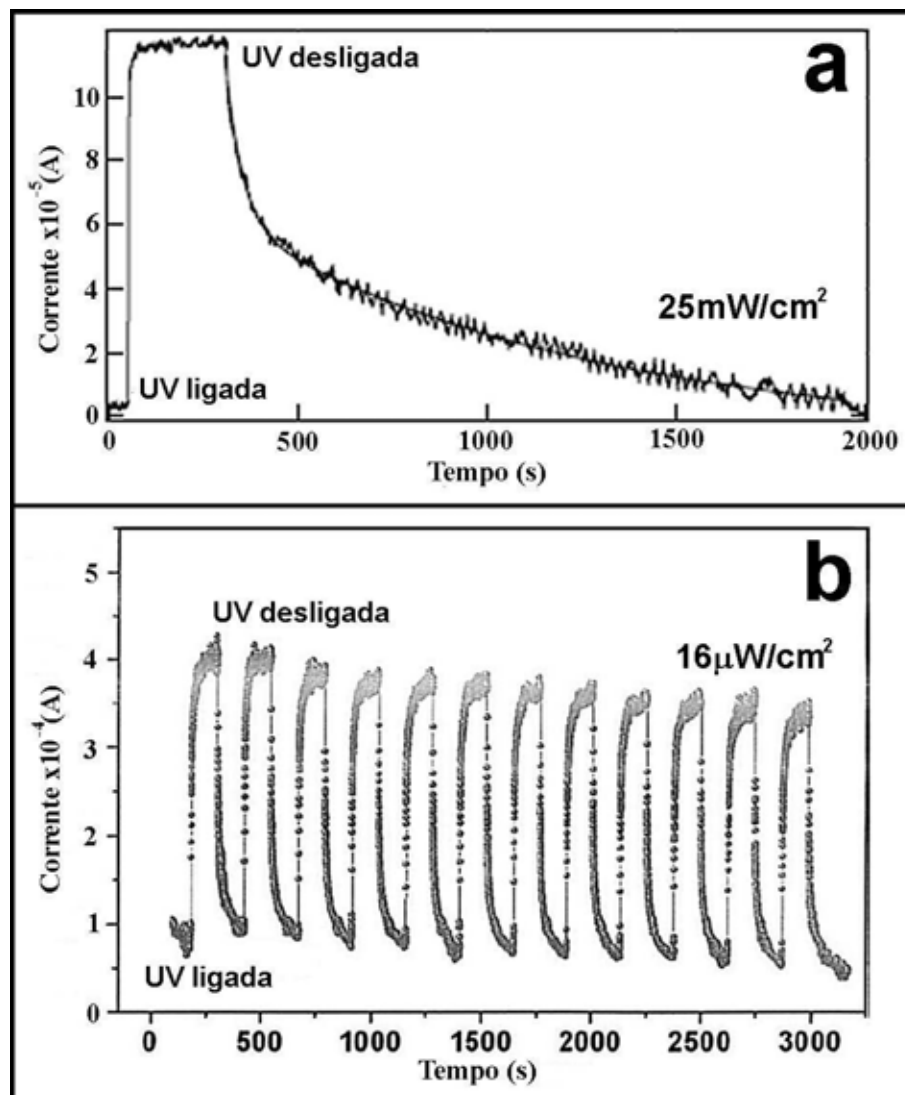


Figura 1.18: Corrente em função do tempo para dois dispositivos fotodetectores baseados em: a) filme fino [LIU, 2009] e b) nanofios de ZnO [PARK, 2008].

1.5. Objetivos

Este trabalho tem como principais objetivos a síntese de nanoestruturas de óxidos semicondutores e o desenvolvimento e teste de sensores de gases e de luz (fotodetectores de ultravioleta – UV) baseados nessas nanoestruturas. Os sistemas de óxidos estudados apresentam interesse tecnológico em diversas aplicações ópticas e eletrônicas: óxido de estanho (SnO_2), óxido de índio (In_2O_3), óxido de índio dopado com estanho (ITO) e óxido de zinco (ZnO). Duas rotas de síntese foram empregadas para obtenção dessas nanoestruturas: método de deposição física de vapor (evaporação térmica) e método químico via solução (síntese hidrotérmica).

Outro objetivo desta pesquisa foi o estudo dos parâmetros experimentais desses processos de fabricação de forma a determinar os seus efeitos sobre a composição, as dimensões, a morfologia e as propriedades elétricas e ópticas das nanoestruturas e dos filmes nanoestruturados. Para alcançar esse objetivo, foram projetados e construídos os equipamentos usados em ambos os métodos de síntese. A evaporação térmica foi efetuada usando um forno tubular especialmente desenhado para permitir o controle independente das temperaturas de evaporação e de deposição, da distância fonte-substrato, da atmosfera e da pressão. Para a síntese hidrotérmica, o vaso de reação utilizado permite a agitação da solução durante a deposição e o seu aquecimento por banho de óleo permite um bom controle de temperatura de trabalho e taxa de resfriamento.

O objetivo de construir e testar sensores de gases e de radiação UV foi atingido usando as condições de síntese otimizadas para obtenção de nanofios. Os sensores de gases foram avaliados quanto à sua sensibilidade, temperatura de trabalho, tempos de resposta e reprodutibilidade utilizando uma câmara de teste também

projetada e construída especialmente para esta pesquisa. A sensibilidade, os tempos de resposta, a seletividade e a reprodutibilidade dos fotodetectores de UV foram testados usando radiações de diferentes comprimentos de onda.

CAPÍTULO 2

EQUIPAMENTOS CONSTRUÍDOS PARA O DESENVOLVIMENTO DOS PROCESSOS DE FABRICAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS

2.1. Forno para síntese de nanoestruturas por evaporação térmica

A Figura 2.1 apresenta o sistema completo de síntese por evaporação térmica, projetado e construído especialmente para o desenvolvimento dessa parte da pesquisa. Todos os componentes foram comprados separadamente e o equipamento foi por mim montado. Isso garantiu uma alta flexibilidade do equipamento em relação à manipulação dos parâmetros experimentais.

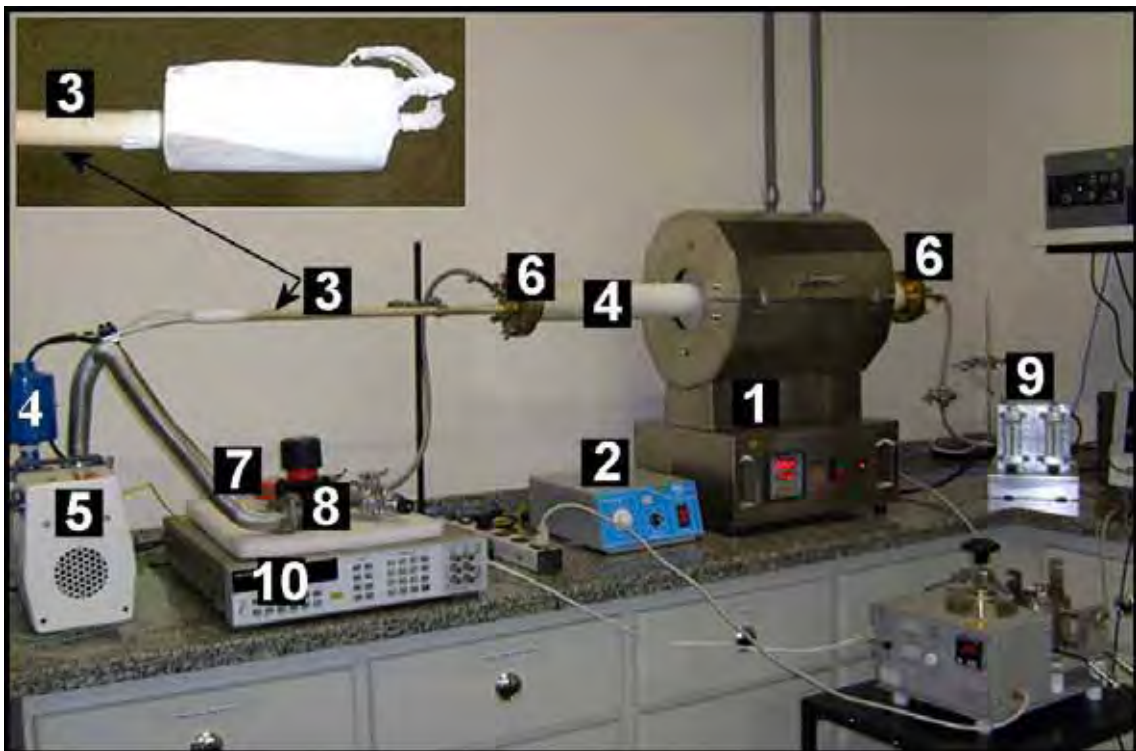


Figura 2.1: Sistema completo para a síntese de nanofios por evaporação térmica. O *Inset* mostra o sistema de aquecimento dos substratos.

O equipamento é composto por: forno de evaporação (1), controlador da temperatura dos substratos (2) ligado ao porta-amostra (3), tubo de trabalho de alumina (4), bomba de vácuo (5), flanges (6), sensor de pressão (7), componentes de vácuo (8), controles independentes de fluxo e mistura de gases (9), e multímetro para a medida da temperatura dos substratos (10).

A Figura 2.2 apresenta o esquema do tubo de trabalho que representa a peça principal do forno dedicado à síntese de nanoestruturas por evaporação térmica. O sistema está equipado com flanges e anéis de *Viton*® para garantir a vedação do sistema, tubos de ~2cm em diâmetro para entrada e saída de gás (soldados nas flanges), barco de alumina para o material a ser evaporado e porta-amostra.

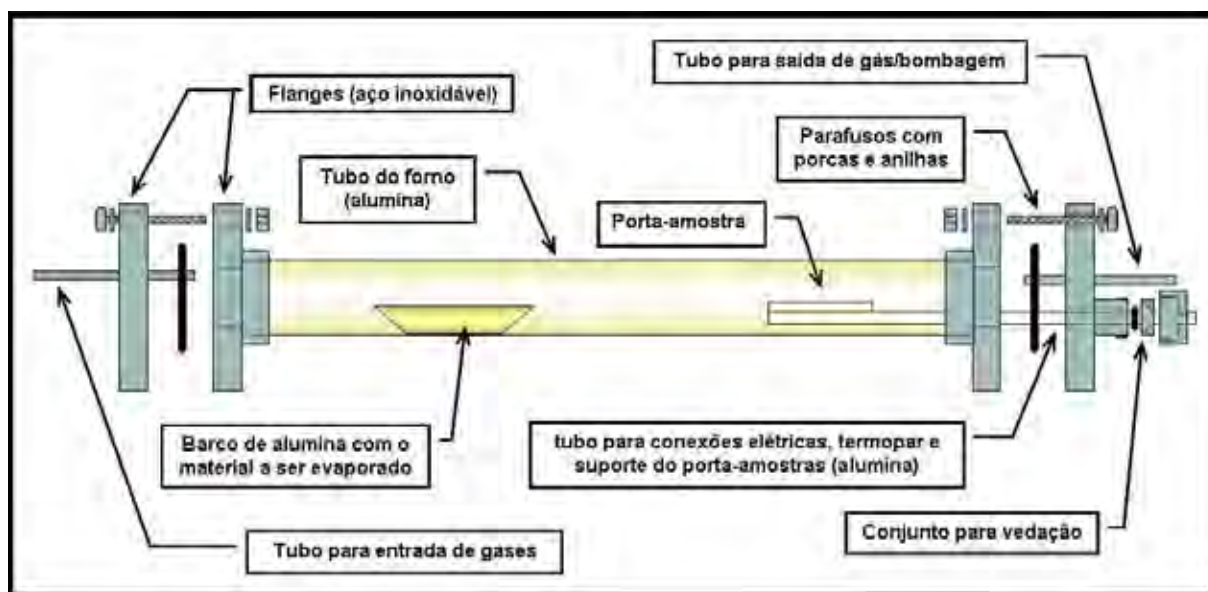


Figura 2.2: Esquema do tubo de trabalho (de alumina) usado para a síntese de nanofios por evaporação térmica.

O barquinho com a fonte sólida a ser evaporada (metais, óxidos ou misturas dos mesmos) é colocado na zona quente do forno. O porta-amostra, no qual foram posicionados os substratos, é colocado a diferentes distâncias da fonte, evitando a

influência do gradiente de temperatura do forno. Quando a distância entre a fonte e o substrato é pequena, a temperatura do substrato é compensada com o gradiente do forno. Os gases usados no processo de evaporação foram de dois tipos: gases de transporte de material (N_2) e gases reativos (O_2). Em algumas deposições, junto ao nitrogênio, foi misturada uma pequena quantidade de oxigênio para garantir a formação dos óxidos desejados.

Como mencionado na *Introdução*, poucos estudos relatam sobre um controle preciso da temperatura do substrato durante o processo de evaporação térmica. A influência desse parâmetro na síntese de nanoestruturas é fundamental e um controle adequado do mesmo leva a obtenção de estruturas com diferentes morfologias e propriedades melhoradas. Por isso, se fez necessária a projeção e construção de um porta-amostra que permitisse o controle da temperatura de deposição (do substrato) independentemente da temperatura de evaporação. Essa peça chave foi fabricada partindo de uma cerâmica isolante com a parte inferior arredondada, preenchendo dessa forma parte do tubo de alumina e levando ao aumento do fluxo de gás na superfície dos substratos colocados na sua parte superior plana (*Inset Fig. 2.1*). Um canal de ~1cm em profundidade foi aberto na cerâmica isolante para embutir a resistência (o aquecedor), sendo essa cerâmica fixada num tubo de alumina. Através dessa configuração, foi possível realizar as conexões da resistência e do termopar com bom isolamento elétrico. Depois desse processo, o porta-amostra foi revestido com um cimento próprio para uso em alta temperatura (patente norte-americana numero US2852401) que evita a oxidação e, conseqüentemente a degradação dos componentes elétricos, especialmente do aquecedor.

2.2. Reator para fabricação de nanoestruturas por síntese hidrotérmica

Nessa etapa foi projetada e construída uma câmara de pressão (reator) dedicada à obtenção de nanoestruturas por síntese hidrotérmica, com controle da temperatura e, conseqüentemente, da pressão de síntese. Com exceção do termopar e do banho de vaselina, todos os outros componentes foram comprados separadamente para a montagem de um equipamento com alta flexibilidade na manipulação dos parâmetros experimentais. Isso auxiliou na síntese de nanoestruturas com características estruturais (morfologia, dimensões, cristalinidade, etc.) desejadas.

A Figura 2.3 mostra o sistema completo composto por: frasco (1) e tampa de PTFE (*Teflon*®) (2), agitador magnético (3), substrato (4), capa de aço (5), tampa de aço com rosca (6), termopar (7) e banho de vaselina (8). O frasco e a sua tampa foram fabricados em PTFE devido ao seu caráter inerte e a sua resistência mecânica, que permite sínteses em temperaturas elevadas. O frasco se encaixa numa capa de aço com tampa de rosca para garantir a vedação e a conservação da pressão desejada dentro do frasco. Essas peças, em conjunto, formam o que vai ser aqui denominado de reator. Para a obtenção de filmes nanoestruturados *in-situ*, os substratos com camadas catalisadoras foram pendurados dentro da solução precursora com fita de PTFE, sendo mergulhados horizontalmente e com a camada catalisadora virada para baixo (Fig. 2.3a). A síntese foi feita introduzindo-se o reator em banho de Vaselina (parafina líquida), aquecida em chapa aquecedora para atingir a temperatura de síntese (Fig. 2.3b). Dentro desse banho foi introduzido um termômetro para o controle da temperatura de síntese. Em todas as deposições o frasco foi mantido por uma hora na temperatura de síntese para alcançar o equilíbrio entre o banho de vaselina e a solução. O uso de agitador magnético traz a vantagem

de fornecer a agitação contínua e, conseqüentemente a homogeneização da solução durante o processo hidrotérmico.

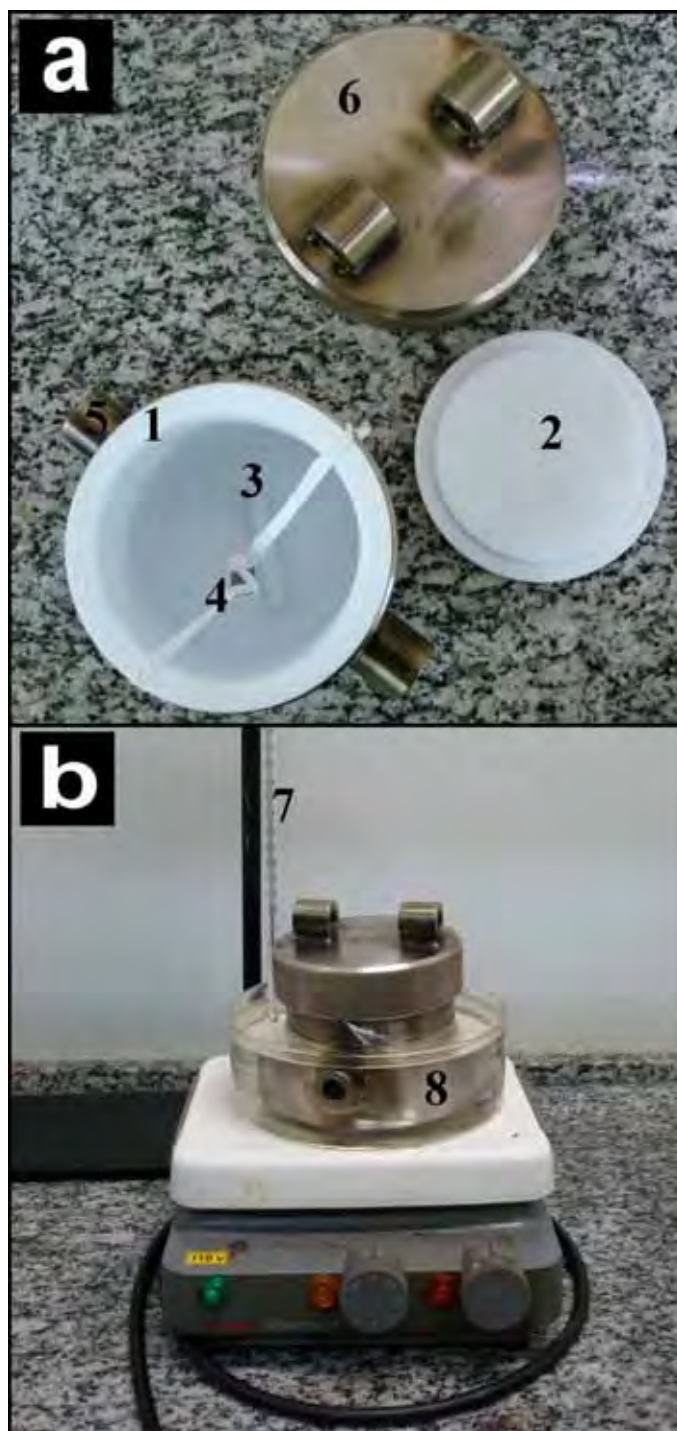


Figura 2.3: Frasco de síntese (a) e sistema completo (banho de vaselina, reator, chapa e termopar) usados na síntese hidrotérmica.

Para a determinação da pressão no sistema de síntese hidrotérmica foram feitos cálculos da pressão de vapor em função da temperatura seguindo a equação de Clausius-Clapyeron (1):

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H(T)}{T\Delta V} \quad (1)$$

Considerando a lei dos gases ideais: $V = \frac{RT}{P}$ e integrando em função da pressão, obtemos:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = \frac{\Delta_v H}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (2)$$

onde: p = pressão de vapor (Pa),

$\Delta_v H$ = calor latente (J/mol),

T = temperatura de síntese (K),

R = constante dos gases = 8,31 J/mol K.

Considerando os valores de pressão de vapor ($p_v = 101,3\text{kPa}$) e do calor latente ($\Delta_v H = 40.650\text{J/mol}$) para água na temperatura de $T = 100^\circ\text{C} = 373\text{K}$, pode ser determinada a pressão de vapor em uma certa temperatura (os valores de $p_v = 101,3\text{kPa}$ e $T = 100^\circ\text{C} = 373\text{K}$ sendo o p_1 e T_1 da equação).

Usando-se a equação 2, pode-se calcular qualquer p_v de uma solução aquosa diluída (diluída = com a quantidade de água maior do que do material a ser sintetizado) em função da T ou vice-versa. Também se pode estimar a T e a p_v para soluções mais concentradas. A Figura 2.4 mostra o gráfico da pressão de vapor (em psi) em função da temperatura de trabalho (em $^\circ\text{C}$) obtido através dos cálculos teóricos.

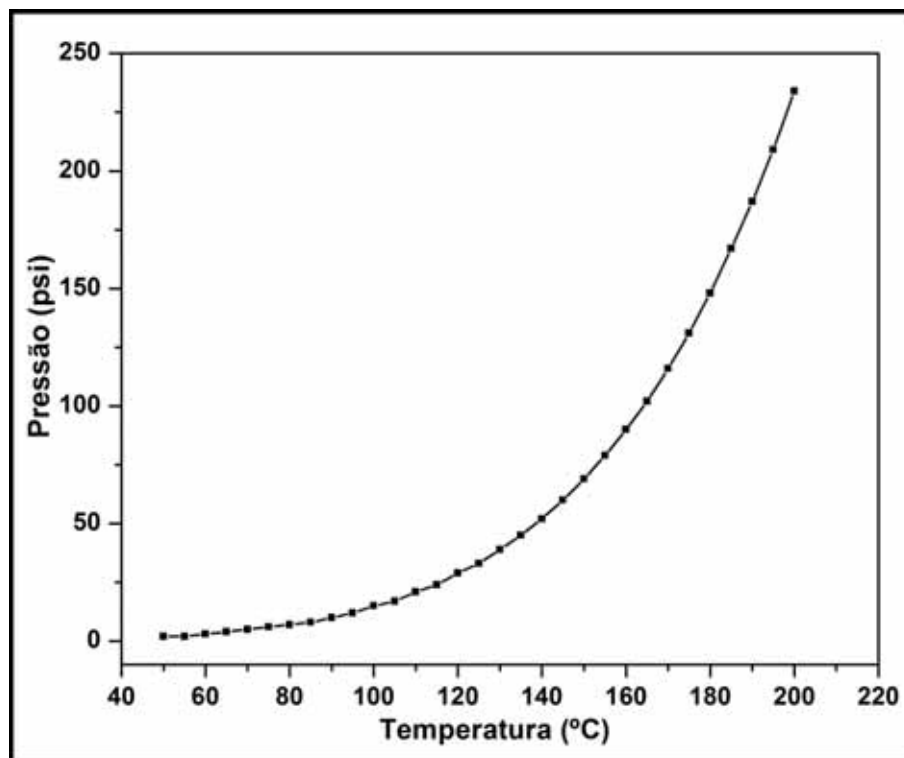


Figura 2.4: Pressão de vapor em função da temperatura de trabalho para o sistema de síntese hidrotérmica.

2.3. Câmara de testes para a avaliação elétrica dos sensores de gases

Para a caracterização elétrica dos sensores de gases nanoestruturados, foi especialmente projetada e construída uma câmara de teste (Fig. 2.5). Todos os componentes foram comprados separadamente, o equipamento sendo por mim montado. O sistema comprovou ser muito versátil e permitiu a obtenção de medidas de resistência elétrica do material a ser testado em função de diferentes parâmetros de ensaio, auxiliando em uma boa caracterização dos sensores de gases.

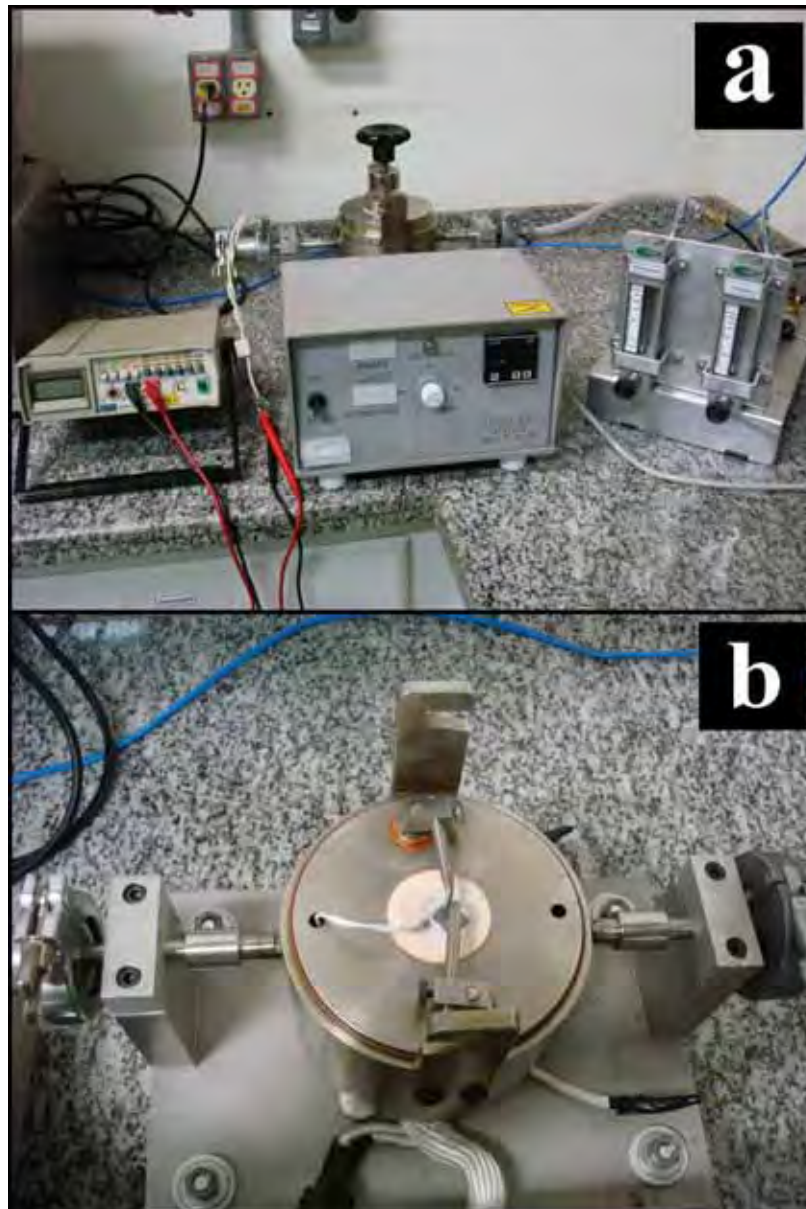


Figura 2.5: a) Sistema completo e b) interior da câmara de teste para o monitoramento e a avaliação elétrica dos sensores de gases nanoestruturados.

A câmara tem um volume de 165cm^3 , com o corpo principal cilíndrico é construído em aço inoxidável (Fig. 2.5a). A parte inferior do corpo é oca para receber o sistema de aquecimento (resistência) do substrato. Esse controle de temperatura de trabalho, e o uso de uma placa de alumina como suporte dos dispositivos (Fig. 2.5b) evitam qualquer interferência nas medidas sensoriais, garantindo a leitura da sua real resposta. Como garantia, o sistema possui dois termopares: um para o

controle da resistência do sistema de aquecimento (na parte cava da câmara) e outro dentro da câmara de teste para a leitura da temperatura de ensaio (Fig. 2.5b). Tampa de aço com anéis de *Viton*[®] (Fig. 2.5a) garante a vedação do sistema. Válvulas de introdução de gás, controladores de fluxo e composição de gases, sistema de bombagem com bomba rotativa para o controle da pressão de ensaio e sistema de cabos para o registro dos dados experimentais foram anexados ao equipamento para proporcionar uma caracterização elétrica apurada. A câmara e o controlador de temperatura foram incorporados numa base de alumínio com isolamento de PTFE entre as partes metálicas.

2.4. Sistema de iluminação para a avaliação elétrica dos fotodetectores de UV

Para a avaliação elétrica dos fotodetectores nanoestruturados, foi montado um sistema de iluminação com radiação UV (Fig. 2.6a). Os seus componentes principais são: capa metálica (em alumínio) que impede o espalhamento de luz (1), lâmpada de vapor de mercúrio (2), transformador (3), conectores elétricos (4) e os suportes da lâmpada (5). Interruptor e fios elétricos (Fig. 2.6a - seta) foram anexados a esse sistema para permitir o seu funcionamento e proporcionar uma boa caracterização dos fotodetectores de UV. Foi usada, como fonte de radiação UV, lâmpada de vapor de mercúrio (Hg) de baixa pressão devido ao espectro de emissão desse material (Fig. 2.6b). O mercúrio apresenta a emissão de primeira ordem em 254nm, com o segundo pico situado em 366nm. Portanto, a ficha técnica desse tipo de lâmpada indica um intervalo de radiação UV contido entre 254-366nm.

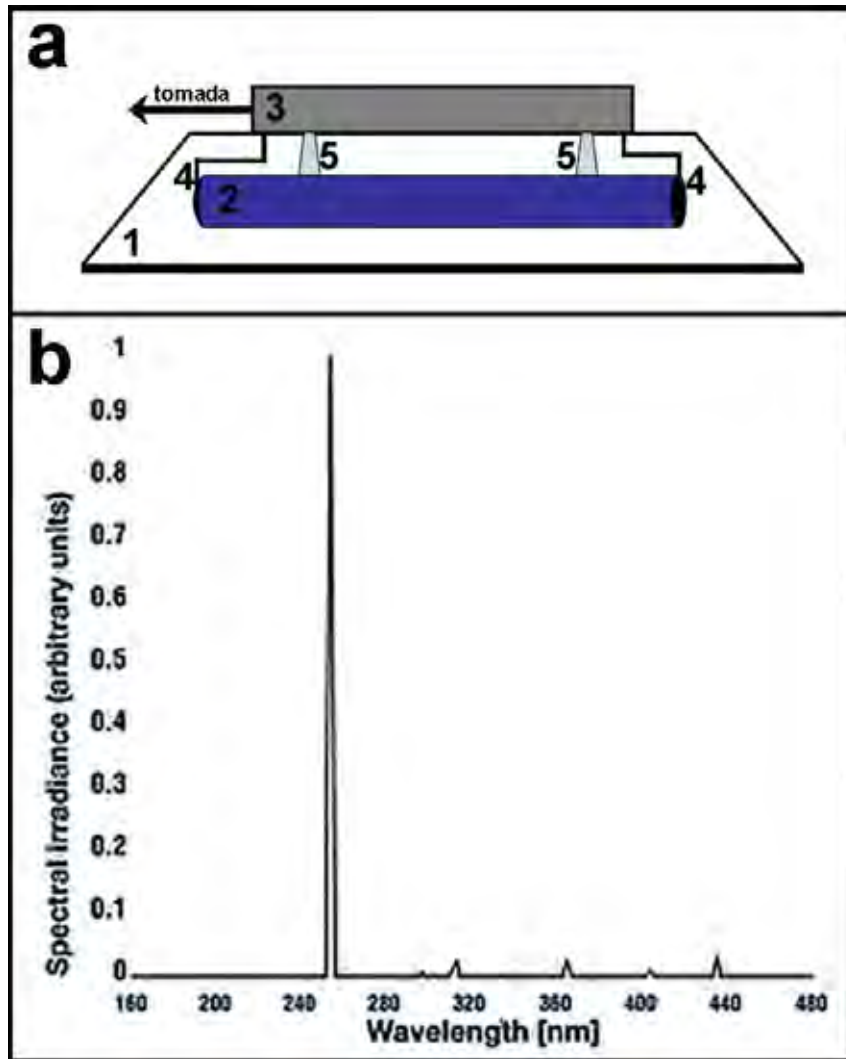


Figura 2.6: Esquema do sistema de iluminação usado para a avaliação elétrica dos sensores de UV (a) e espectro de emissão de lâmpada de vapor de Hg (b).

CAPÍTULO 3

FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS POR EVAPORAÇÃO TÉRMICA E CONSTRUÇÃO E TESTE DOS DISPOSITIVOS SENSORES DE GASES

3.1. Deposição de camadas catalisadoras por *sputtering*

Segundo literatura (Capítulo 1 – Item 1.3.4), o ouro é um dos metais de amplo uso em promover o crescimento anisotrópico devido as suas características físicas e químicas. Por ser um metal nobre, o ouro é praticamente inerte de ponto de vista químico e apresenta baixa temperatura de eutético nas ligas com outros materiais [LAW, 2004; WANG, 2008; RAO, 2003].

Nesse trabalho camadas finas de ouro foram depositadas por *DC sputtering* (Fig. 3.1) para servir de catalisador na obtenção de nanoestruturas por evaporação térmica. De forma sucinta, o processo de pulverização catódica (*sputtering*) consta da remoção física de material (átomos) de um alvo sólido por meio de íons de Ar acelerados em um campo elétrico. Os parâmetros de deposição usados nesse processo foram: potência de 50W, pressão de 4×10^{-2} Torr de argônio e temperatura ambiente. As espessuras das camadas metálicas, medidas *in-situ* usando um monitor de espessura com cristal de quartzo (Fig. 3.1b - 3), foram de 20nm, 70nm e 160nm. Os filmes assim obtidos foram denominados: Au1 (20nm), Au2 (70nm) e Au3 (160nm), respectivamente. Foram depositadas camadas de 160nm para a construção, *in-situ*, dos sensores de gases (Item 3.2).

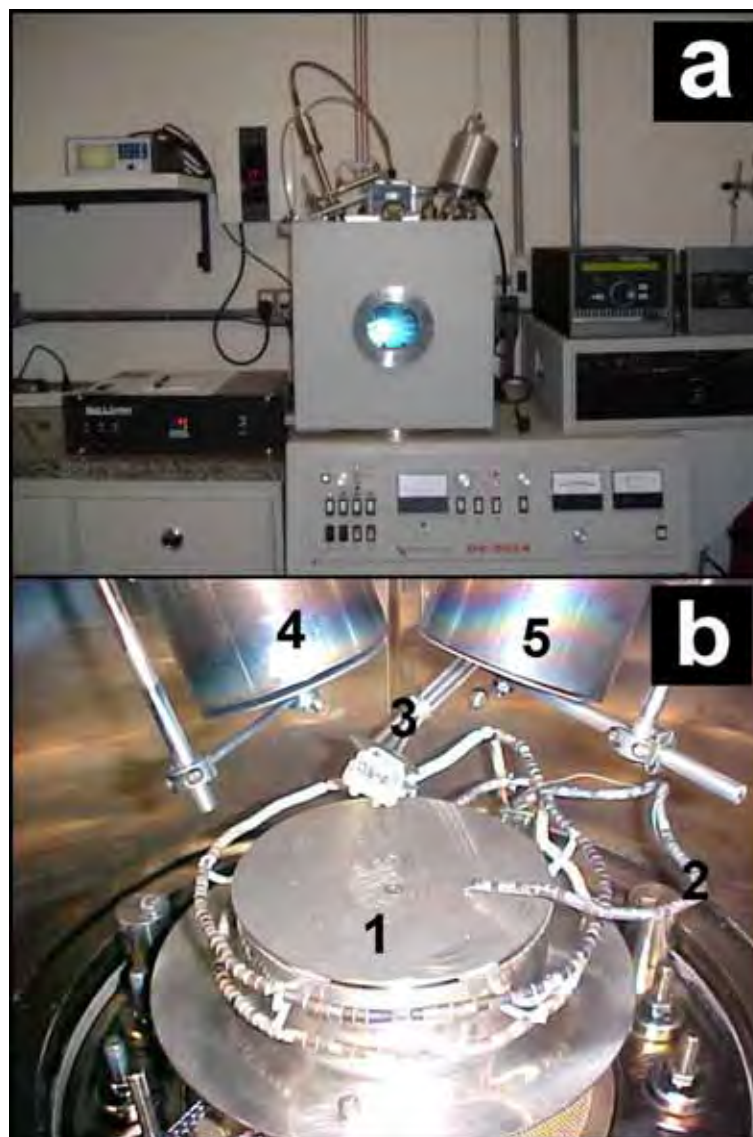


Figura 3.1: Sistema completo de *sputtering* (a) e sua câmara de vácuo (b), contendo os seguintes itens principais: aquecedor (1), termopar (2), monitor de espessura (3) e canhões RF (4) e DC (5).

A Figura 3.2 apresenta o *design* das máscaras de sombra usadas para a deposição dos filmes catalíticos de ouro. A primeira máscara é formada por orifícios circulares cônicos (MC – Fig. 3.2a) com diâmetros de $172\mu\text{m}$ (menor) e $317\mu\text{m}$ (maior), respectivamente. A distância entre os orifícios com maior abertura é de $56\mu\text{m}$. A segunda máscara, denominada unidimensional (MU – Fig. 3.2b), foi construída a partir de fibra de vidro com $200\mu\text{m}$ de diâmetro coladas em peças

retangulares de Si a uma distância de ~1mm. Esses itens foram empregados para uma melhor configuração dos dispositivos sensores de gases (Item 3.2.1).

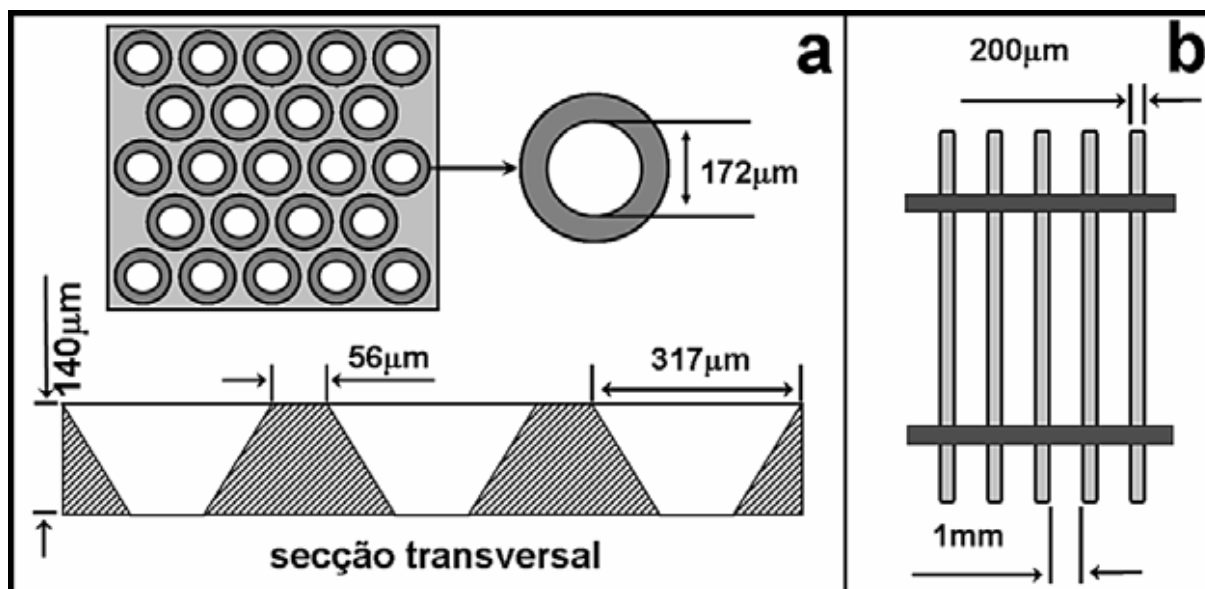


Figura 3.2: Esquemas das máscaras usadas para deposição de camadas catalisadoras de ouro: (a) com orifícios circulares cônicos (MC) e (b) unidimensional (MU).

A Figura 3.3 apresenta as imagens de MEV-EC (Fig. 3.3a) e Microscopia de Força Atômica (MFA) (Fig. 3.3b) de um filme Au₃. As ilhas circulares e uniformes de ouro são situadas a uma distância de ~20 μm, sendo mais espessas no meio (160 nm) e finas nas bordas (~20 nm) (Fig. 3.3a). Isso é devido a pressão de deposição relativamente alta usada durante o processo de *sputtering* que providencia maior e melhor cobertura de degraus. A imagem de MFA (Fig. 3.3b) mostra que o filme catalisador é poroso, homogêneo e formado por grãos de aproximadamente 20 nm em diâmetro.

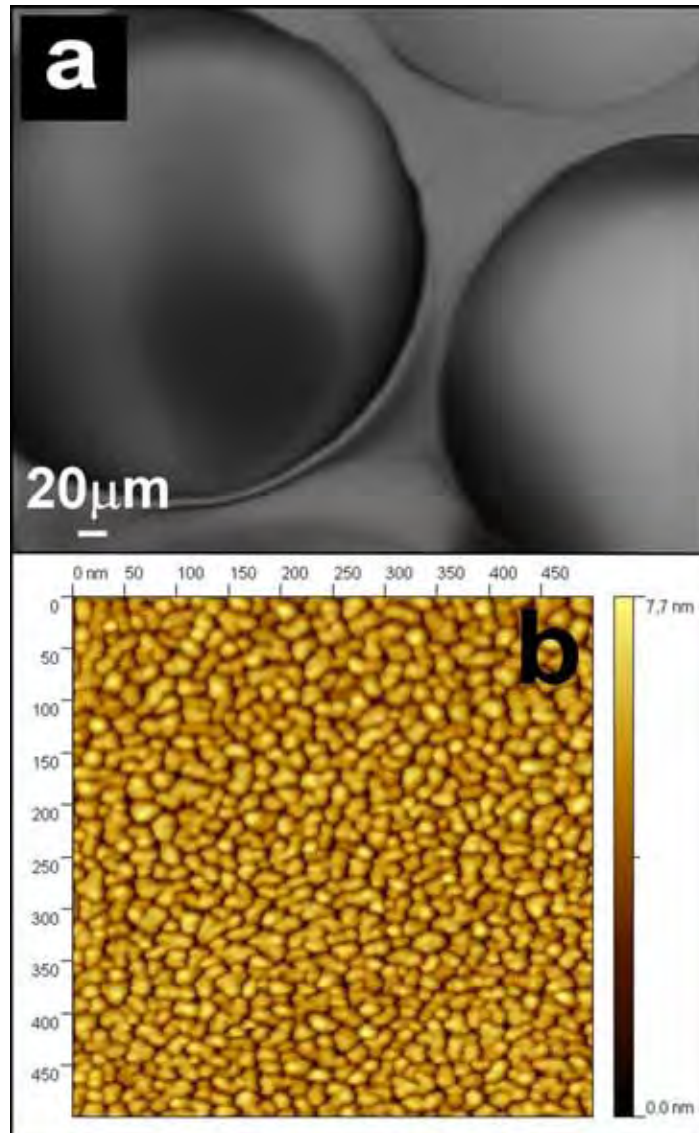


Figura 3.3: Imagens de MEV-EC (a) e de MFA (b) da superfície de um filme catalisador Au₃ depositado por *sputtering*.

Usando-se o forno de evaporação (Capítulo 2 – Item 2.1) que permite um controle da temperatura do substrato (deposição) independente da temperatura de evaporação e os substratos com as camadas catalisadoras tendo a configuração acima apresentada foram sintetizados nanoestruturas de In₂O₃, SnO₂ e ITO como apresentado nos itens seguintes.

3.2. Síntese de nanofios de In_2O_3

3.2.1. Procedimento experimental

Os filmes nanoestruturados de óxido de índio foram obtidos a partir de uma mistura do óxido com material redutor (grafite). Essa mistura, usada como fonte de evaporação, foi colocada em um barquinho de alumina posteriormente posicionado no centro do tubo de trabalho. Os substratos usados foram de silício oxidado ou de quartzo amorfo recoberto com óxido de estanho dopado com flúor (*fluoride doped tin oxide* – FTO). Os mesmos, recobertos com as camadas catalisadoras, foram colocados no porta-amostra (*Inset* Fig. 2.1 – Capítulo 2, Item 2.1), sendo esse introduzido no forno a diferentes distâncias da fonte de evaporação. O equipamento foi fechado e levado a uma pressão de base de 2×10^{-2} Torr. Todos os filmes foram depositados no sentido do fluxo de gás. O conjunto completo dos parâmetros de deposição é apresentado na Tabela 1. Os filmes assim obtidos foram caracterizados por DRX (Rigaku Rint 2000), MEV-EC (Zeiss Supra 35) e MET (Phillips CM200).

Tabela 1: Parâmetros de deposição dos filmes nanoestruturados de In_2O_3 obtidos por evaporação térmica.

Nome amostra	Massa óxido (g)	Grafite (g)	Substratos	d_{f-s} (cm)	T substrato (°C)	T evaporação (°C)	Pressão (Torr)	Fluxo N_2 (sccm)	Fluxo O_2 (sccm)	Tempo de evaporação (min.)	Taxa de aquecimento (°C/min.)
IOE1	0,2	0,4	Si/Au1; Si/SiO ₂ /Au1	13,5	600	1000	7,5	180	10	120	15
IOE2	0,5	0,5	Si/Au1; Si/SiO ₂ /Au1	10	900	1050	2	180	20	30	15
IOE3	0,2	0,1	Si/SiO ₂ /Au1	8	600	1000	10	100	-	20	20
IOE4	0,2	0,1	Si/SiO ₂ /Au1	8	700	1000	10	100	-	60	20
IOE5	0,2	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	8	625	900	10	90	10	60	20
IOE6	0,2	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	8	650	950	10	100	-	60	20
IOE7	0,2	0,1	SiO ₂ /FTO/Au2	8	700	1000	10	100	10	60	20
IOE8	0,2	0,1	SiO ₂ /FTO/Au2	8	750	1000	10	100	10	60	20
IOE9	0,2	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	8	700	900	10	100	-	180	20

A maior dificuldade na construção dos dispositivos sensores de gás foi a realização dos contatos elétricos nas nanoestruturas. Por isso, na sua fabricação, foram usadas as camadas catalisadoras Au₃ durante a evaporação térmica. No caso da MC (Fig. 3.2a), as camadas foram depositadas com a sua maior abertura para baixo, obtendo-se filmes espessos no meio (160nm) e mais finos nas bordas dos orifícios (~20nm) (Fig. 3.3a). Com essa configuração, as nanoestruturas têm um crescimento mais acentuado nas partes mais finas dos filmes (maior saturação do ouro) quando comparado com o crescimento no meio dos mesmos (Fig. 3.4 e Fig. 3.5).

A Figura 3.4 apresenta as imagens de MEV-EC do padrão de abertura da máscara com orifícios circulares (Fig. 3.4a) e da configuração de um dos sensores de gases construído (Fig. 3.4b). A parte mais clara da Figura 3.4b representa os nanofios crescidos nas bordas das ilhas de ouro (Fig. 3.4b - partes redondas escuras). Essa estratégia de crescimento se mostrou adequada para obter as medidas sensoriais, uma vez que o contato elétrico foi realizado diretamente no filme catalisador, garantindo assim a ligação entre os nanofios a serem testados e os eletrodos.

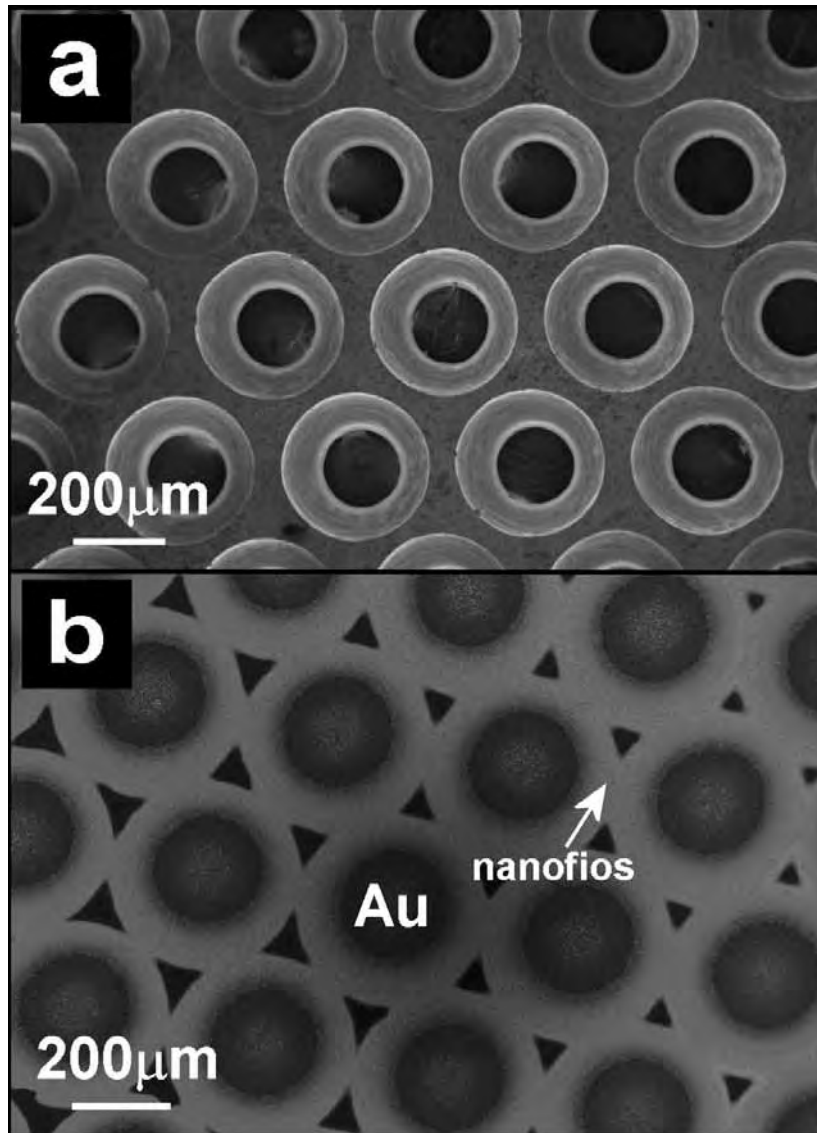


Figura 3.4: Imagens de MEV-EC de baixa resolução da máscara de orifícios circulares (a) e de um dispositivo sensor de gases (b).

Os sensores de gases foram testados a pressão atmosférica, em 100sccmN₂ e 100sccm O₂, usando a câmara apresentada na Figura 2.5 (Capítulo 2, Item 2.3). Os dispositivos foram submetidos a vários ciclos em gás oxidante (O₂) e inerte (N₂) usando diferentes temperaturas de trabalho. Para chegar às temperaturas de teste desejadas foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As mudanças na resistência elétrica em função da temperatura de trabalho, e dos tempos de resposta e a sensibilidade dos sensores foi registrada usando os equipamentos Solartron

SI1287A ou Keithley 6430 SourceMeter, aplicando uma diferença de potencial de 0,5V (Fig. 3.5).

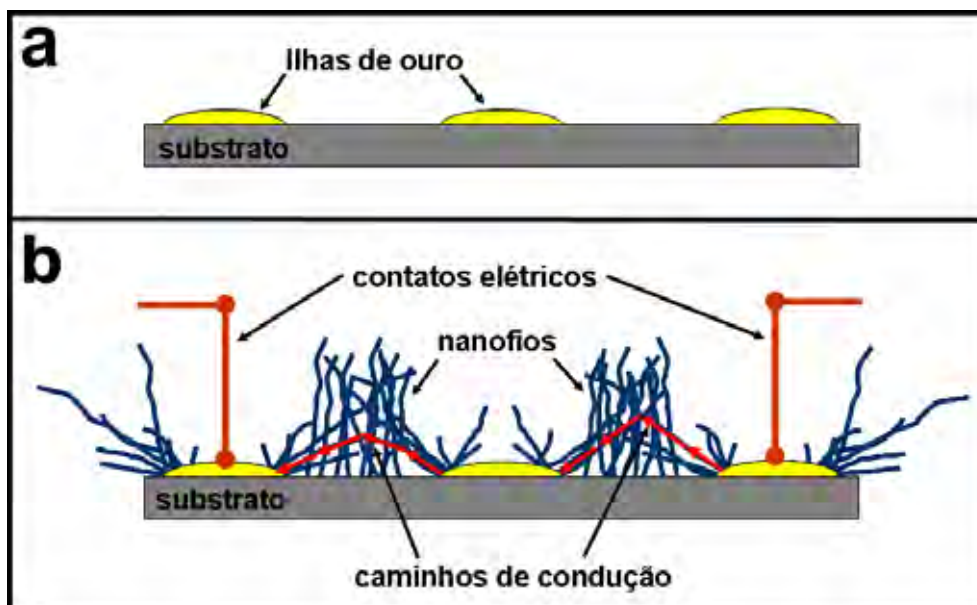


Figura 3.5: Esquemas, em seção transversal: a) do substrato com as camadas catalisadoras (ilhas de ouro) depositadas com a máscara MC e b) da configuração utilizada para o teste, por meio de medidas elétricas, dos sensores de gases nanoestruturados.

3.2.2. Resultados e discussão

3.2.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

A Figura 3.6 apresenta imagens de MEV-EC da superfície da amostra IOE1. A baixa temperatura do substrato e a grande distância fonte-substrato desfavoreceram o crescimento dos nanofios. O filme é formado por ilhas de ouro fundido (Fig. 3.6a – partes escuras) com uma fina camada de nanopirâmides ligando-as (Fig. 3.6b). A morfologia apresentada por essa amostra indica um baixo fluxo de material na superfície dos substratos. Esses resultados estão em conformidade com os descritos na literatura, onde o uso de metal como fonte de evaporação, sem adição de oxigênio, leva à formação de nanoestruturas bidimensionais [HAO, 2005; JIA, 2003]. No caso dessa amostra, o alto teor de metal vem da razão óxido/carbono usada e da baixa concentração de oxigênio existente no gás de transporte, favorecendo uma maior redução do óxido. Portanto, o material evaporado formado praticamente de metal leva à formação de nanopirâmides. Hao *et al.* [HAO, 2005] relatam como responsável alguns parâmetros envolvidos na formação dessas estruturas como: pressão de vapor, razão de supersaturação e energia de superfície. A alta pressão de vapor do In, na temperatura usada (950°C – 1300°C), bem como a alta taxa de supersaturação faz com que a diferença de energia na superfície das faces {110}, {100} e {111} seja pequena. Portanto, as taxas de crescimento do cristal perpendiculares a essas direções são parecidas, levando à formação de estruturas bidimensionais (octaedros ou pirâmides).

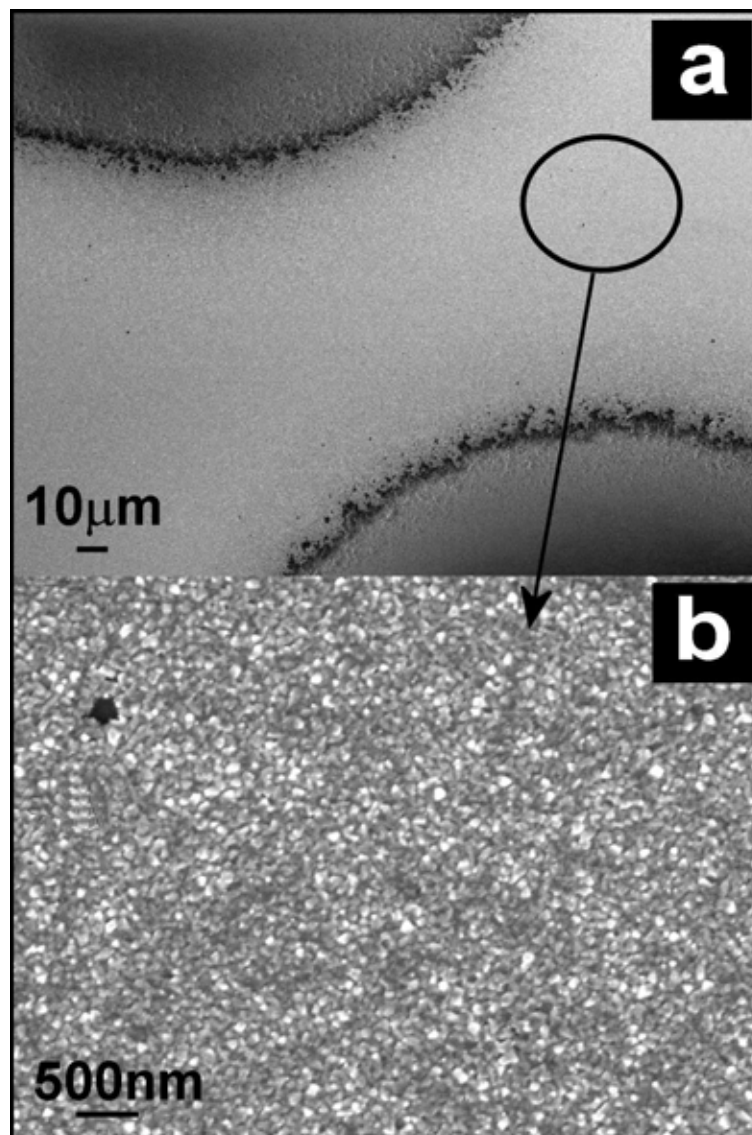


Figura 3.6: Imagem de MEV-EC de baixa (a) e alta resolução (b) da superfície da amostra obtida a uma temperatura de deposição de 600°C, uma distância fonte-substrato de 13,5cm e uma pressão de 7,5Torr por um tempo de deposição de 2 horas – IOE1.

Aumentando a temperatura do substrato e de evaporação e diminuindo a distância fonte-substrato, obteve-se nanofios de aproximadamente 100nm em diâmetro (Fig. 3.7a) e comprimento médio de 2μm com uma baixa taxa de cobertura do substrato.

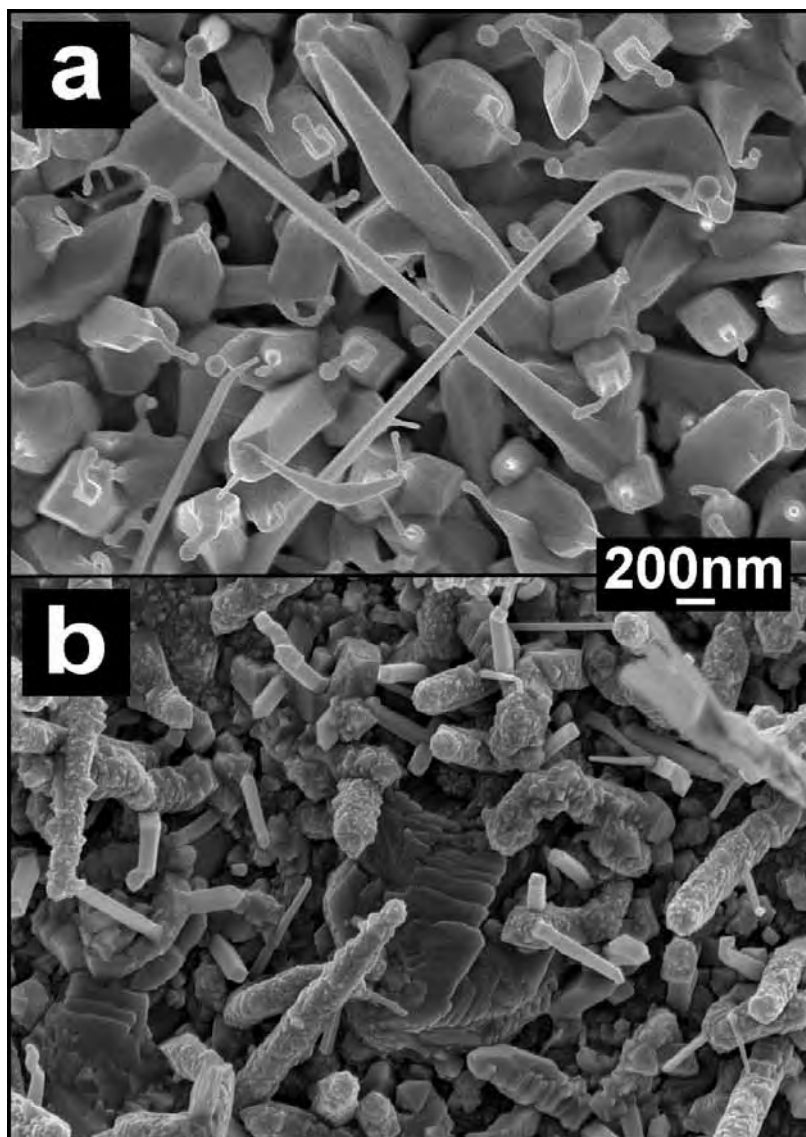


Figura 3.7: Imagens de MEV-EC da superfície das amostras obtidas nas seguintes condições: a) temperatura de deposição de 900°C, distância fonte-substrato de 10cm e pressão de 2Torr por um tempo de deposição de 30 minutos – IOE2 e b) temperatura de deposição de 600°C, distância fonte-substrato de 8cm e pressão de 10Torr por um tempo de deposição de 20 minutos, sem oxigênio no gás de transporte – IOE3.

A formação de uma base grossa, da qual surgem os nanofios, é devida tanto à razão óxido/carbono de 1:1 bem como à baixa pressão de deposição (2Torr) usada durante o processo de evaporação. Esses dois parâmetros, junto ao aumento da concentração de O_2 na atmosfera de deposição, contribuíram à formação inicial de

um grande número de núcleos piramidais (morfologia já observada na amostra IOE1), dos quais, posteriormente, crescem as nanoestruturas. A dupla morfologia apresentada pelos nanofios pode ser explicada pelo alto teor de metal contido na fase inicial de vapor (pirâmides). À medida que a concentração de metal vai diminuindo com oxidações sucessivas do material compondo a fonte de evaporação ocorre a nucleação dos fios na ponta das pirâmides, os mesmos apresentando bolinhas catalisadoras nas pontas. Portanto, nesse caso, o mecanismo VLS (Capítulo 1, Item 1.3.4) é indicado como responsável pelo crescimento anisotrópico. Pode-se sugerir que a dupla morfologia das estruturas é uma mistura de crescimento da raiz (*root growth*) com crescimento flutuante (*float growth*), como denominado por K.W. Kolasinski [KOLASINSKI, 2006].

Mudando as condições de síntese (razão óxido:material redutor de 2:1, distância fonte-substrato de 8 cm, fluxo menor e pressão de deposição maior), obteve-se a formação de uma matriz de nanoestruturas composta por fios de tamanho não uniforme com superfície lisa e/ou rugosa e uma camada contínua de micro e nanopirâmides (Fig. 3.7b). Esse crescimento é devido à falta de oxigênio durante a deposição, isto levando à alta redução da fonte e à formação de poucos sítios de nucleação. Dessa maneira, o material chega e nucleia na superfície dos nanofios já existentes. A morfologia dessa amostra (Fig. 3.7b) indica como mecanismo de crescimento o denominado de Vapor-Sólido (VS) (Capítulo 1, Item 1.3.4). Sob condições de alta temperatura, o material é evaporado e condensa no substrato posicionado na região de menor temperatura. Após a condensação, o material depositado pode servir também como catalisador (crescimento auto-catalítico), favorecendo o crescimento direcionado para minimizar a energia de superfície.

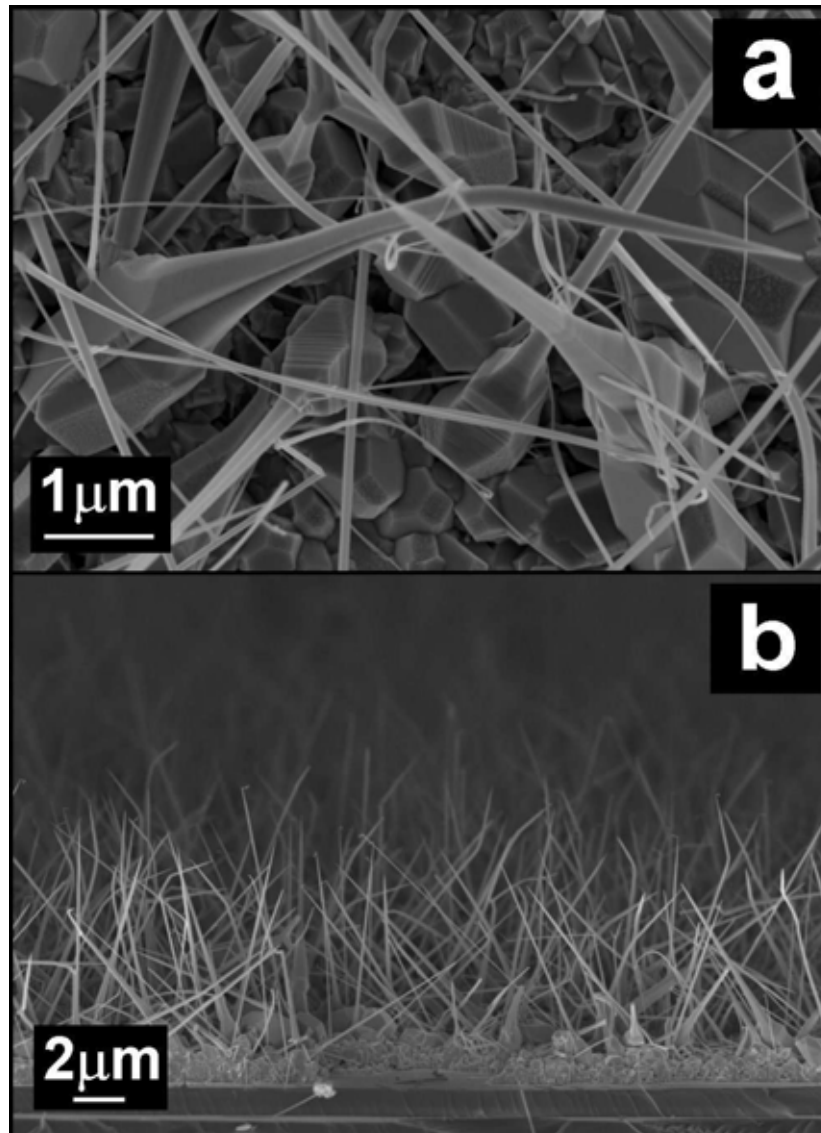


Figura 3.8: Imagem de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra nanoestruturada obtida a uma temperatura de deposição de 700°C, uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr por uma hora de deposição, sem oxigênio no gás de transporte – IOE4.

Usando uma temperatura de substrato de 700°C e um tempo de síntese de 60 minutos, foram obtidos fios com base grossa e pontas muito finas (Fig. 3.8a). O comprimento médio é de 7μm (Fig. 3.8b), atingindo uma espessura menor que 100nm nas pontas. A imagem da secção transversal (Fig. 3.8b) indica a formação inicial de uma camada contínua de 1μm a partir da qual surge o crescimento

unidimensional. Tanto a morfologia dos fios quanto a camada contínua, ligando os mesmos, indicam o mecanismo de crescimento como sendo o VS. Resultados similares foram reportados por A. Vomiero *et al.* [VOMIERO, 2007] para crescimento de nanofios de In_2O_3 sobre substratos com ou sem catalisador.

A Figura 3.9 ilustra imagem de MET de um cristal de óxido de índio da amostra IOE4 (Fig. 3.9a) e o padrão de difração de elétrons (SAED) sobre o mesmo (Fig. 3.9b). Pode-se observar que a estrutura é altamente cristalina, apresentando uma secção transversal quadrada (Fig. 3.9a). Isso se encontra em conformidade com a estrutura cristalina cúbica (*bixbyte*) do In_2O_3 , indicando a obtenção de estrutura com a composição desejada. A distância interplanar calculada a partir dos padrões de difração de elétrons (Fig. 3.9b) é consistente com o padrão de difração para o óxido de índio cúbico com parâmetro de rede de $a=10.11\text{\AA}$. O cristal é orientado na direção (100), essa direção sendo típica para o crescimento anisotrópico desse óxido [VOMIERO, 2007; LI, 2003]. Durante os ensaios de MET, foram realizados também ensaios qualitativos (não registrados) de EDS, com a finalidade de detectar fases secundárias ou carbono (material redutor). Os resultados indicaram o índio e o oxigênio como únicos materiais na composição dos fios, em conformidade com os anteriores.

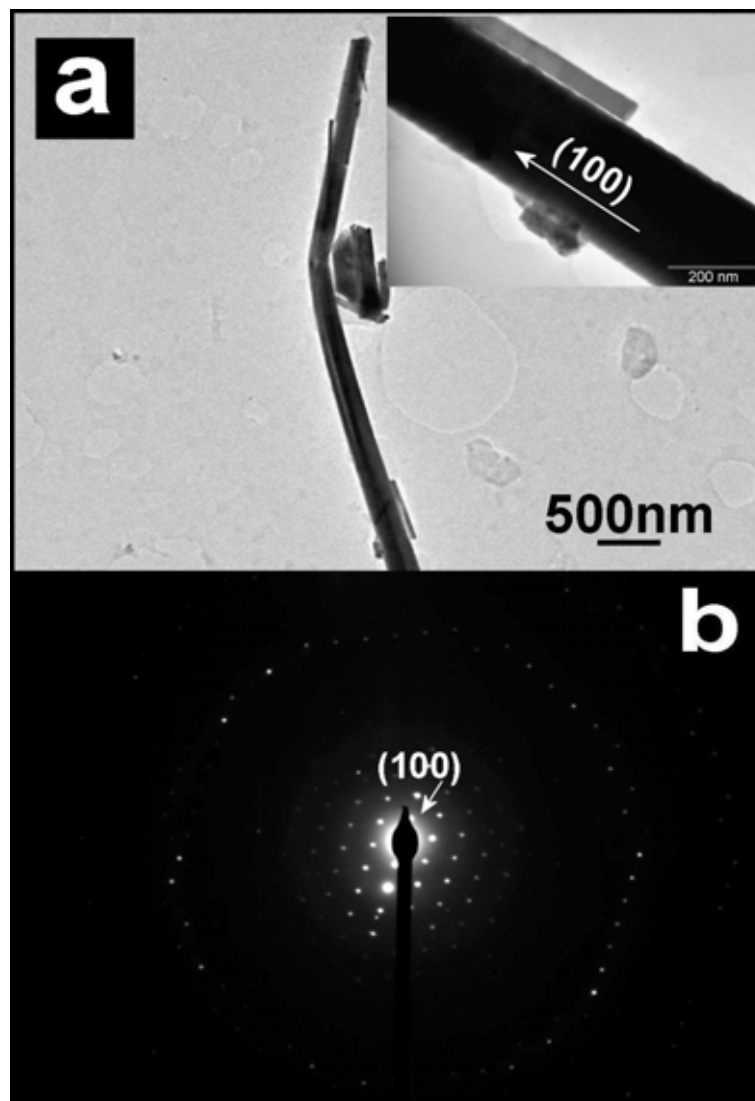


Figura 3.9: Imagem de MET de um cristal de óxido de índio da amostra IOE4 (a) e o padrão de difração de elétrons (SAED) sobre o mesmo (b). O *Inset* mostra uma imagem de MET-AR do mesmo cristal, indicando a direção de crescimento como a (100). Essa amostra foi depositada a uma temperatura de 700°C, uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr por uma hora, sem oxigênio no gás de transporte.

Diminuindo a temperatura de evaporação para 900°C e voltando a introduzir oxigênio durante a deposição, foram obtidos fios com diâmetro uniforme ao longo do comprimento e uma alta densidade de recobrimento do substrato como apresentado na Figura 3.10.

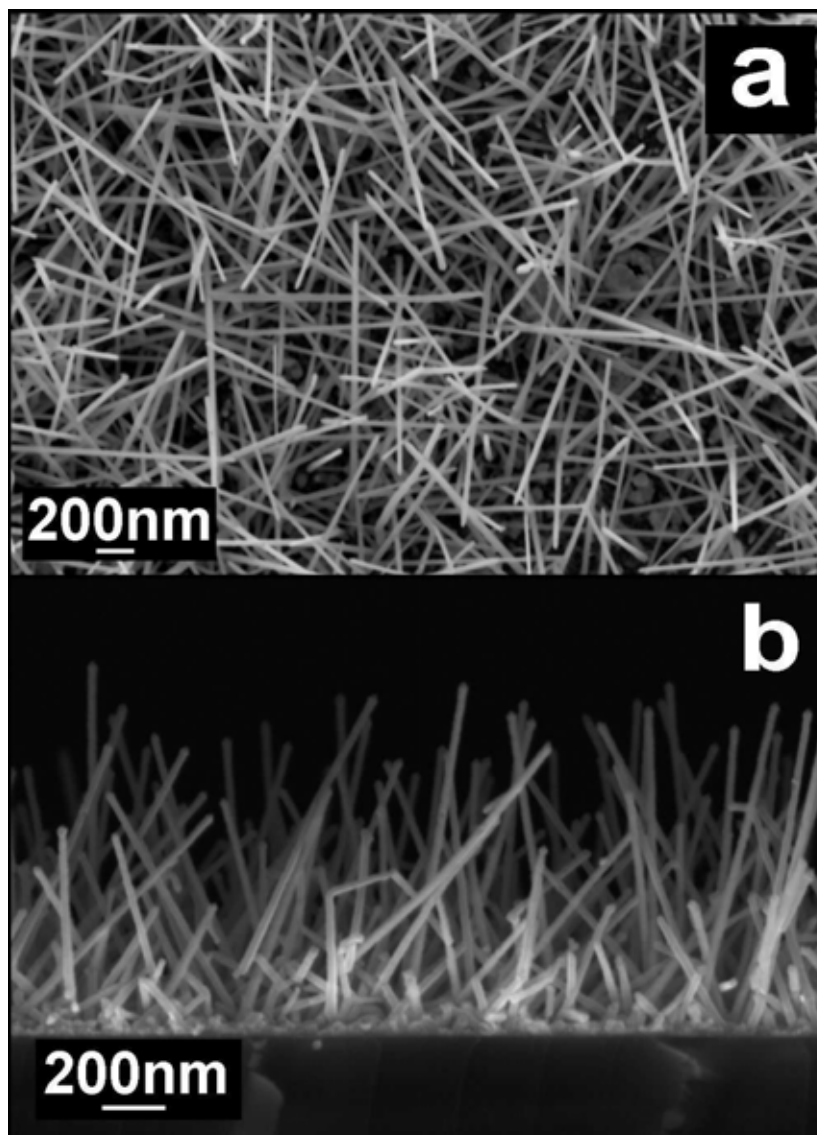


Figura 3.10: Imagem de MEV-EC da superfície (a) e da seção transversal (b) para a amostra depositada a uma temperatura de 625°C por uma hora, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr, com 10% de oxigênio na composição do gás de transporte – IOE5.

As nanoestruturas apresentam uma razão comprimento/diâmetro de 53:1 (19nm em diâmetro (Fig. 3.10a) e 1µm em comprimento (Fig. 3.10b)). Nessas condições de síntese ocorre uma nucleação uniforme, com os nanofios crescendo pelo VLS *single prong* (Fig. 1.13d – Capítulo 1, Item 1.3.4). Crescimento de nanofios de In_2O_3 com

morfologia, tamanho e cobertura de substrato similares, usando ouro como catalisador, foi reportado na literatura [LI, 2003].

O uso de valores intermediários de temperatura de síntese e de evaporação (Fig. 3.11) levou à obtenção de fios parecidos com os fios obtidos para a amostra IO4.

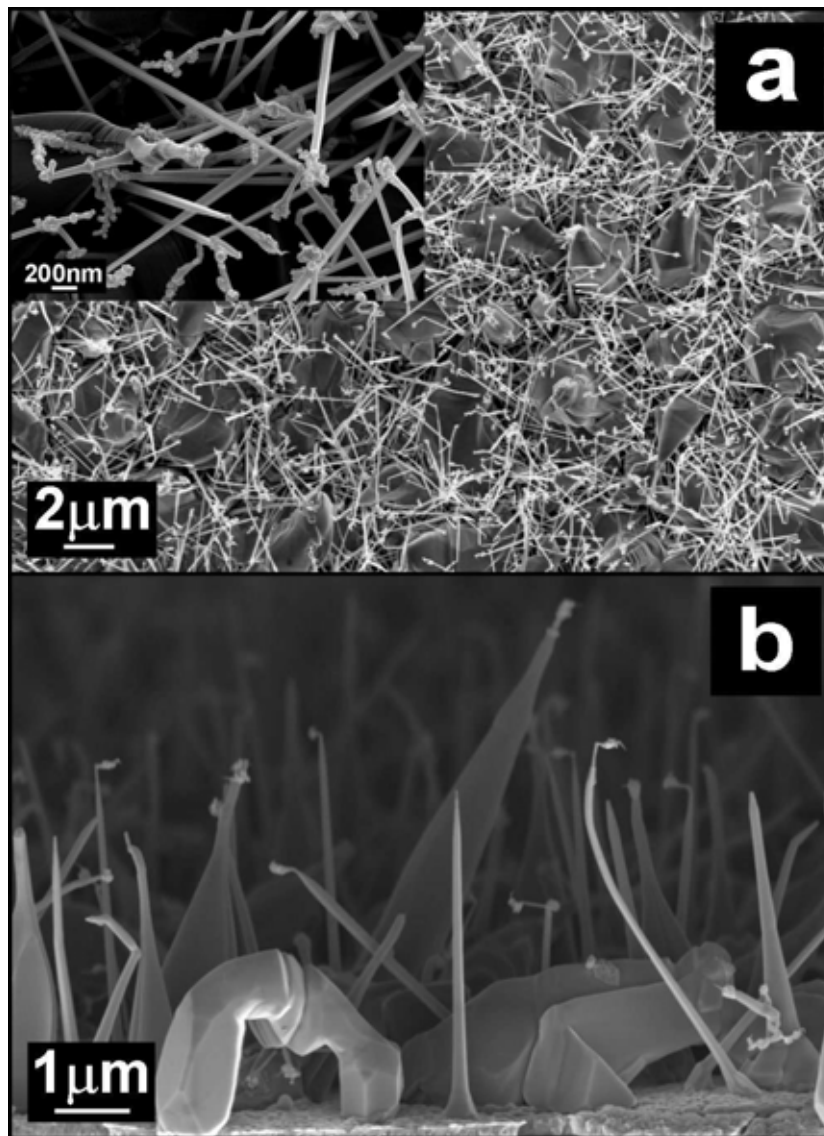


Figura 3.11: a) Imagem MEV-EC da superfície do filme nanoestruturado depositado a uma temperatura de 650°C por uma hora, sem oxigênio no gás de transporte – IOE6. O *Inset* mostra a secção transversal quadrada dos fios, característica do In_2O_3 . b) Imagem de MEV-EC do corte transversal da mesma amostra.

As estruturas apresentam secção transversal quadrada (Fig. 3.11a), indicando a formação do óxido desejado, com comprimento contido entre 1 e 8 μ m (Fig. 3.11b). A formação de cristais grandes (> de 1 μ m de largura) na parte inferior dos fios pode ser devido à falta de oxigênio, levando a uma alta e rápida nucleação na fase inicial do processo. À medida que o material redutor é consumido, a composição do material em fase de vapor fica mais rica em O₂, levando ao crescimento dos fios finos. A existência de fios com ou sem bolinhas nas suas pontas indicam uma mistura de mecanismo de crescimento (VLS e VS).

As imagens de microscopia eletrônica, com maior ampliação, foram usadas para determinar a distribuição em largura dos nanofios que compõem as amostras acima apresentadas. Para cada amostra foram medidas 50 estruturas para estimar os intervalos de valores em quais essas se enquadram. A Figura 3.12 apresenta os gráficos dessa distribuição para as amostras IOE4 (Fig. 3.12a), IOE5 (Fig. 3.12b) e IOE6 (Fig. 3.12c). Esses resultados confirmam os ensaios do MEV-EC que apontam uma maior uniformidade dos fios que compõem o filme IOE5. As suas estruturas apresentam uma distribuição estreita, indicando uma largura média de cristal de 19nm (Fig. 3.12b). As amostras IOE4 e IOE6 proporcionam distribuições mais amplas, com uma largura média de fios de 312nm e 54nm, respectivamente.

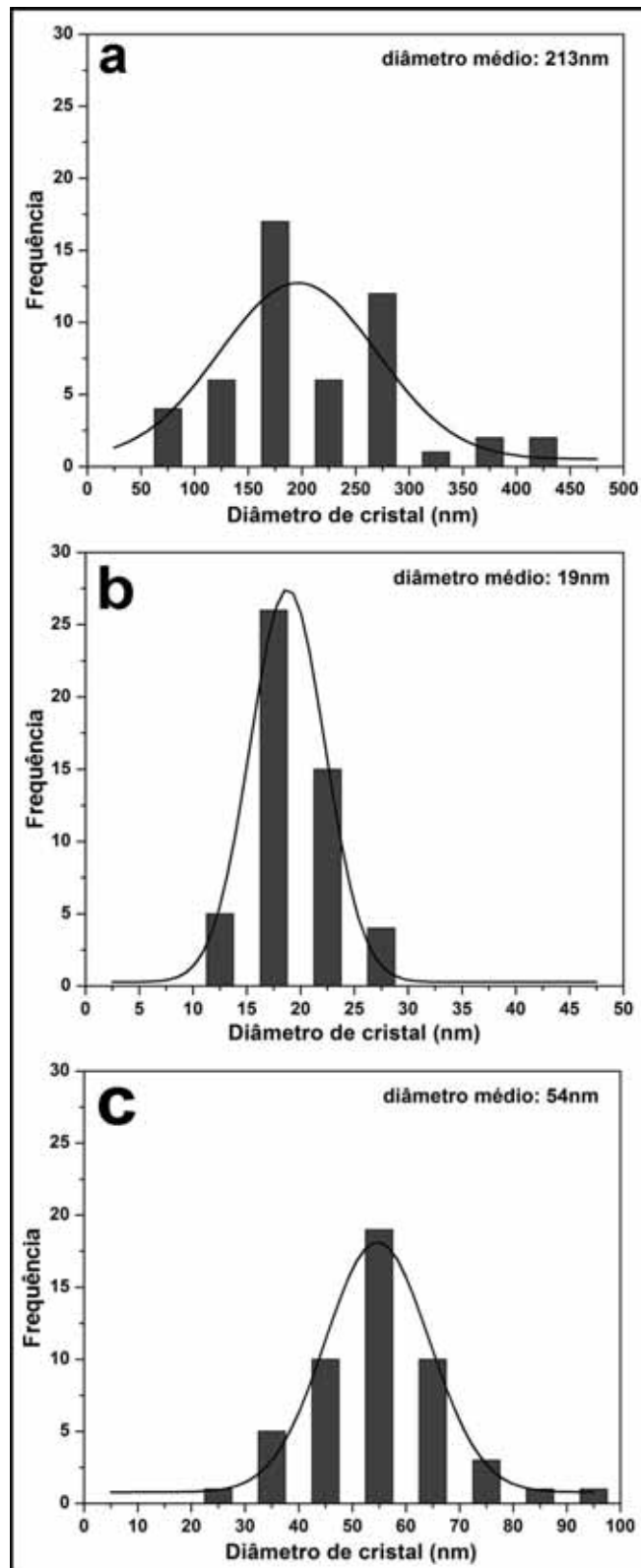


Figura 3.12: Distribuição em diâmetro dos nanofios que compõem as amostras obtidas nas temperaturas de 700°C – IOE4 (a), 625°C – IOE5 (b) e 650°C – IOE6 (c) por uma hora, usando uma pressão de deposição de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm.

Quando foram usados substratos de quartzo amorfo recobertos com FTO, nanoestruturas com formas diversas foram obtidas. Para a menor temperatura de substrato usada (700°C), favoreceu-se o crescimento de pirâmides com tamanhos entre 20nm e 1µm (Fig. 3.13a). Quando a temperatura foi aumentada para 750°C, formou-se uma matriz composta por estruturas de mais de 2µm em largura e alguns nanofios (Fig. 3.13c). Pelas imagens de secção transversal, pode-se concluir que ocorreu uma reação entre o FTO e o material a ser depositado, resultando em camadas finas (Fig. 3.13b) ou estruturas de mais de 2µm em comprimento (Fig.3.13d) para as amostras IOE7 e IOE8, respectivamente.

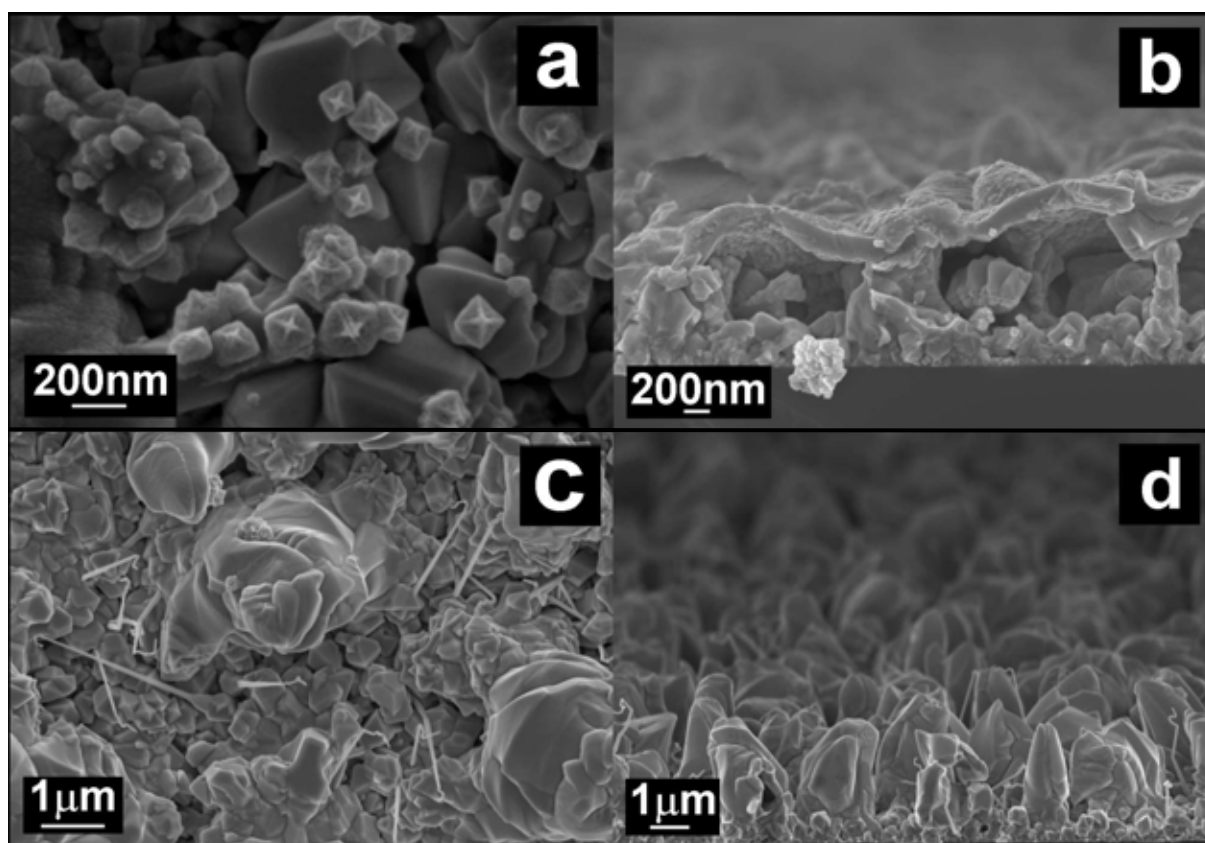


Figura 3.13: Imagens de MEV-EC dos filmes depositados sobre substratos de vidro recobertos com FTO: a) superfície e b) seção transversal para a amostra obtida à 700°C – IOE7 e c) superfície e d) seção transversal para a amostra depositada à 750°C – IOE8 por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte substrato de 8cm.

Na Figura 3.14 estão ilustrados os padrões de difração de raios-X de alguns dos filmes nanoestruturados de In_2O_3 apresentados anteriormente. Os filmes são formados só por óxido de índio com estrutura cúbica - *bixbyte* (JCPDS 65-3170), sem nenhuma fase residual. As intensidades relativas dos picos são idênticas às intensidades dos padrões de difração, indicando a ausência de orientação preferencial nessas amostras. Quando comparando com as amostras IO6 e IOE7, a maior razão sinal/ruído existente nos gráficos das amostras IOE3 e IOE5 bem como os picos mais abertos indicam um tamanho menor de cristal, confirmando as análises de MEV. Os padrões exibidos são característicos de todos os filmes de óxido de índio obtidos por evaporação térmica, sendo os mesmos em conformidade com os apresentados na literatura [HAO, 2005; JIA, 2003; LI, 2003].

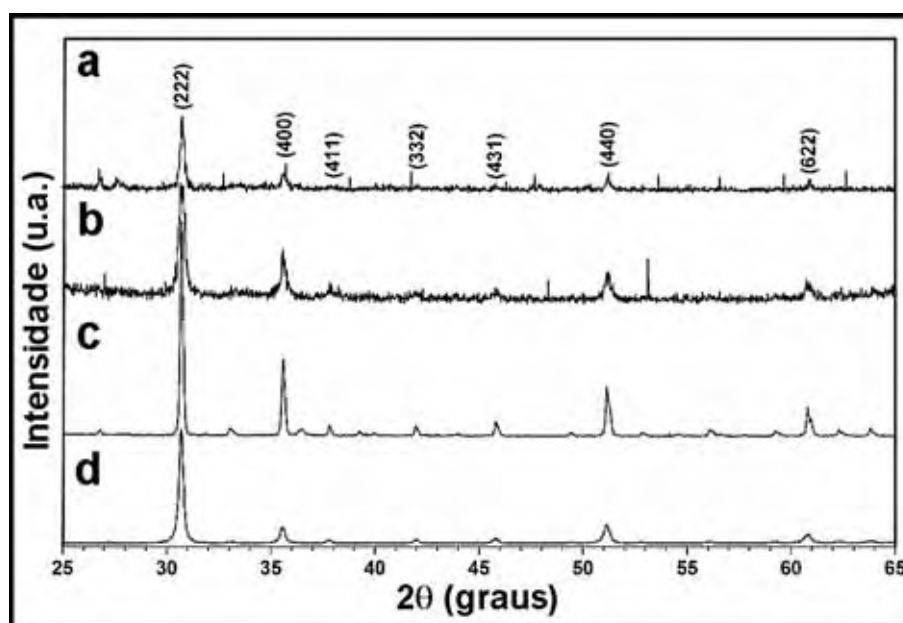


Figura 3.14: Padrões de DRX para os filmes nanoestruturados depositados a uma temperatura de: a) 600°C – IOE3; b) 625°C – IOE5; c) 650°C – IOE6 e d) 700°C – IOE7 usando uma distância fonte-substrato de 8cm, uma pressão de deposição de 10Torr e uma temperatura de evaporação entre 900 e 1000°C.

A Figura 3.15 apresenta as imagens de MEV-EC de baixa (Fig. 3.15a) e alta resolução (Fig. 3.15b) da superfície do sensor nanoestruturado IOE9.

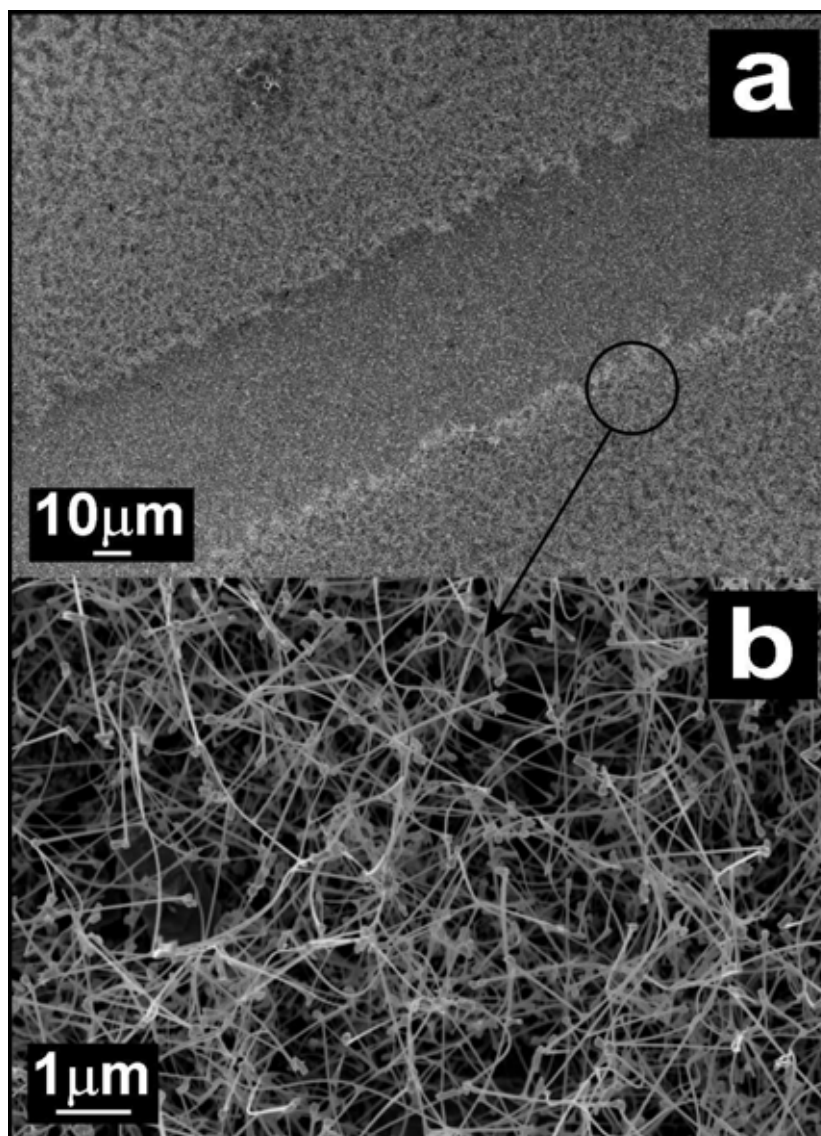


Figura 3.15: Imagens de MEV-EC de baixa (a) e alta resolução (b) da superfície do sensor depositado a uma temperatura de 700°C com uma pressão de deposição de 10Torr de nitrogênio por um tempo de 3 horas – IOE9. O sensor foi obtido a partir de camada catalisadora Au₃, depositada por *sputtering* usando a máscara unidimensional apresentada na Figura 3.2b.

O dispositivo foi desenvolvido a partir de camada de ouro, com espessura de 160nm, depositada por *sputtering* usando a máscara unidimensional apresentada na Figura 3.2b. Na Figura 3.15a pode ser observado o crescimento dos fios nas bordas do filme catalisador. A temperatura de 700°C e o tempo de evaporação de 3 horas resultou em um filme composto por cristais de ~20nm de largura (Fig. 3.15b) e alguns micrômetros em comprimento. As partículas catalisadoras presentes nas pontas dos fios indicam o mecanismo de crescimento como sendo o VLS.

Os resultados apresentados anteriormente apontam a temperatura de substrato como um parâmetro importante a ser controlado durante o processo de evaporação térmica. Por isso, construiu-se o forno de evaporação com o porta-amostra incorporando um aquecedor de substratos, o que auxiliou na determinação das temperaturas específicas de crescimento para cada tipo de estrutura obtida.

3.2.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de gases baseados em nanofios de In_2O_3

Resumindo o Item 1.4.1 da Introdução, o princípio de funcionamento dos sensores de gases é baseado nas mudanças da condutividade elétrica devidas a interações do material com a atmosfera. O mecanismo responsável pela sensibilidade dos semicondutores ao gás é governado pela atividade elétrica e química das vacâncias de oxigênio encontradas na superfície do óxido. Devido a essa reatividade de superfície, dois processos podem ser considerados responsáveis por esse processo: I) a adsorção de moléculas aceitadoras de carga (NO_2 , O_2 , etc.) que retiram os elétrons da banda de condução, levando à diminuição na condutividade do material e II) as moléculas doadoras de carga (CO , H_2 , etc.) que

reagem com as espécies de O_2 adsorvidas na superfície, devolvendo elétrons para a banda de condução e, conseqüentemente, aumentando a condutividade do material [TIEMANN, 2007; IHOKURA, 1994; JOANNI, 2008; SAVU, 2007; PONCE, 2009].

A vantagem de usar nanoestruturas para a fabricação desses dispositivos é devida à sua alta razão volume/superfície. Esse parâmetro influencia os processos de superfície e comportamento eletrônico das mesmas, proporcionando melhor performance dos sensores de gases [LU, 2006; COMINI, 2009; SHEN, 2008].

Antes de apresentar os resultados dos dispositivos sensores de gases desenvolvidos nessa pesquisa, é importante mostrar o tempo necessário para a troca dos gases (Fig. 3.16).

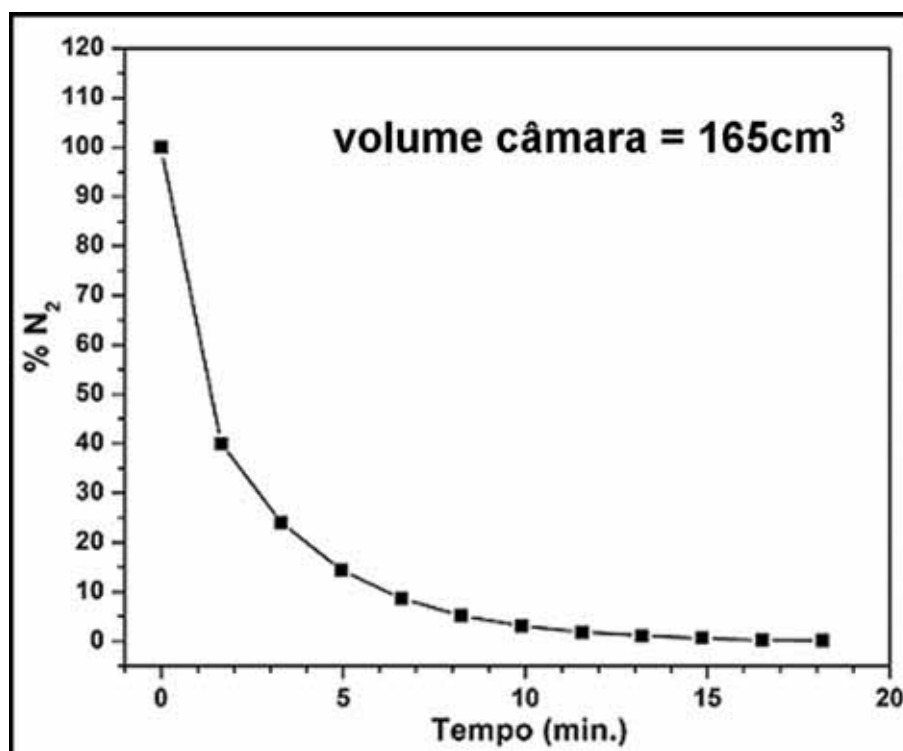


Figura 3.16: Tempo necessário para a troca de atmosfera, de nitrogênio para oxigênio, durante os ensaios elétricos dos sensores de gases nanoestruturados.

O volume da câmara, de 165cm^3 , influencia na troca da atmosfera de teste. Só para exemplificar, quando O_2 é injetado com um fluxo de 100sccm , precisa-se de 1,65 minutos para ter uma porcentagem de 60% do mesmo na composição total da atmosfera e de um tempo de ~ 6 minutos para a porcentagem de nitrogênio chegar a um valor menor que 10%. Tendo em conta o mecanismo de funcionamento dos sensores, esse detalhe técnico tem uma grande influência sobre seus tempos específicos de resposta e recuperação apresentados a seguir.

A Figura 3.17 apresenta a resistência, em função de tempo, dos sensores nanoestruturados IOE5 (Fig. 3.17a) e IOE5tt (Fig. 3.17b), submetidos a vários ciclos de teste com atmosfera oxidante (O_2) e inerte (N_2), variando a temperatura de trabalho no intervalo $220\text{-}300^\circ\text{C}$ e aplicando 5V de diferença de potencial. Depois de registrar a resposta a gás da amostra IOE5, a mesma foi tratada termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar, e o filme foi denominado IOE5tt.

Quando a resistência dos dispositivos aumenta em atmosfera oxidante, o material tem um comportamento de semicondutor do tipo n, como esperado. Para as duas amostras, a maior estabilidade (a capacidade do sensor de manter, durante certos períodos de tempo, o seu comportamento em relação ao sinal detectado) é atingida para a temperatura de 300°C . Com a introdução do nitrogênio os sensores voltam ao valor inicial da resistência, esse comportamento reproduzindo-se para os 4 ciclos de medidas efetuados. Isso indica uma alta estabilidade dos dispositivos baseados em nanofios de In_2O_3 . No caso da amostra IOE5, a maior sensibilidade ($S = R/R_0$; R = resistência no gás de teste e R_0 = resistência inicial) é atingida na temperatura de trabalho de 260°C . Os tempos de resposta e recuperação (calculados como 90% do valor final da resistência em O_2 e N_2 , respectivamente), na temperatura de 300°C , foram de 1 e 3 minutos, respectivamente. Para a amostra

IOE5tt, observou-se que a sua resistência inicial é menor, com tempos de resposta/recuperação maiores, de 3 e 5 minutos, respectivamente. Mais ainda, enquanto o dispositivo IOE5 apresenta uma mudança na sua resistência de quase uma ordem de grandeza, o IOE5tt tem uma variação de meia ordem de grandeza.

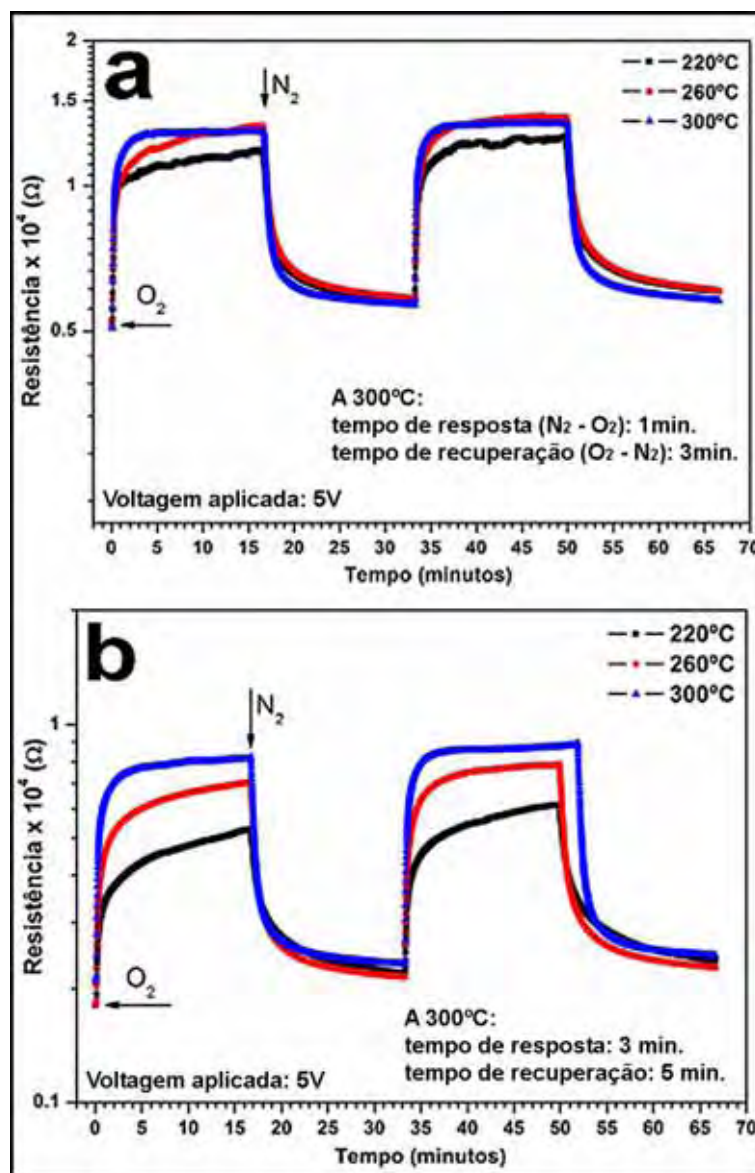


Figura 3.17: Resistência em função de tempo de ensaio, usando diferentes temperaturas de trabalho, para o sensor: a) depositado à 625°C por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm – IOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular à 500°C por 30 minutos, em ar – IOE5tt.

Tendo em conta o volume de gás no qual foram conduzidas as medidas (165cm^3) e o tempo necessário para a troca da atmosfera de teste (6 minutos para uma concentração de menos de 10% do gás inerte), os tempos de resposta e recuperação dos sensores de gases podem ser considerados curtos. As demais características desses dispositivos são adequadas, suas temperaturas de trabalho relativamente baixas e a boa reprodutibilidade altamente comparáveis com os resultados existentes na literatura [VOMIERO, 2007; ZHANG, 2004; LI; 2003].

Os tempos de resposta e recuperação, em função da temperatura de trabalho, dos sensores de gases IOE5 e IOE5tt estão apresentados na Figura 3.18. Pode ser observada uma diminuição desses tempos característicos com o aumento da temperatura, devido à geração de mais reações de superfície com o aumento da temperatura de trabalho. Os dois dispositivos apresentam os menores tempos de resposta ($\text{N}_2 - \text{O}_2$) e recuperação ($\text{O}_2 - \text{N}_2$) para a maior temperatura usada (300°C). Para o filme nanoestruturado IOE5 (Fig. 3.18a), o tempo de resposta é curto, 1 minuto, enquanto o tempo de recuperação é de 3 minutos. No caso da amostra tratada termicamente (IOE5tt – Fig. 3.18b), os tempos específicos são de 3 e 5 minutos, para a resposta e recuperação, respectivamente.

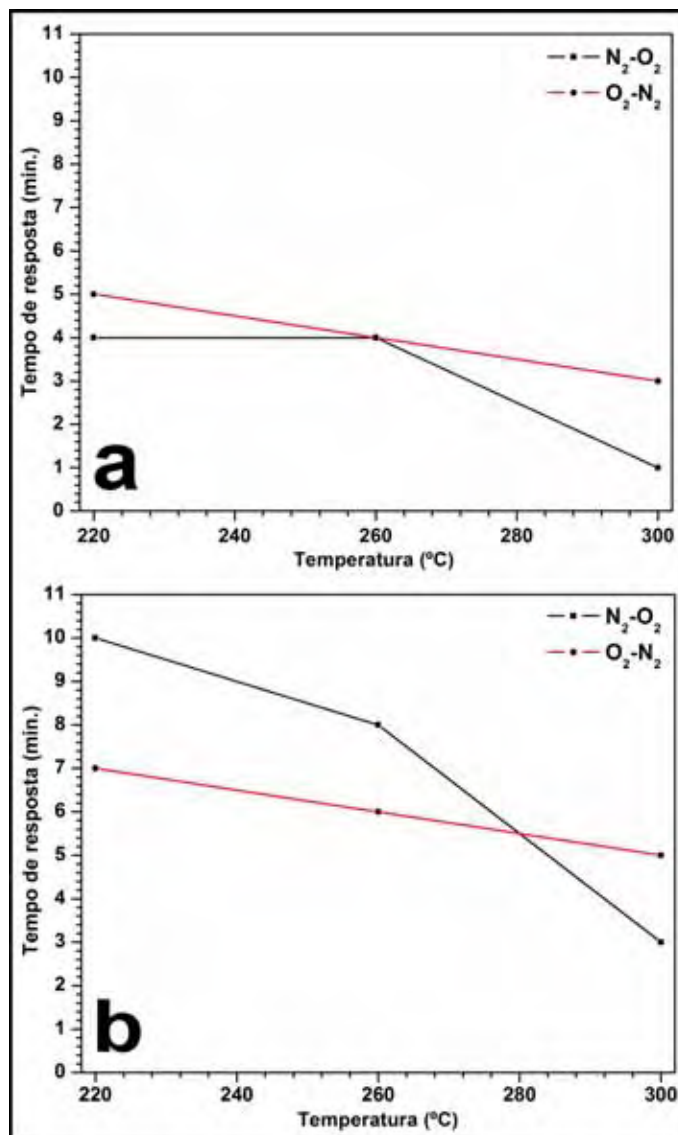


Figura 3.18: Tempo de resposta em função de temperatura para o sensor de gases: a) depositado a 625°C por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm – IOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar – IOE5tt.

A Figura 3.19 apresenta a sensibilidade dos filmes nanoestruturados IOE5 e IOE5tt em função de temperatura de trabalho.

Considerando que o nitrogênio foi usado como gás de base, a sensibilidade é definida como a razão entre a resistência em nitrogênio e a resistência em oxigênio (RO_2/RN_2). Como observado anteriormente (Fig. 3.17), a sensibilidade aumenta com

a temperatura de trabalho, atingindo o maior valor para temperaturas acima de 260°C.

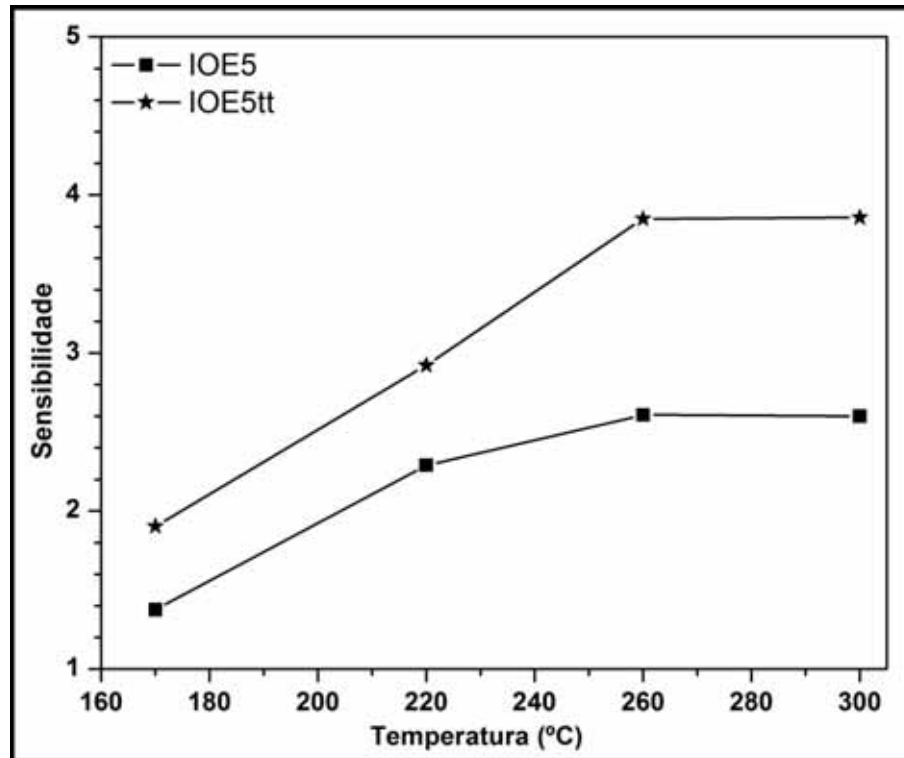


Figura 3.19: Sensibilidade em função de temperatura de trabalho para o sensor de gases: a) depositado a 625°C por uma hora, usando uma pressão de 10Torr e uma distância fonte-substrato de 8cm – IOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar – IOE5tt.

A Figura 3.20 apresenta a resistência em função do tempo de ensaio para o dispositivo sensor IOE9. O sensor nanoestruturado foi submetido a 4 ciclos de exposição sucessivos ao gás oxidante (O_2) e inerte (N_2). Usando como temperatura de ensaio 250°C, o sensor apresenta uma baixa resposta (menos de meia ordem de grandeza) sem estabilizar após 25 minutos de ensaio e sem atingir o valor inicial da resistência quando exposto a atmosfera inerte. Isto indica uma modificação da superfície pela adsorção do oxigênio. Esse comportamento também foi confirmado

para a temperatura de trabalho de 290°C, neste caso o sensor apresentando um aumento na resistência inicial que aponta uma instabilidade química do dispositivo. Na temperatura de 290°C, a resposta é de um pouco mais de meia ordem de grandeza, mas o sensor não volta ao valor inicial, mesmo depois de 50 minutos de exposição ao nitrogênio. Devido a sua instabilidade, não foi possível determinar parâmetros característicos para sensores de gases como sensibilidade e tempos de resposta e recuperação.

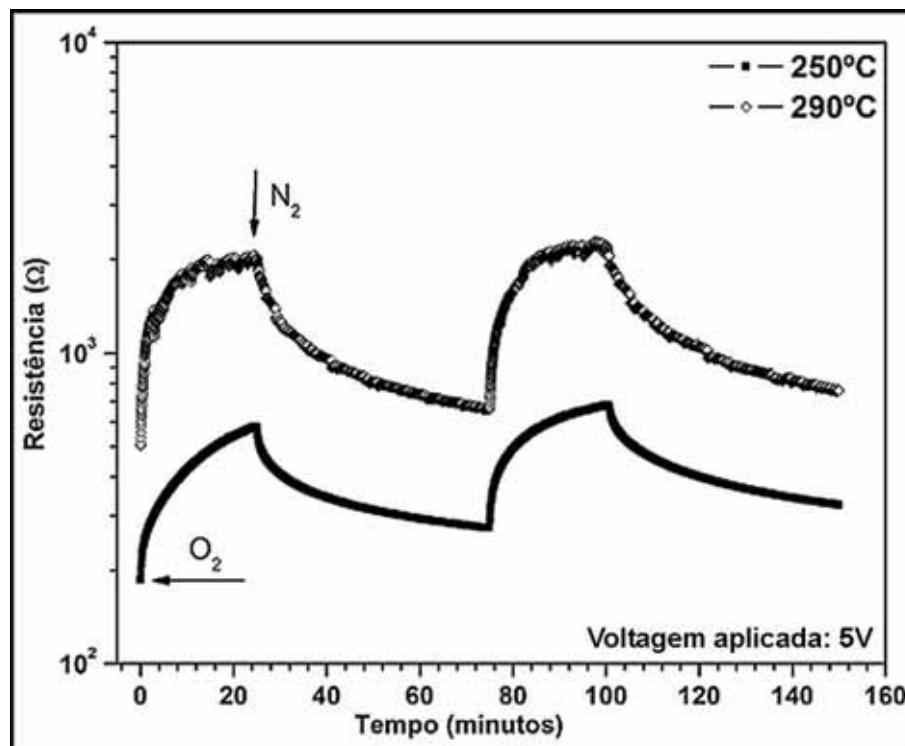


Figura 3.20: Resistência em função de tempo de ensaio para o sensor de gases obtido à temperatura de deposição de 700°C por 3 horas, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de 10Torr de nitrogênio – IOE9.

3.3. Síntese de nanofitas de SnO₂

3.3.1. Procedimento experimental

Os filmes nanoestruturados de óxido de estanho (SnO₂) foram obtidos usando estanho metálico como matéria prima. Diferentes quantidades de metal foram colocadas em barquinhos de alumina posteriormente posicionados no centro do tubo de trabalho. Os substratos com a camada catalisadora foram colocados no porta-amostra (*Inset* Fig. 2.1 – Capítulo 2, Item 2.1) que foi introduzido no forno a diferentes distâncias da fonte de evaporação. O equipamento foi fechado e levado a uma pressão base de 2×10^{-2} Torr. Todos os filmes foram depositados no sentido do fluxo de gás. O conjunto completo dos parâmetros de deposição é apresentado na Tabela 2. Os filmes assim obtidos foram caracterizados por DRX (Rigaku Rint 2000), MEV-EC (Zeiss Supra 35) e MET (Jeol JEM 2100).

Para a construção dos dispositivos sensores de gases foram usadas as camadas catalisadoras Au₃ durante a evaporação térmica, seguindo a configuração apresentada no Item 3.2.1. Os dispositivos foram testados a pressão atmosférica dentro da câmara apresentada na Figura 2.5 (Capítulo 2, Item 2.3). O seu comportamento sensorial foi registrado usando vários ciclos de gases oxidantes (100sccm O₂) e neutros (100sccm N₂) e diferentes temperaturas de trabalho. Para chegar às temperaturas de teste desejadas foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As mudanças na resistência elétrica, os tempos de resposta e a sensibilidade dos sensores foram registrados usando os equipamentos Solartron SI1287A ou Keithley 6430 SourceMeter, aplicando uma diferença de potencial de 10V (Fig. 3.5).

Tabela 2: Parâmetros de deposição para os filmes nanoestruturados de SnO₂ obtidos por evaporação térmica.

Nome amostra	Metal (g)	Substrato	d _{r-s} (cm)	T substrato (°C)	T evaporação (°C)	Pressão (Torr)	Fluxo N ₂ (sccm)	Fluxo O ₂ (sccm)	Tempo de evaporação (min.)	Taxa de aquecimento °C/min.
SOE1	0,5	Si/Au1	12	950	1000	1,5	90	10	120	15
SOE2	1,5	Si/SiO ₂ /Au1	8	700	1000	2	190	10	180	20
SOE3	1	Si/SiO ₂ /Au3	12	700	1000	1,5	90	10	180	15
SOE4	0,5	Si/SiO ₂ /Au2	8	800	950	1,5	90	10	120	15
SOE5	0,5	Si/SiO ₂ /Au3	6	950	1000	1,5	90	10	120	15

3.3.2. Resultados e discussão

3.3.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

A Figura 3.21 apresenta imagens de MEV-EC da superfície da amostra SOE1. Usando uma pressão de deposição de 2mbar e uma temperatura de deposição de 950°C foram obtidas nanofitas de SnO₂ com alta densidade de cobertura do substrato (Fig. 3.21a). As nanoestruturas têm uma largura média de 40nm (Fig. 3.21b) e mais de 10µm de comprimento, sendo interligadas formando uma rede. Observando as nanoestruturas na imagem de MEV-EC de alta resolução (Fig. 3.21b), pode se notar a falta da partícula catalisadora nas pontas, indicando o mecanismo de crescimento como o VS. Resultados similares foram reportados na literatura [COMINI, 2004; HU, 2002; LUO, 2006], usando substratos com ou sem catalisador. Devido à estrutura tetragonal, a tendência de crescimento bidimensional (nanofitas, nanoplacas, etc.) pelo mecanismo VS é muito acentuada nesse material. Este crescimento está ligado às faces polares do material e à porcentagem de oxigênio usada durante a síntese que leva a formação de defeitos de crescimento (deslocações em hélice, etc. – Capítulo 1 – Item 1.3.4.) que servem como sítios de nucleação. O crescimento anisotrópico é induzido pelos defeitos de crescimento em conjunto com as faces polares do SnO₂, de modo a minimizar a energia livre de superfície desse material [LU, 2006; COMINI, 2009; COMINI, 2004; HU, 2002]

O uso de uma pressão de deposição menor, para a obtenção de nanofios de óxido de estanho, quando comparada à pressão usada para o crescimento anisotrópico de óxido de índio, se deve à diferença na pressão de vapor dos dois materiais nas temperaturas usadas (Fig. 1.8 – Capítulo 1, Item 1.3.3). Para a

temperatura de evaporação de 1000°C a pressão de vapor dos respectivos metais é diferente. O índio apresenta uma pressão de vapor de 5×10^{-2} Torr, muito maior do que a do estanho de 8×10^{-5} Torr, o que levou ao uso de diferentes pressões de deposição para a obtenção das nanoestruturas desejadas.

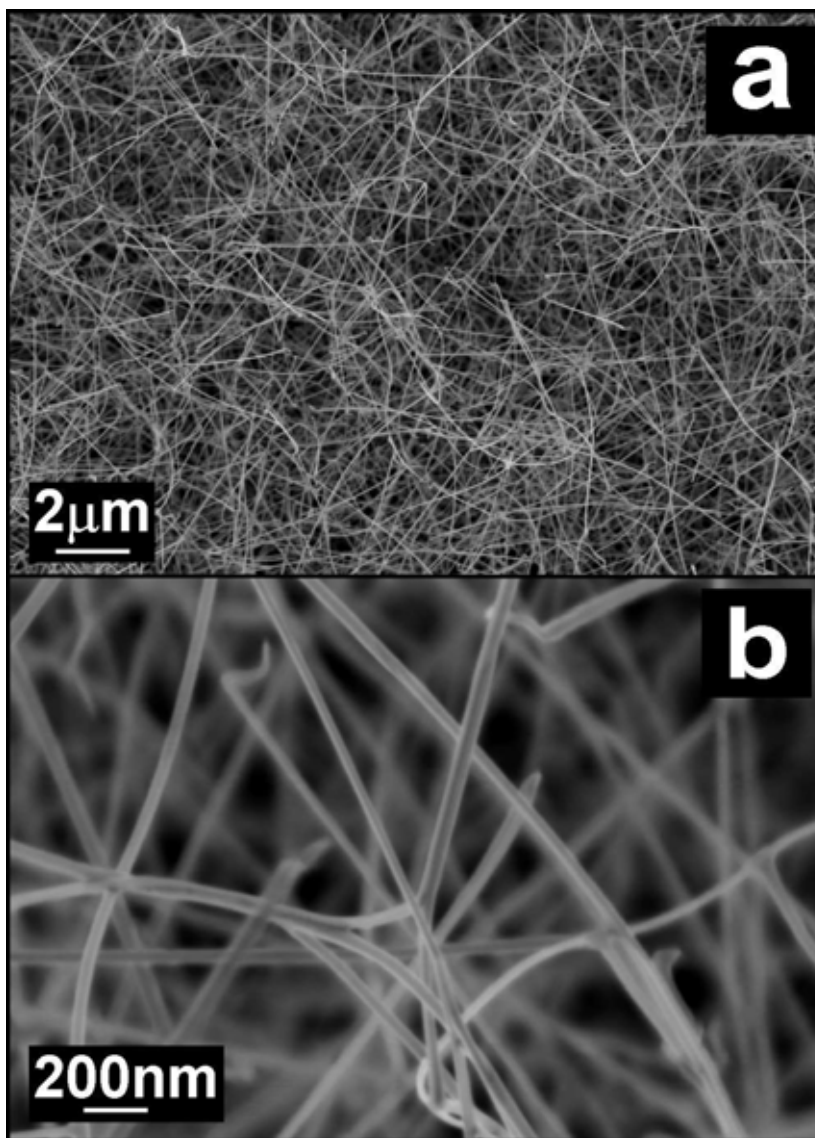


Figura 3.21: Imagem de MEV-EC de baixa (a) e alta (b) resolução da superfície do filme nanoestruturado depositado a 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1.

A Figura 3.22a apresenta imagem de MET de um conjunto de cristais compondo a amostra SOE1, com o *Inset* apresentando o padrão de difração de elétrons (SAED) sobre o mesmo. O SAED indica a natureza policristalina dessas nanoestruturas, com os planos cristalinos correspondentes à estrutura tetragonal do dióxido de estanho. As imagens de MET-AR (Fig. 3.22b) mostram a alta cristalinidade de uma dessas nanoestruturas, com a sua largura e espessura sendo mantidas ao longo do comprimento. A Figura 3.22c apresenta algumas nanofitas compondo a amostra SOE1, sobre as quais foram realizados ensaios de SAED para determinar as direções de crescimento. Como apresentado no *Inset* dessa figura, o padrão é característico do óxido de estanho tetragonal (rutilo) com as nanoestruturas crescendo na direção [100].

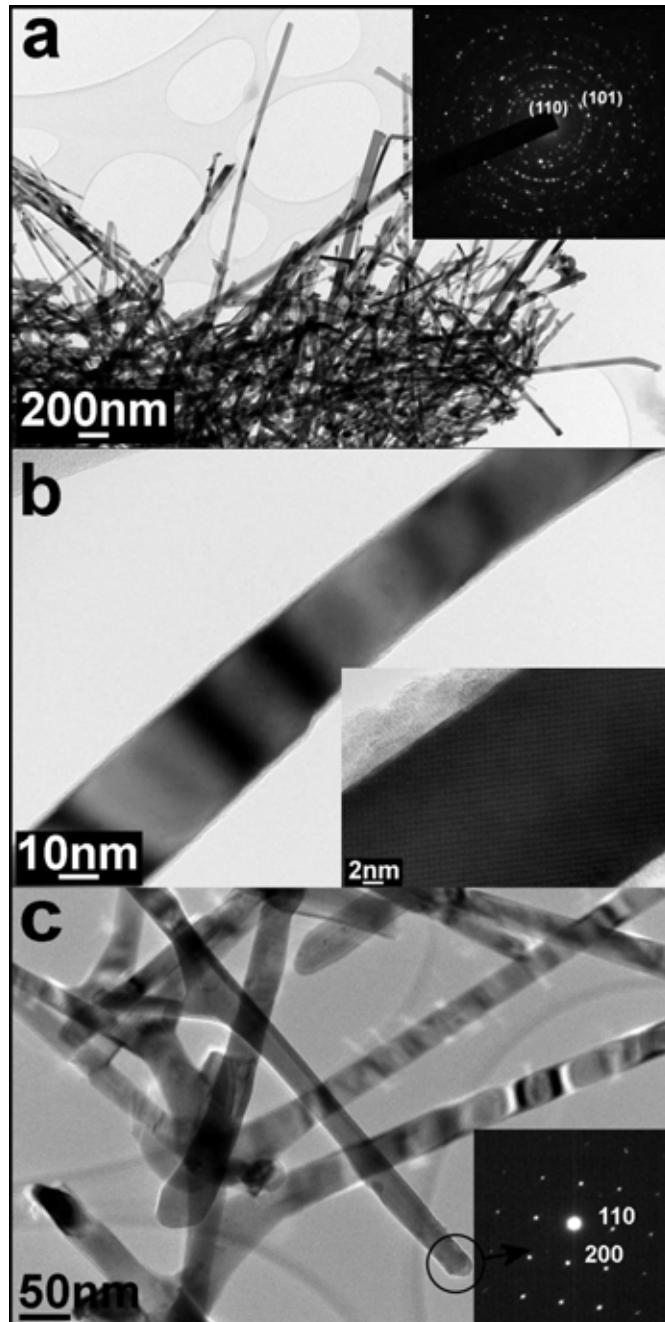


Figura 3.22: a) Imagem de MET de um conjunto de nanofitas compondo a amostra depositada à 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a sua natureza policristalina. b) Imagens de MET-AR de uma nanofita de SnO₂ altamente cristalina e c) Imagem de MET de algumas nanoestruturas compondo a amostra SOE1, com o padrão SAED indicando a direção de crescimento no plano (100).

A Figura 3.23 ilustra o padrão da amostra SOE1. O filme é formado por dióxido de estanho com estrutura tetragonal (JCPDS 41-1445), com uma pequena fase residual de estanho metálico. Essa fase residual deriva da fonte de evaporação usada, nesse caso o estanho metálico. As intensidades relativas dos picos são idênticas às intensidades dos padrões de difração, indicando a ausência de orientação preferencial nessa amostra. O diâmetro das nanofitas de SnO₂ foi calculado dos padrões de difração de raios-X, usando a equação de Scherrer:

$$d = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta_B} \quad (3)$$

onde: d = diâmetro de cristal (Å),
 λ = comprimento de onda da fonte de raios-X (Å),
 B = largura de um pico de difração na metade da sua altura (radianos),
 θ_B = ângulo de difração de Bragg (graus).

O tamanho calculado dessas nanoestruturas foi de 32nm, confirmando os resultados de MEV-EC e MET apresentados anteriormente.

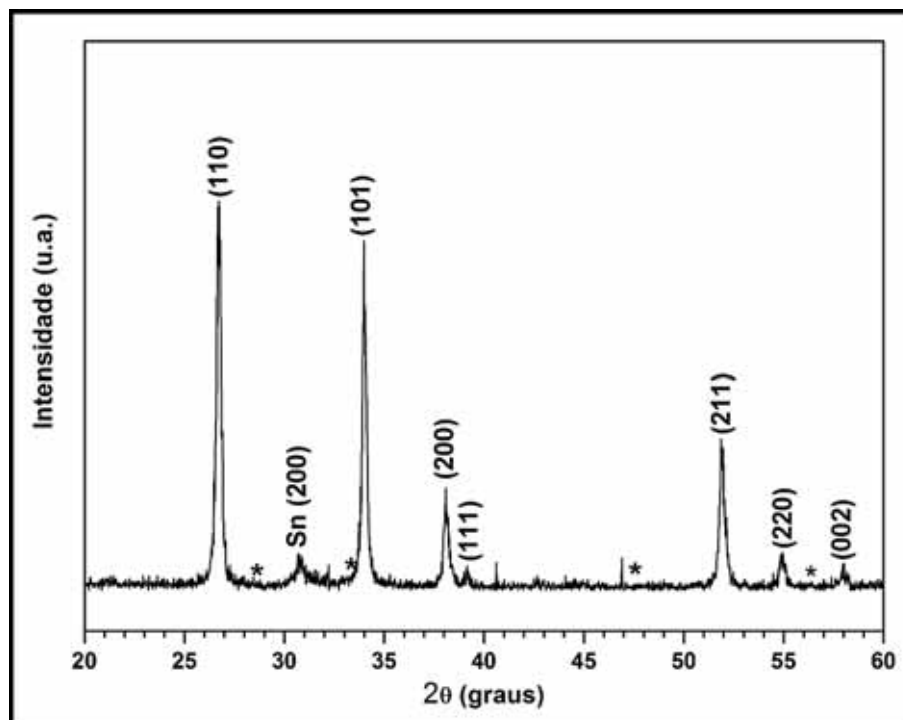


Figura 3.23: Padrão de difração de raios-X do filme nanoestruturado depositado à 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1. Os picos marcados com o símbolo “*” referem-se ao substrato de silício oxidado.

As amostras SOE2 (Fig. 3.24a) e SOE3 (Fig. 3.24b) apresentam nanofios muito finos e curtos com baixa densidade de cobertura de substrato. A temperatura de deposição de 700°C não é suficiente para promover um crescimento anisotrópico acentuado, mesmo com um maior fluxo de gás e uma distância fonte-substrato de 8cm (Fig. 3.24a). Os fios exibem 10nm de largura e um comprimento de ~200nm. A diminuição no fluxo de gás e o aumento da distância fonte-substrato durante a síntese levaram à obtenção de fios com uma largura média de cristal de 20nm e um comprimento em torno de 500nm (Fig. 3.24b). Os nanofios compoendo a amostra SOE2 apresentam partículas catalisadoras nas pontas, indicando o mecanismo VLS como responsável pelo crescimento anisotrópico. No caso do filme nanoestruturado SOE3, os fios apresentam uma base formada por cristais grandes e partículas

catalisadoras nas pontas, indicando uma combinação de crescimento único flutuante /crescimento da raiz no seu mecanismo de crescimento (Fig. 1.13 – Capítulo 1, Item 1.3.4) [KOLASINSKI, 2006].

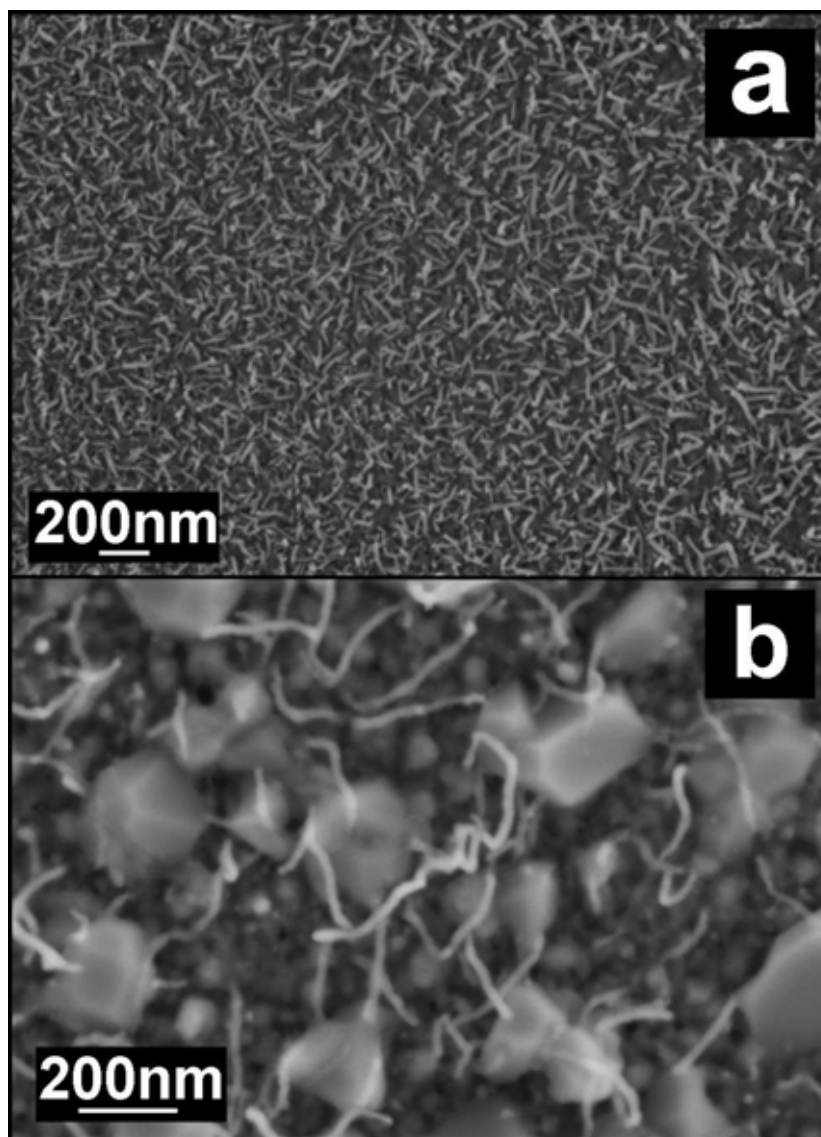


Figura 3.24: Imagem de MEV-EC da superfície dos filmes nanoestruturados obtidos a uma temperatura de deposição de 700°C por 3 horas usando: a) pressão de 2Torr, distância fonte-substrato de 8cm e fluxo de gás de 200sccm – SOE2 e b) pressão de 1,5Torr, distância fonte-substrato de 12cm e fluxo de gás de 100sccm – SOE3.

A Figura 3.25 ilustra os gráficos de difração de raios-X dos filmes nanoestruturados SOE4 (Fig. 3.25a) e SOE5 (Fig. 3.25b). Os filmes são formados só por dióxido de estanho tetragonal (JCPDS 41-1445), sem nenhuma fase residual. As intensidades relativas dos picos são idênticas às intensidades dos padrões de difração, indicando a ausência de orientação preferencial nesses filmes nanoestruturados.

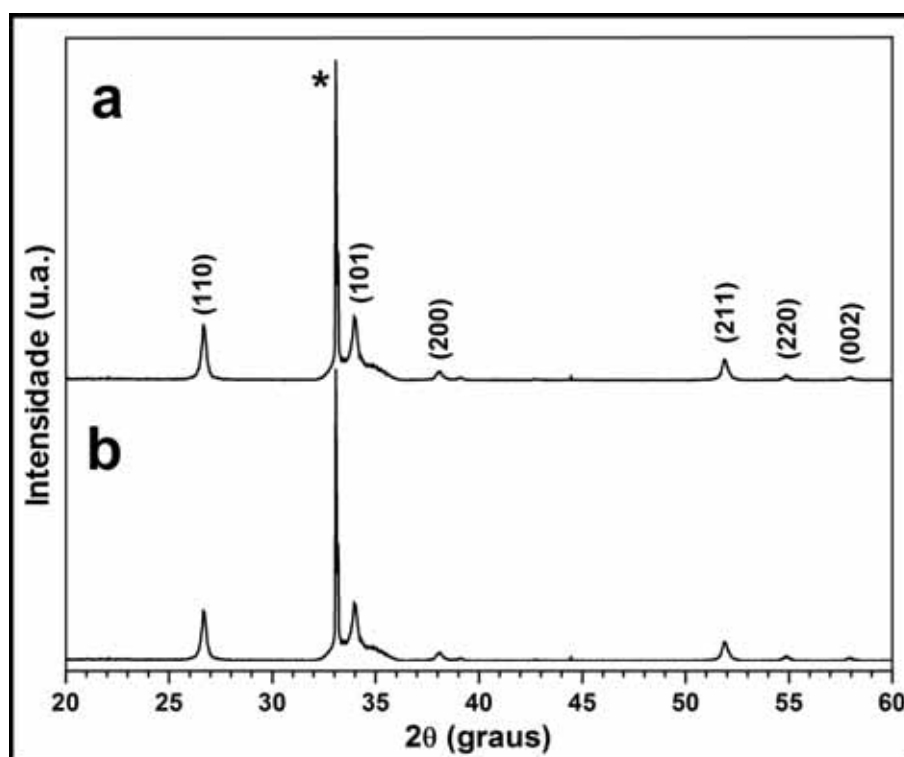


Figura 3.25: Padrões de DRX das amostras depositadas: a) a uma temperatura de 800°C e uma distância fonte-substrato de 8cm – SOE4 e b) a uma temperatura de 950°C e uma distância fonte-substrato de 6cm – SOE5, usando uma pressão de deposição de 1,5Torr, um fluxo de gás de 100sccm e um tempo de deposição de 2 horas. O pico marcado com o símbolo “*” refere-se ao substrato de silício oxidado.

As imagens de MEV-EC de superfície e de seção transversal para a amostra SOE5 são apresentadas nas Figuras 3.26a e 3.26b, respectivamente. A amostra foi

obtida nas mesmas condições de síntese da amostra SOE1, usando uma distância fonte-substrato de 6cm e camada catalisadora Au₃. Foi realizada essa escolha devido ao fato de obter nanoestruturas com a morfologia e a interligação adequadas para a construção dos dispositivos sensores de gases usando esses parâmetros de síntese.

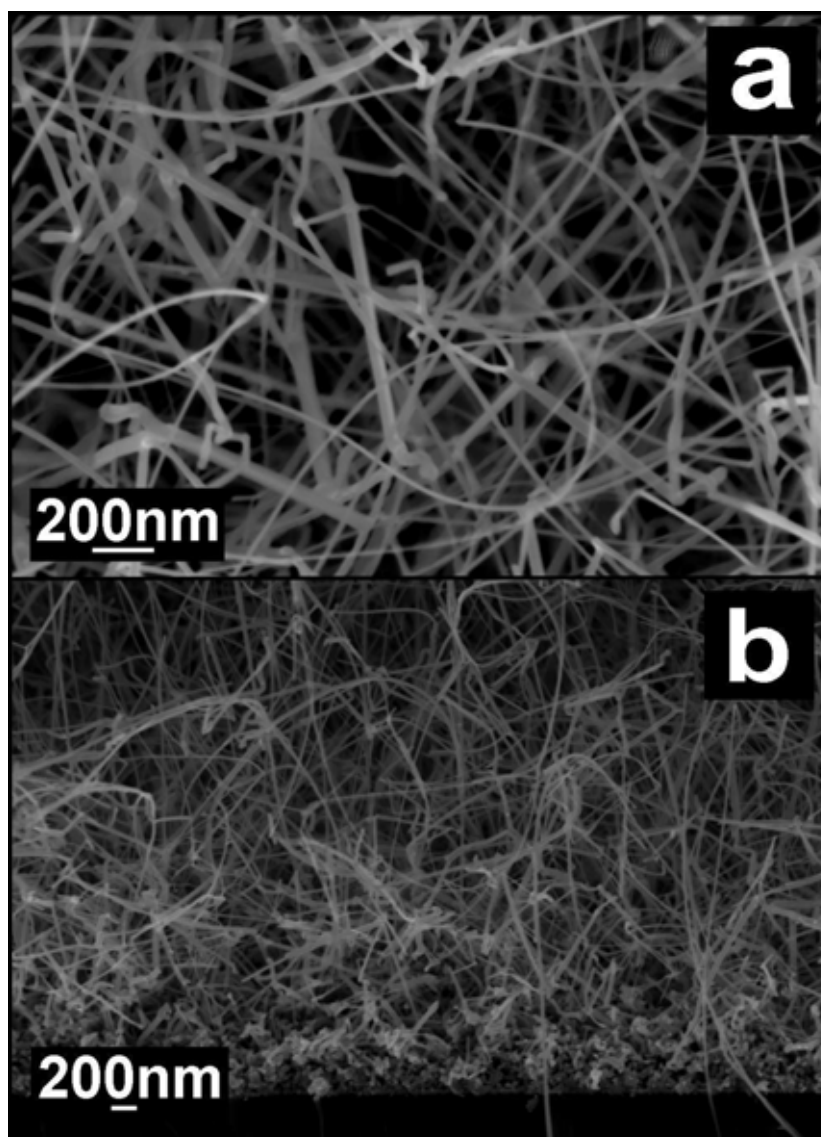


Figura 3.26: Imagem de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra depositada a uma temperatura de 950°C e uma distância fonte-substrato de 6cm, usando uma pressão de deposição de 1,5Torr, um fluxo de gás de 100sccm e um tempo de deposição de 2 horas – SOE5.

As características das nanoestruturas indicam a reprodutibilidade da técnica, os nanofios tendo uma largura média de 30nm (Fig. 3.26a) e um comprimento maior de 10 μ m (Fig. 3.26b), com alta cobertura de substrato, como observado no caso da amostra SOE1.

Imagens de microscopia eletrônica de alta resolução foram usadas para determinar a distribuição em diâmetro das nanofitas compondo as amostras SOE1 (Fig. 3.27a) e SOE5 (Fig. 3.27b). Para cada amostra foram medidas 50 estruturas para estimar os intervalos de valores nos quais elas se enquadram. Mesmo que aparentemente idênticas, a diferença está na dupla distribuição de tamanho de cristal que caracteriza o filme nanoestruturado SOE5 (Fig. 3.27b). As estruturas que compõem a amostra SOE1 apresentam uma distribuição relativamente estreita, indicando uma largura média de cristal de 40nm (Fig. 3.27a), enquanto a amostra SOE5 indica uma distribuição ampla, dupla, com uma largura média de fitas de 30nm (Fig. 3.27b).

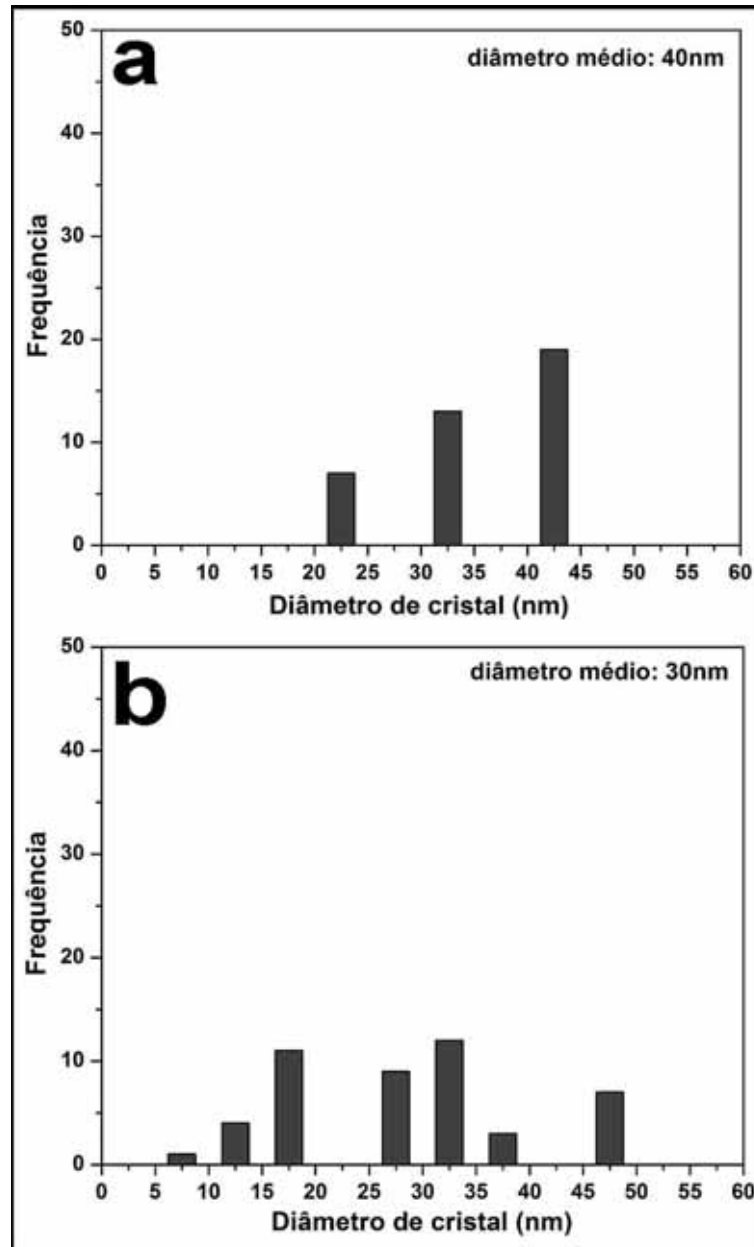


Figura 3.27: Distribuição em diâmetro dos nanofios que compõem as amostras obtidas a uma temperatura de 950°C, a uma pressão de deposição de 1,5Torr, com um fluxo de gás de 100sccm e um tempo de deposição de 2 horas, usando uma distância fonte-substrato de 12cm – SOE1 (a) e de 6cm – SOE5 (b).

3.3.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de gases baseados em nanofitas de SnO₂

A Figura 3.28 apresenta a resistência em função do tempo de ensaio, em oxigênio e em nitrogênio, das amostras nanoestruturadas SOE5 e SOE5 tratada termicamente (SOE5tt), variando a temperatura de trabalho.

Depois de registrar a resposta do sensor SOE5, o mesmo foi tratado termicamente a 500°C por 30 minutos em ar, usando um forno tubular. A amostra assim obtida foi denominada SOE5tt.

Para os dois dispositivos, a resistência aumentou em atmosfera oxidante, indicando que o material tem um comportamento de semicondutor do tipo n. Para a menor temperatura usada, o sensor SOE5 (Fig. 3.28a) tem um baixo desempenho, apresentado uma recuperação lenta em atmosfera de nitrogênio e, mesmo após 18 minutos de ensaio, o valor da sua resistência inicial não é atingido. Aumentando a temperatura de trabalho, o dispositivo apresenta melhor performance com uma mudança na resistência de mais de uma ordem de grandeza em atmosfera de O₂, para uma temperatura de 260°C. A melhor resposta (de uma ordem e meia de grandeza) e o menor tempo de resposta foram atingidos para a temperatura de 300°C. Nessas condições, quando introduzido nitrogênio na câmara, o sensor volta ao valor inicial da resistência, esse comportamento reproduzindo-se para os 4 ciclos de medida efetuados. Isso indica alta reprodutibilidade e boa estabilidade química das nanoestruturas de óxido de estanho.

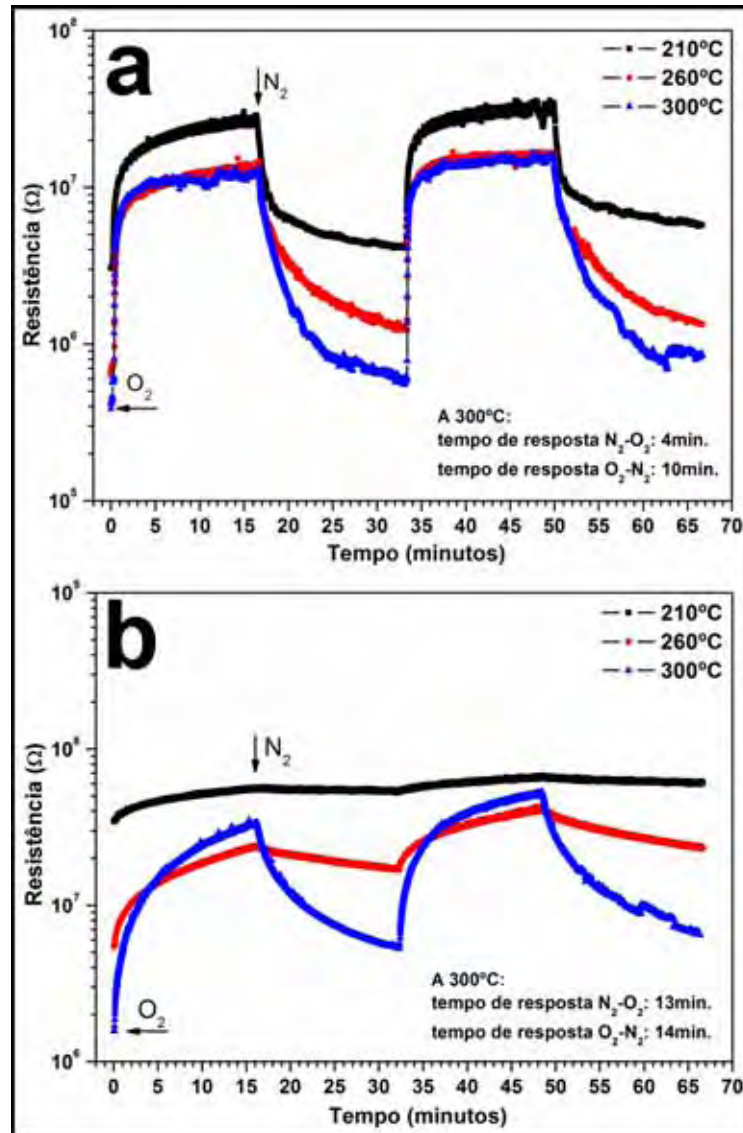


Figura 3.28: Resistência em função de tempo de ensaio, usando diferentes temperaturas de trabalho, para o sensor: a) depositado a 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 6cm – SOE5 e b) o mesmo dispositivo tratado termicamente em forno tubular a 500°C por 30 minutos, em ar – SOE5tt.

A amostra tratada termicamente (Fig. 3.28b) apresenta um baixo desempenho. A resposta é quase inexistente para a temperatura de 210°C, melhorando para as temperaturas de 260 e 300°C, respectivamente. No entanto, para o mesmo tempo de ensaio usado para o sensor SOE5, não acontece a recuperação, em atmosfera neutra, para nenhuma das temperaturas usadas. Isso é devido ao tratamento

térmico aplicado que levou a diminuição dos defeitos de superfície e *bulk* e, conseqüentemente, da funcionalidade do dispositivo. Mesmo não apresentando um comportamento estável para a temperatura de 300°C, os tempos de resposta e recuperação foram determinados como sendo de 13 minutos e 14 minutos, respectivamente.

A Figura 3.29 apresenta o tempo de resposta e a sensibilidade em função da temperatura de trabalho do sensor de gases SOE5. Como pode ser observado na Figura 3.29a, o tempo de resposta ($N_2 - O_2$) é menor do que o tempo de recuperação ($O_2 - N_2$), com o menor valor atingido para a maior temperatura usada (300°C). A sensibilidade do sensor (Fig. 3.29b) aumenta com a temperatura de trabalho, atingindo o maior valor para a temperatura de 300°C.

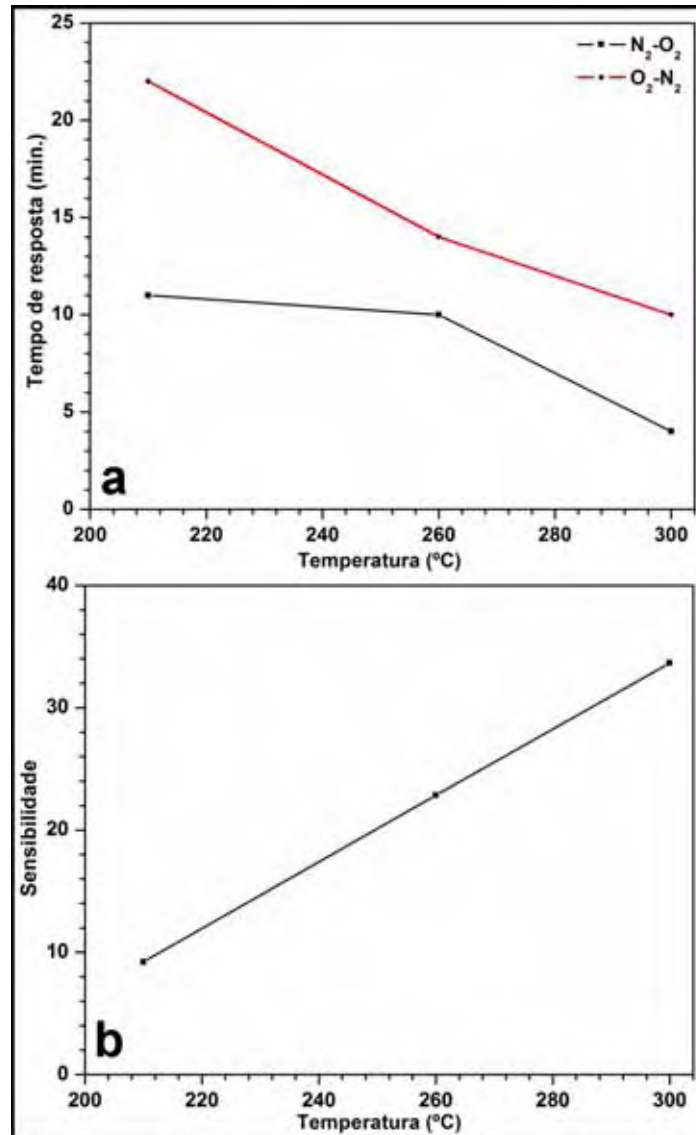


Figura 3.29: Tempo de resposta (a) e sensibilidade (b), em função da temperatura de trabalho, para o sensor de gases depositado a 950°C por 2 horas, usando uma pressão de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 6cm – SOE5.

3.4. Síntese de nanofios de óxido de índio dopado com estanho (ITO)

3.4.1. Procedimento experimental

As camadas nanoestruturadas de óxido de índio dopado com estanho (ITO) foram obtidas partindo de três misturas: a) de óxidos com grafite (material redutor); b) de metais e c) de metal/óxido/grafite. A matéria prima assim obtida, que serviu como fonte de evaporação, foi colocada em barquinhos de alumina posteriormente posicionados no centro do tubo de trabalho. Os substratos com a camada catalisadora foram colocados no porta-amostra (*Inset Fig. 2.1 – Capítulo 2, Item 2.1*) que foi introduzido no forno a diferentes distâncias da fonte de evaporação. O equipamento foi fechado e levado a uma pressão base de 2×10^{-2} Torr. Todos os filmes foram depositados no sentido do fluxo de gás. O conjunto completo dos parâmetros de deposição é apresentado na Tabela 3. Os filmes assim obtidos foram caracterizados por DRX (Rigaku Rint 2000), MEV-EC (Zeiss Supra 35), MET (Jeol JEM 2100) equipado com EDS e XPS (UNI-SPECS).

Para a construção dos dispositivos sensores de gases, foram usadas as camadas catalisadoras Au₃ durante a evaporação térmica seguindo a configuração apresentada no Item 3.2.1. Os dispositivos foram testados a pressão atmosférica dentro da câmara apresentada na Figura 2.5 (Capítulo 2, Item 2.3). O seu comportamento sensorial foi registrado usando vários ciclos de gás oxidante (100sccm O₂) e inerte (100sccm N₂) e diferentes temperaturas de trabalho. Para chegar às temperaturas de teste desejadas foi utilizada uma taxa de aquecimento de 5°C/min. As mudanças na resistência elétrica, os tempos de resposta e a sensibilidade dos sensores foram registrados usando os equipamentos Solartron

SI1287A ou Keithley 6430 SourceMeter, aplicando uma diferença de potencial de 1V (Fig. 3.5).

Tabela 3: Parâmetros de deposição dos filmes nanoestruturados de óxido de índio dopado com estanho (ITO) obtidos por evaporação térmica.

Nome amostra	Oxido (g)	Metal (g)	Material redutor (g)	Substratos	d _{r-s} (cm)	T substrato (°C)	T evaporação (°C)	Pressão (Torr)	Fluxo N ₂ (sccm)	Fluxo O ₂ (sccm)	Tempo (min.)	Taxa (°C/min.)
ITO1	0,4(In ₂ O ₃)	0,1(Sn)	0,1	Si/Au1	8	850	1000	1,5	90	10	180	15
ITO2	-	0,35(In)+ 0,35(Sn)	-	Si/SiO ₂ /Au3	8	800	950	1,5	90	10	120	15
ITO3	-	0,18(In)+ 0,18(Sn)	-	Si/SiO ₂ /Au3	8	900	1000	1,5	90	10	120	15
ITO4	0,4(In ₂ O ₃)	0,1(Sn)	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	8	850	1000	1,8	90	10	180	15
ITO5	0,4(In ₂ O ₃)	0,1(Sn)	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	8	900	1000	1,5	90	10	180	15
ITO6	0,1(In ₂ O ₃) +0,1(SnO ₂)	-	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	10	700	950	1,5	100	-	120	15
ITO7	0,1(In ₂ O ₃) +0,1(SnO ₂)	-	0,1	Si/SiO ₂ /Au3	12	600	950	1,5	100	-	120	15

3.4.2. Resultados e discussão

3.4.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

A Figura 3.30 ilustra os difratogramas de raios-X das amostras nanoestruturadas ITO1 (Fig. 3.30a) e ITO5 (Fig. 3.30b). Os filmes são formados por duas fases: óxido de índio (JCPDS 71-2194) e óxido de estanho (JCPDS 41-1445). A amostra ITO5 apresenta também uma pequena fase residual de Au. As intensidades relativas dos picos são idênticas às intensidades dos padrões de difração, indicando nenhuma orientação preferencial nestas amostras.

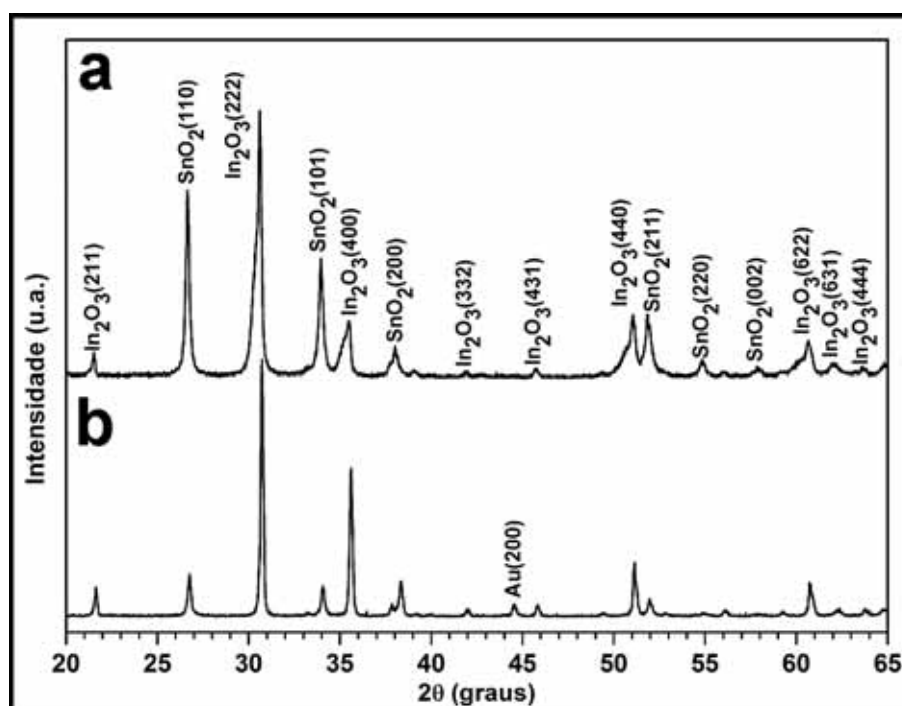


Figura 3.30: Padrões de DRX dos filmes nanoestruturados obtidos a partir de mistura de óxido/metal/grafite a uma temperatura de deposição de: a) 850°C – ITO1 e b) 900°C – ITO5, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e pressão e tempo de deposição de 1,5Torr e 3 horas, respectivamente.

As imagens de MEV-EC de superfície e corte transversal para amostra ITO1 são apresentadas nas figuras Figura 3.31a e Figura 3.31b, respectivamente. O uso de mistura de óxido/metálico/grafite como fonte de evaporação levou a formação de dois tipos de nanoestruturas: nanofitas a partir das quais nuclearam nanofios. As nanofitas têm em torno de 200nm de largura e 77nm de espessura enquanto os nanofios têm um diâmetro de ~30nm. As duas estruturas proporcionam um comprimento de mais de 10µm (Fig. 3.31b). Como observado no item anterior (Item 3.3.2.1), as nanofitas são características do óxido de estanho. O estanho metálico, que evapora a uma temperatura menor do que o óxido, induz o crescimento anisotrópico do SnO₂ [COMINI, 2004; HU, 2002; LUO, 2006]. Em seguida, com o aumento da temperatura, o vapor enriqueceu-se em índio e levou à nucleação e crescimento dos nanofios de In₂O₃ na superfície e nas pontas das nanofitas [KALYANIKUTTY, 2005; WANG J.X., 2005; PENG, 2002]. J.X.Wang *et al.* [WANG J.X., 2005] cresceram heterojunções de óxidos de índio e estanho por evaporação térmica desses óxidos. Eles relatam o crescimento de nanofitas de SnO₂ na superfície das quais nucleiam nanocristais de In₂O₃, sem usar nenhum tipo de material catalisador. Como mencionado na Introdução (Item 1.3.4) o comprimento das nanoestruturas é uma questão de tempo [LAW, 2004; RAO, 2003; PENG, 2002]. Isso se confirma quando são comparados os tempos de síntese usados nessa pesquisa e na do J.X.Wang *et al.* [WANG J.X., 2005], de 180 minutos e 20 minutos, respectivamente.

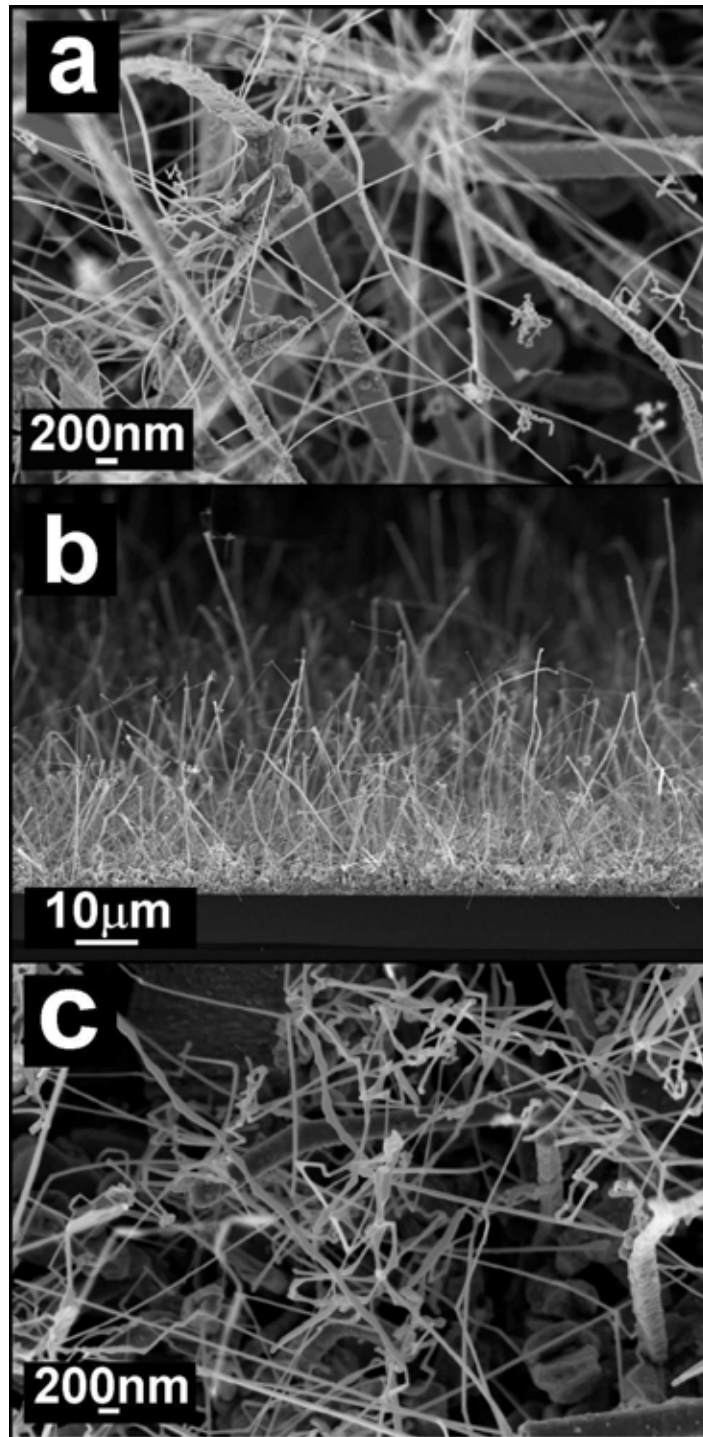


Figura 3.31: Imagens de MEV-EC da superfície e do corte transversal da amostra ITO1 (a e b) e da superfície do filme nanoestruturado ITO5 (c). Os filmes foram obtidos a partir de mistura de óxido/metá/grafite, usando uma distância fonte-substrato de 8cm, pressão de deposição de 1,5Torr e tempo de 3 horas a uma temperatura de deposição de 850°C (ITO1) e 900°C (ITO5), respectivamente.

Aumentando a temperatura do substrato em 50°C (Fig. 3.31c) foram obtidos nanocristais com morfologias parecidas aos que compõem a amostra ITO1, indicando a reprodutibilidade da técnica. Pela forma das estruturas compondo o filme nanoestruturado ITO5 fica evidente que a temperatura do substrato foi relativamente alta, pois as mesmas têm aparência de material fundido.

A Figura 3.32 ilustra os difratogramas de raios-X dos filmes nanoestruturados ITO2 e ITO3. Os filmes são também formados por duas fases: óxido de índio (JCPDS 71-2194) e óxido de estanho (JCPDS 41-1445), com uma pequena fase residual de Au.

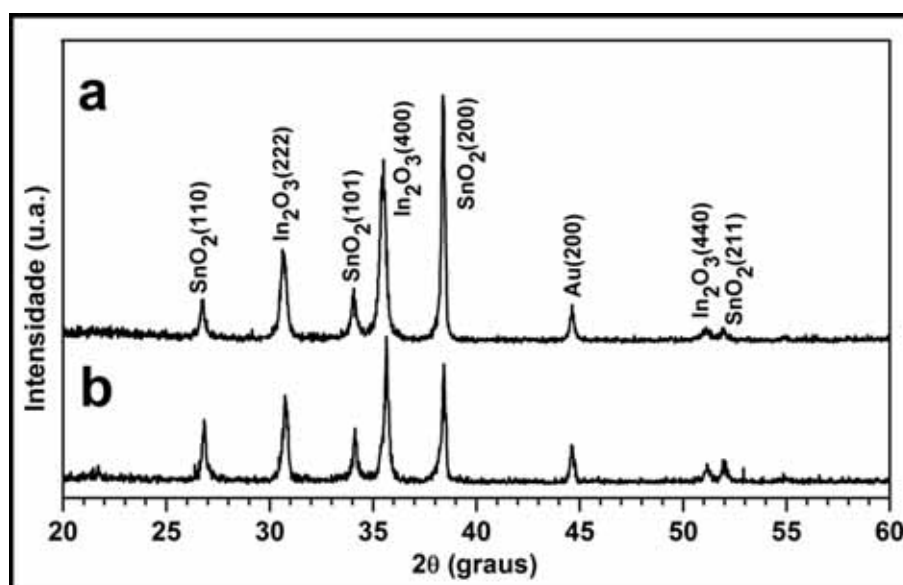


Figura 3.32: Padrões de DRX dos filmes nanoestruturados obtidos a partir de mistura de metais a uma temperatura de deposição de: a) 800°C – ITO2 e b) 900°C – ITO3, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e pressão e tempo de deposição de 1,5Torr e 2 horas, respectivamente.

As duas fases apresentam crescimento preferencial na direção (100). Isso é devido ao uso de metais como matéria primas levando a evaporação do índio junto

ao estanho, no começo do processo de evaporação, induzindo o crescimento preferencial das nanoestruturas. Como o In e o Sn também têm desenvolvido papel catalisador, o Au não foi totalmente consumido na deposição, como indicado pela pequena fase residual de ouro que aparece nos padrões. A largura e a intensidade dos picos mostram a obtenção de cristais com tamanho pequeno, como pode ser observado nos ensaios de MEV-EC apresentados a seguir (Fig. 3.33).

A Figura 3.33 apresenta imagens de MEV-EC das amostras ITO2 (Fig. 3.33a e Fig. 3.33b) e ITO3 (Fig. 3.33c). Como pode ser observado na Figura 3.33a, a amostra ITO2 é formada por fios com uma largura média de 95nm que proporcionam uma boa cobertura de substrato. As imagens de corte transversal dessa amostra (Fig. 3.33b) exibem fios de 2 μ m em comprimento, com partículas catalisadoras nas pontas, indicando que o mecanismo de crescimento é o VLS. O crescimento, quase perpendicular ao substrato, confirma a orientação preferencial observada nos ensaios de DRX.

Resultados similares, usando os métodos de evaporação térmica ou ablação a laser, foram reportados na literatura [SAVU, 2008; CHEN, 2004; WAN, 2004; LI, 2005]. Tanto o índio como o estanho tem baixo ponto de fusão de 157°C e 232°C, respectivamente. Os metais usados como fontes de evaporação promovem a formação de sítios energeticamente favoráveis para a adsorção do O₂. Em geral, é conhecido que os dois metais formam, na fase inicial do processo, os seus monóxidos (InO e SnO) especialmente em atmosferas redutoras. Como esses compostos são metaestáveis, eles se decompõem gerando os respectivos óxidos (In₂O₃, SnO₂) e os metais (In, Sn). Em seguida, partículas catalisadoras das ligas de In-Sn, In-Au e Sn-Au promovem a nucleação e o crescimento orientado das nanoestruturas pelo mecanismo VLS [WAN, 2004].

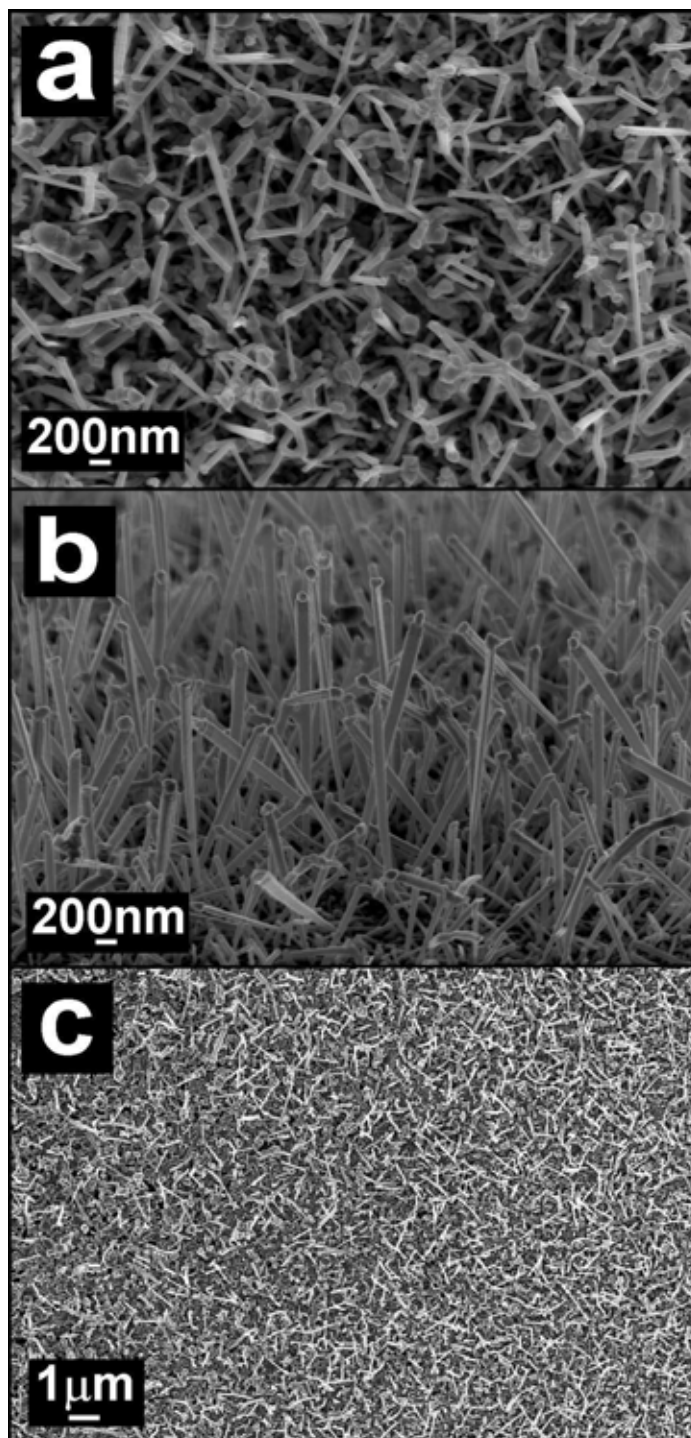


Figura 3.33: Imagens de MEV-EC da superfície e do corte transversal do filme nanoestruturado ITO2 (a e b) e da superfície da amostra ITO3 (c). As amostras foram obtidas a partir de mistura de metais usando uma distância fonte-substrato de 8cm, pressão de deposição de 1,5Torr e tempo de 2 horas, a uma temperatura de deposição de 800°C (ITO2) e 900°C (ITO3), respectivamente.

Reduzindo a quantidade de metal a ser evaporado, bem como aumentando a temperatura do substrato para 900°C, nanofios de 10nm de diâmetro e comprimento médio de 1µm foram obtidos (Fig. 3.33c). A amostra ITO3 apresenta uma camada contínua que liga as estruturas, as mesmas apresentando baixo recobrimento de substrato.

A Figura 3.34 apresenta as imagens de MEV-EC de superfície (Fig. 3.34a) e seção transversal (Fig. 3.34b) do filme nanoestruturado ITO4. Mais uma vez, o uso de mistura de óxido/metálico/grafite como matéria prima levou à formação de uma matriz formada por nanofitas e nanofios como no caso das amostras ITO1 e ITO5. As nanofitas e os nanofios apresentam larguras de 500nm e de 10nm, respectivamente, com comprimento maior de 500µm (Fig. 3. 34b).

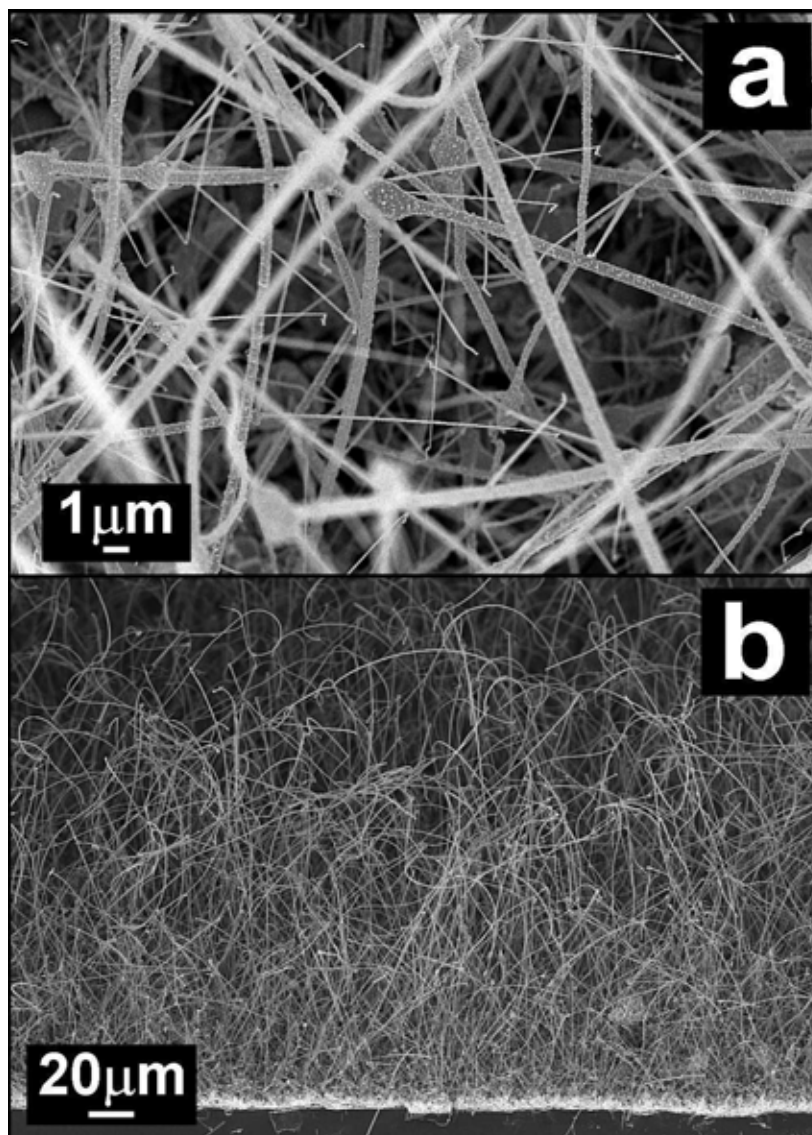


Figura 3.34: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra obtida a partir de mistura de óxido/metal/grafite, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de deposição de 1,8Torr, a uma temperatura de 850°C por 3 horas – ITO4.

A Figura 3.35 apresenta os três tipos de estruturas características da amostra ITO4 e os seus gráficos de EDS. As porcentagens obtidas através dessa técnica não são estritamente quantitativas, mas podem oferecer informações sobre as composições das nanoestruturas.

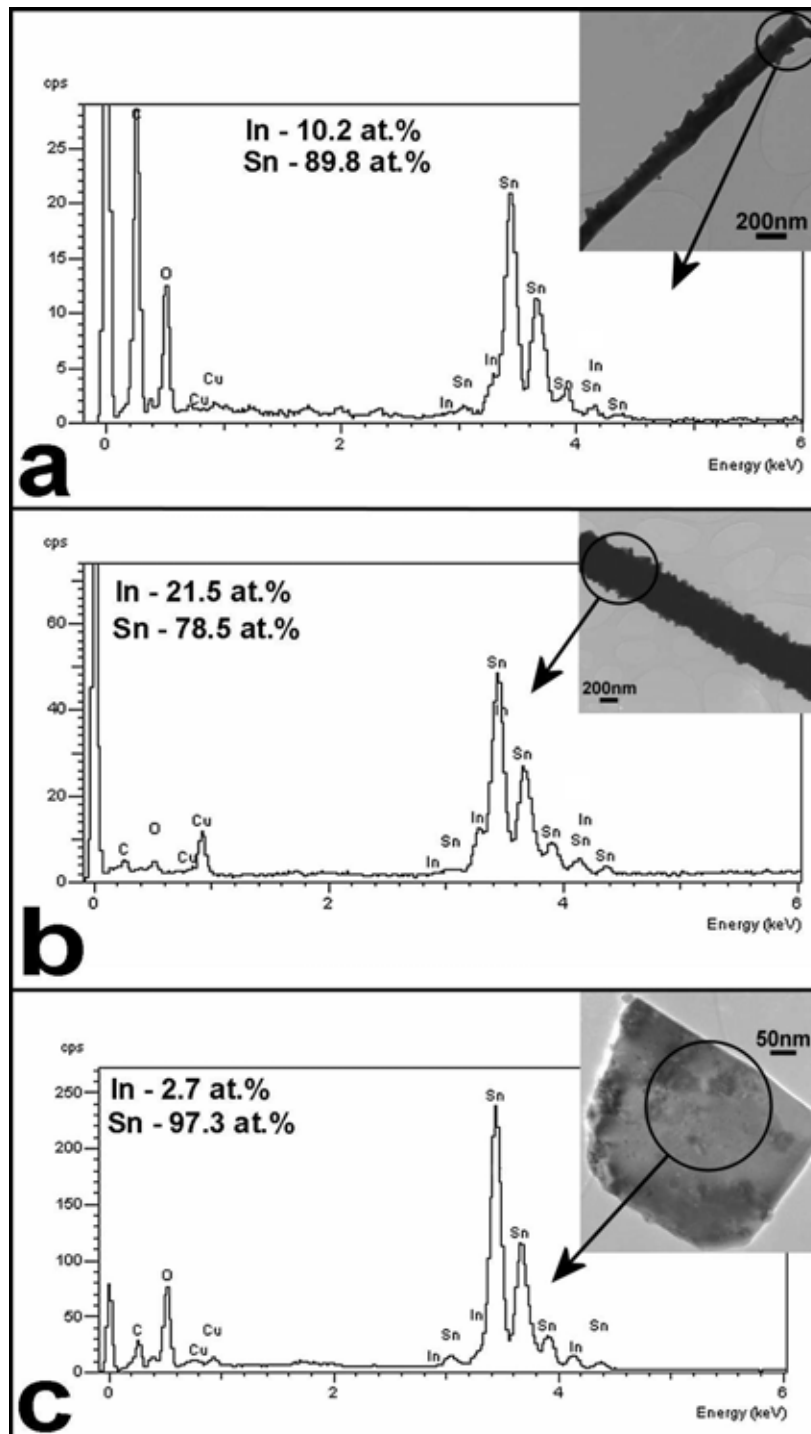


Figura 3.35: Gráficos de EDS das nanoestruturas compoendo a amostra ITO4: a) nanofios, b) nanofitas e c) placas. A amostra foi obtida usando mistura de óxido/metal/grafite a 850°C por 3 horas, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de deposição de 1,8Torr. Os *Insets* mostram as imagens de MET das nanoestruturas sobre as quais foram registrados esses gráficos. Os picos de cobre são devidos à grade (*grid*) de MET usada durante os ensaios.

Os nanofios (Fig. 3.35a) apresentam uma superfície rugosa e têm na sua composição uma porcentagem de quase 90% de estanho. A alta porcentagem de Sn pode ser também devida à superfície rugosa recoberta de sítios de nucleação (*Inset* – Fig. 3.35a) que promovem o crescimento de estruturas compostas. Já as nanofitas contêm uma maior porcentagem de In com uma superfície ainda mais rugosa (Fig. 3.35b). As nanoplacas são compostas praticamente só por estanho (Fig. 3.35c), confirmando a hipótese de crescimento bidimensional desse material.

A Figura 3.36 apresenta imagens de MET-AR de duas das três nanoestruturas compondo a amostra ITO4. Como observado nos gráficos de EDS, os nanofios (Fig. 3.36a) apresentam uma superfície rugosa, recoberta por grãos com orientação e composição diferente do corpo do fio. Os nanofios têm uma morfologia bem definida com seção transversal quadrada. O ensaio SAED (*Inset* – Fig. 3.36a) indicando a direção de crescimento no plano (100) como sendo característica do In_2O_3 com a estrutura cristalina cúbica (*bixbyte*). Já as placas (Fig. 3.36b) apresentam morfologias menos definidas, com o padrão SAED (*Inset* – Fig. 3.36b), característico do SnO_2 tetragonal, indicando o crescimento na direção (100).

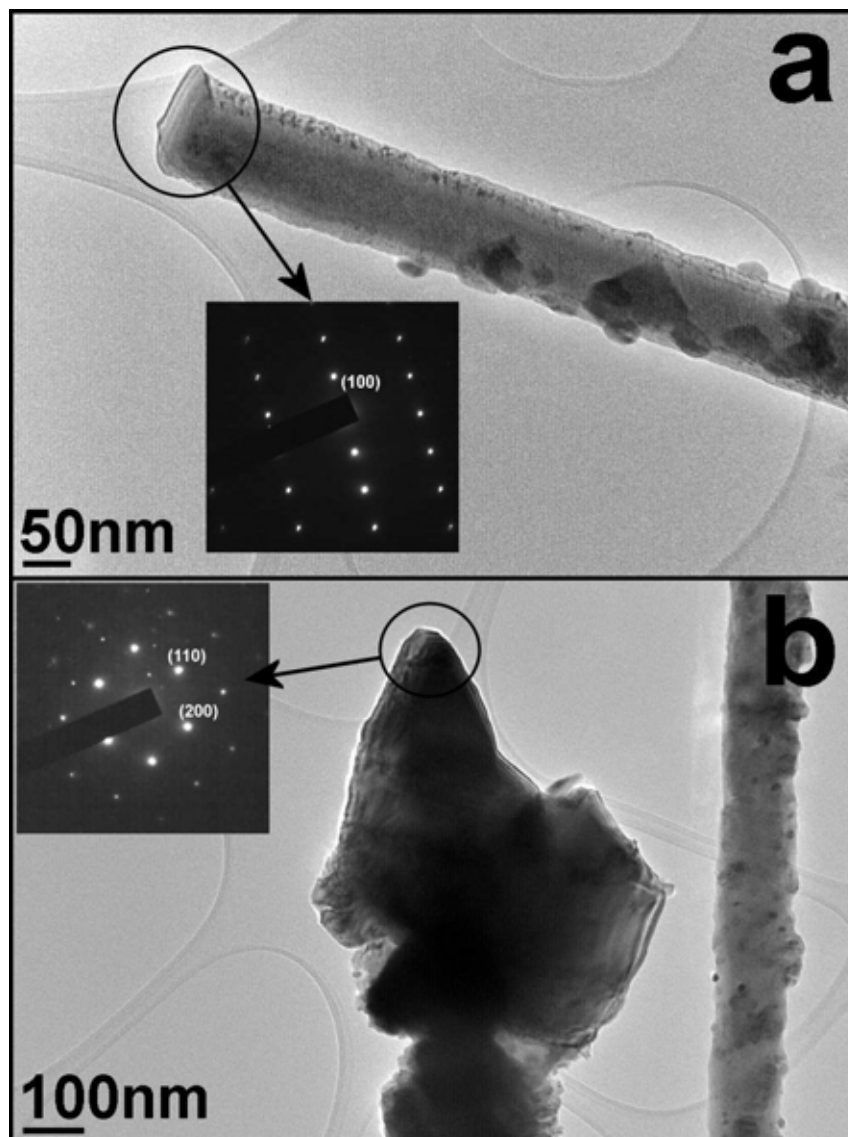


Figura 3.36: Imagens de MET de um nanofio (a) e uma nanoplaca (b) compoendo a amostra obtida a partir de mistura de óxido/metal/grafite, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e uma pressão de deposição de 1,8Torr, a uma temperatura de 850°C por 3 horas – ITO4. Os *Insets* apresentam os SAED dessas nanoestruturas.

A Figura 3.37 apresenta o padrão de DRX da amostra ITO6 obtida usando mistura de óxidos e grafite. A amostra é composta por óxido de índio (JCPDS 71-2194), óxido (JCPDS 88-0287) e monóxido (JCPDS 85-0423) de estanho, além de índio (JCPDS 05-0642) e estanho metálico (JCPDS 04-0673). O filme possui também uma pequena fase residual de ouro. Nenhuma fase apresenta orientação

preferencial, tendo em conta que as intensidades dos picos são idênticas aos dos padrões de difração dos respectivos materiais.

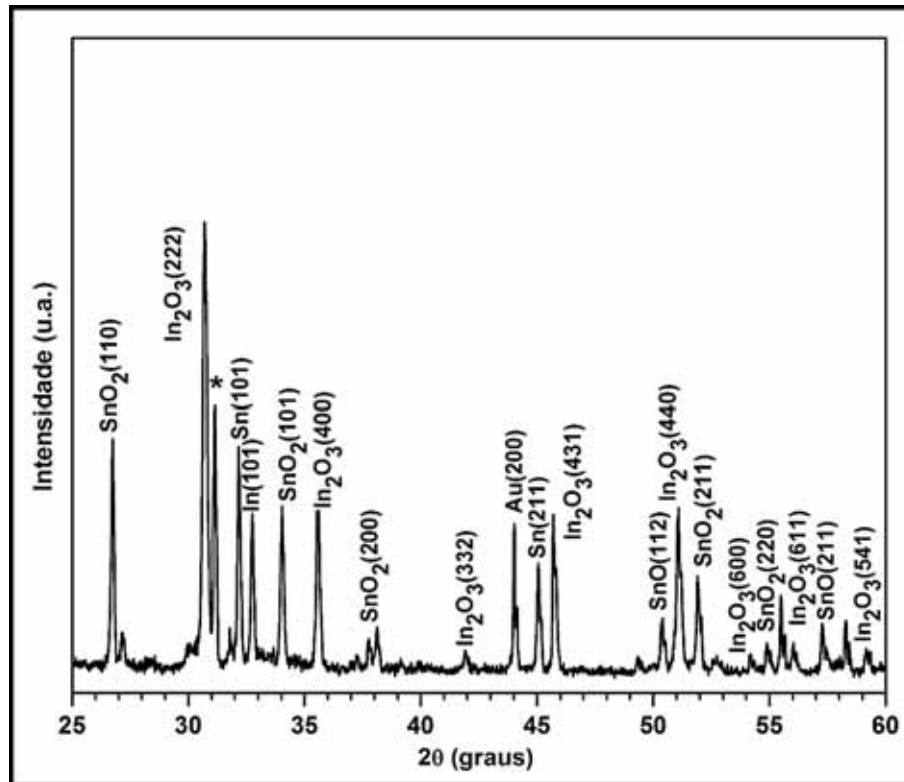


Figura 3.37: Gráficos de DRX da amostra obtida a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas – ITO6.

Já o tratamento térmico a 500°C por 30 minutos em ar, levou à recristalização do material e à formação dos óxidos de índio e estanho, sem nenhuma orientação preferencial, como pode ser observado na Figura 3.38a. O padrão de DRX da amostra ITO7 (Fig. 3.38b) apresenta como fase principal o óxido de índio sem orientação preferencial. A segunda fase presente, SnO₂, tem uma orientação preferencial na direção (111).

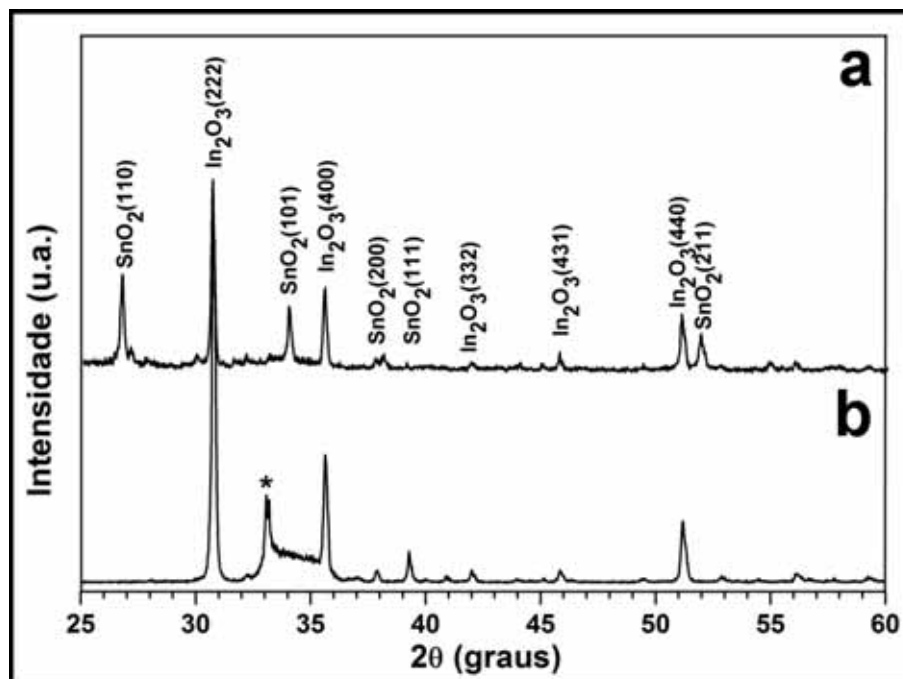


Figura 3.38: Padrões de DRX das amostras tratadas termicamente ITO6 (a) e ITO7 (b). O pico marcado com * é devido ao substrato. As amostras foram obtidas a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr e um tempo de deposição de 2 horas, a temperatura de 700°C e distância fonte-substrato de 10cm (ITO6) e à temperatura de 600°C e distância fonte-substrato de 12cm (ITO7).

A Figura 3.39 apresenta as imagens da superfície e do corte transversal da amostra ITO6 antes e após o tratamento térmico. A amostra é composta por várias estruturas como fios, fitas e cristais de forma não definida (Fig. 3.39a). A imagem de corte transversal desse filme mostra uma camada contínua nanoestruturada da qual surgem fios de mais de 500µm de comprimento (Fig. 3.39b). A maioria dos nanofios tem partículas catalisadoras nas pontas indicando o mecanismo de crescimento como sendo o VLS. Os outros tipos de crescimento são devidos ao VS. Depois do tratamento térmico, pode ser observado na Figura 3.39c que a superfície apresenta cristais finos cobrindo as nanoestruturas existentes, indicando uma recristalização do material, reforçando os resultados de DRX apresentados anteriormente.

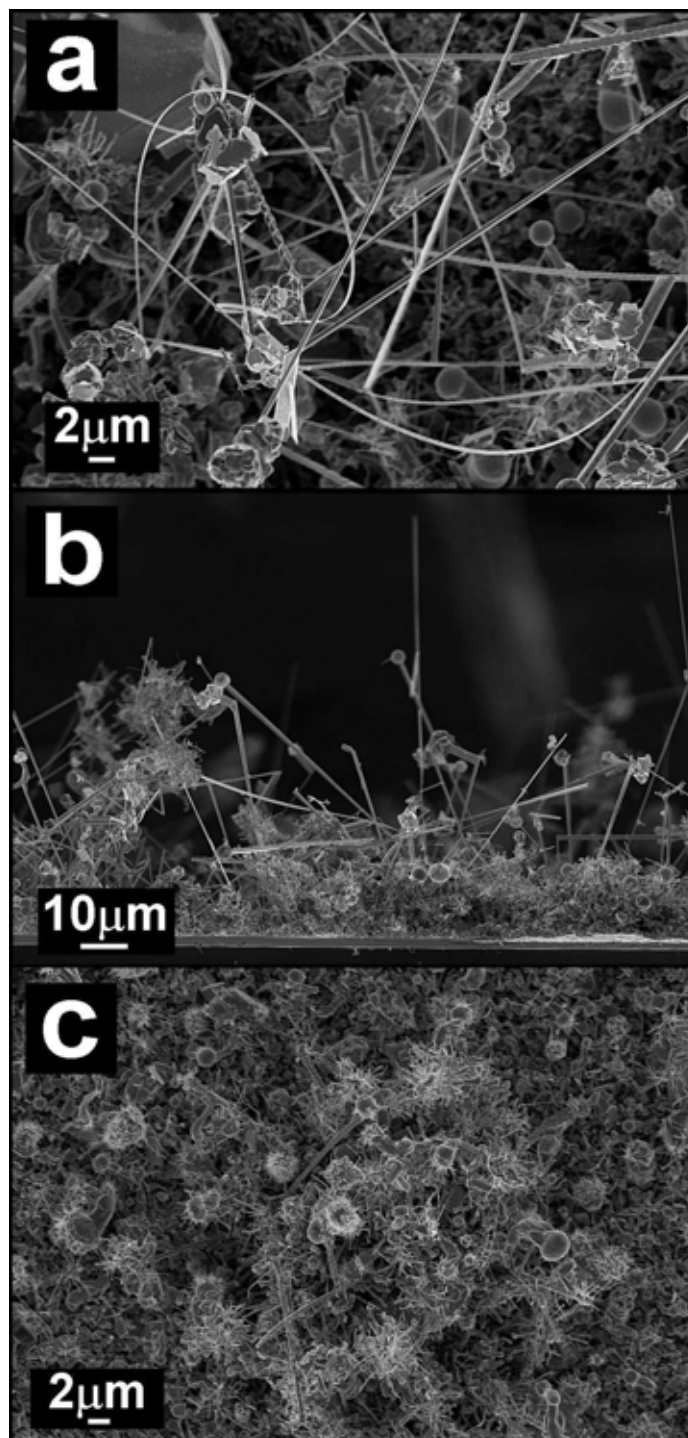


Figura 3.39: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra ITO6 antes do tratamento térmico e da sua superfície depois de tratada (c). A amostra foi sintetizada a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas.

A técnica de XPS foi empregada para determinar a composição da superfície da amostra ITO6 antes e depois do tratamento térmico. A figura 3.40 apresenta os espectros de XPS correspondentes ao $\text{In}3d_{3/2}$ (Fig. 3.40a), $\text{Sn}3d_{5/2}$ (Fig. 3.40b) e O_{1s} (Fig. 3.40c) para a amostra ITO6 antes do tratamento térmico. Pode ser observado tanto no espectro do índio como no do estanho a existência de uma porcentagem relativamente alta de metal, confirmando os resultados de DRX. Mais ainda, os picos $\text{In}3d_{3/2}$ e $\text{Sn}3d_{5/2}$ se encontram em energias menores do que as dos respectivos óxidos, de 444,8eV para In_2O_3 a 444,57eV e de >486,6eV para SnO_2 a 486,53 eV, respectivamente. A diminuição na energia de ligação é um indicio de deficiência de oxigênio [PENG, 2002; LI, 2005]. Os picos compondo o espectro do oxigênio (Fig. 3.40c) centrados em 530,21eV e em 531,7eV são característicos das ligações de oxigênio com índio e estanho respectivamente, mostrando a existência de In^{3+} e Sn^{4+} nessa amostra. Os dados apontam uma maior porcentagem de átomos de índio ligados ao oxigênio quando comparados com os das ligações Sn-O. Isso é um indicio de maior teor de estanho metálico na superfície do filme.

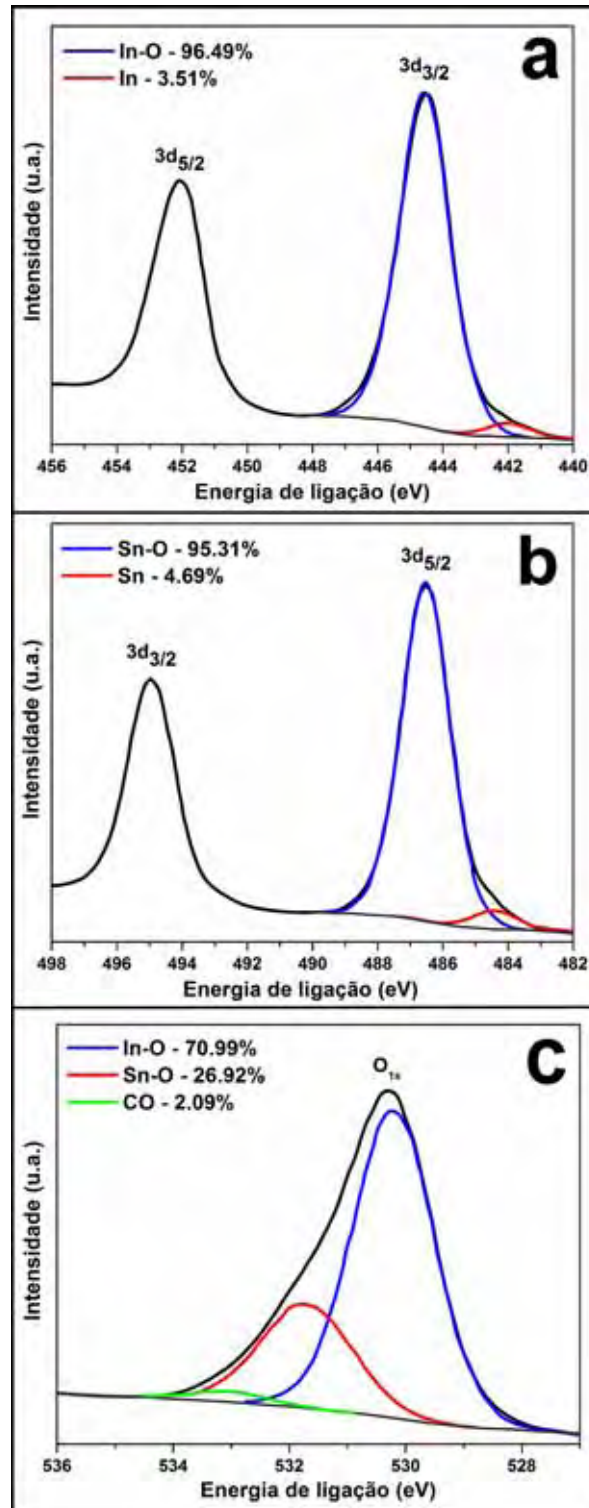


Figura 3.40: Espectros de XPS do In (a), Sn (b) e O (c) para a amostra ITO6 sem tratamento térmico. A amostra foi obtida a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas.

Já o tratamento térmico levou a mudanças na composição da amostra como pode ser observado nos espectros de XPS apresentados na Figura 3.41. A diminuição das quantidades de metal na composição da amostra é indicada nos gráficos do $\text{In}3d_{3/2}$ (Fig. 3.41a) e $\text{Sn}3d_{5/2}$ (Fig. 3.41b). As energias de ligação de 444.9eV para índio e de 486.9eV para o estanho são parecidas aos padrões dos respectivos óxidos, reforçando as informações obtidas por MEV-EC e DRX de um maior grau de cristalinidade da amostra tratada. No espectro do oxigênio pode se observar um aumento nas ligações Sn-O também devido à recristalização do material.

Nos espectros do oxigênio, tanto para amostra não tratada (Fig. 3.40c) como para a tratada termicamente (Fig. 3.41c), existe uma pequena porcentagem de carbono na sua composição indicada pelo pico característico da ligação C-O. Isso pode ser devido à exposição da amostra a atmosfera ambiente.

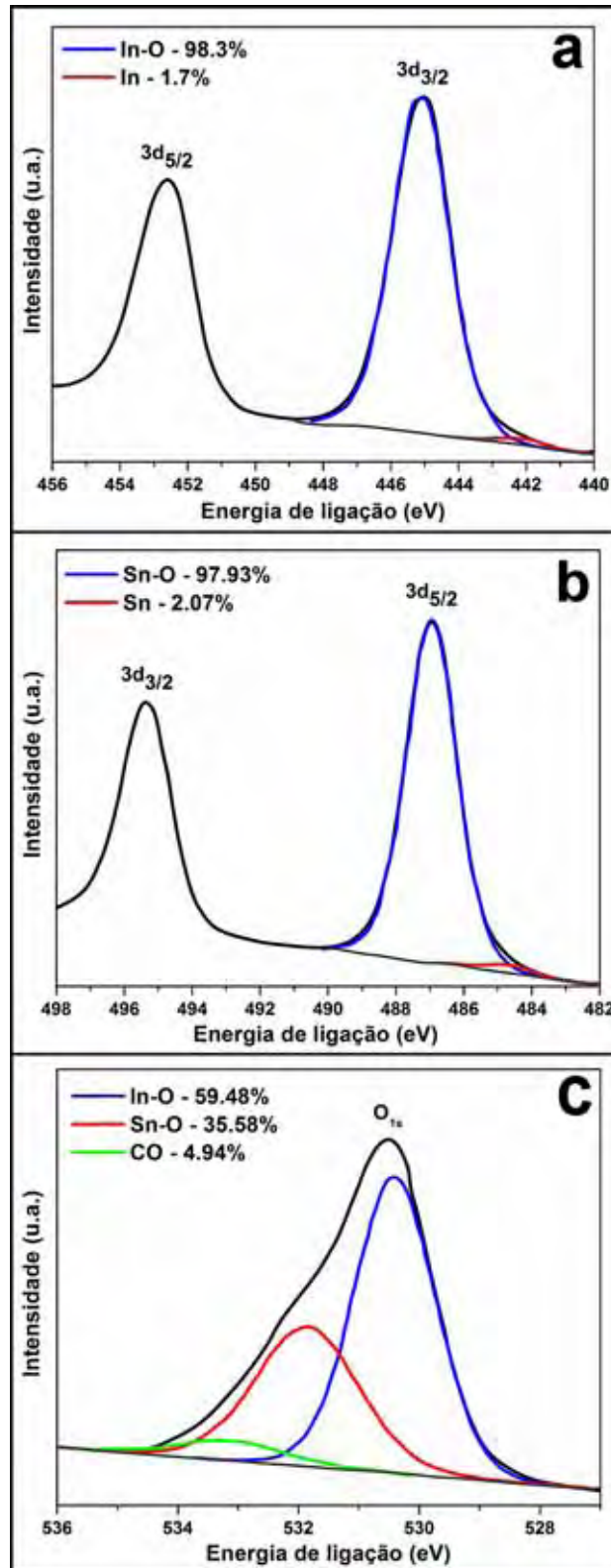


Figura 3.41: Espectros de XPS do In (a), Sn (b) e O (c) para a amostra ITO6 após o tratamento térmico. A amostra foi obtida a partir de mistura de óxidos e grafite, usando uma distância fonte-substrato de 10cm e uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr, a uma temperatura de 700°C por 2 horas.

A Figura 3.42 apresenta as imagens de MEV-EC da superfície (Fig. 3.42a) e da secção transversal (Fig. 3.42b) da amostra ITO7.

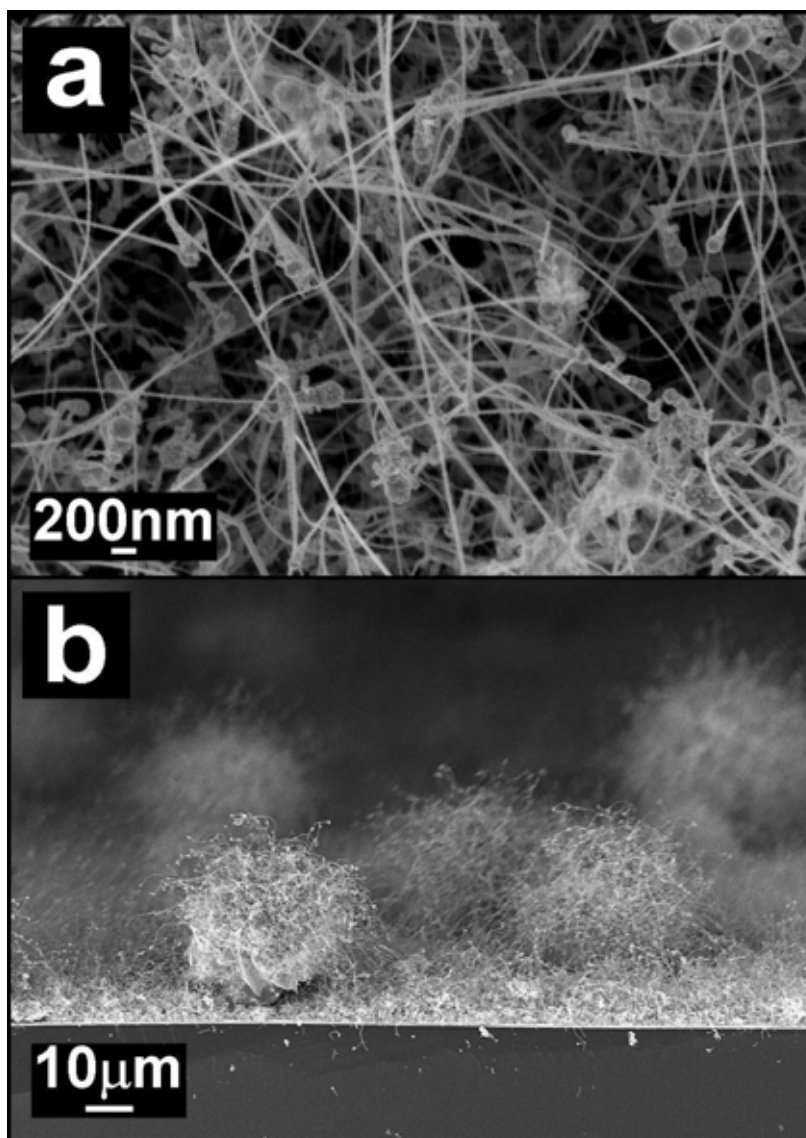


Figura 3.42: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado obtido a partir de mistura de óxidos e grafite à temperatura de 600°C por 2 horas, usando uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – ITO7.

O aumento na distância fonte-substrato e a diminuição da temperatura do substrato levaram a obtenção de nanofios de 10nm em diâmetro, interligados e com

alta cobertura de substrato (Fig. 3.42a). A imagem de corte transversal mostra a existência de cristais grandes, esféricos e com mais de 20 μ m de altura (Fig. 3.42b), sendo isso um indicio de um alto teor de fase líquida durante a deposição. Os nanofios apresentam partículas catalisadoras nas pontas que são características para o mecanismo de crescimento VLS.

Concluindo, a técnica de evaporação térmica comprovou-se inadequada para a obtenção de nanoestruturas de ITO. Do mesmo modo, independentemente das matérias primas ou das condições de síntese usadas (Tabela 3), as camadas nanoestruturadas foram compostas por duas fases distintas: óxido de índio e óxido de estanho. Isso é devido à diferença na pressão de vapor de cada material levando a formação dessas duas fases distintas e não da de ITO como desejado.

3.4.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de gases baseados em nanoestruturas de misturas de óxidos ($\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$)

As amostras baseadas em misturas de óxidos e testadas como sensores de gases foram ITO2, ITO5 e ITO7. Os três dispositivos são caracterizados por uma resistência inicial baixa devido à existência da camada contínua na base dos nanofios. Essa camada age como um filme fino sensor, influenciando no tempo de resposta e na sensibilidade dos dispositivos.

A Figura 3.43 apresenta a resistência em função do tempo de ensaio para a amostra ITO2. O desempenho do dispositivo para temperatura de teste de 210°C é insatisfatório, com a sua resposta não ultrapassando meia ordem de grandeza e sem recuperação em atmosfera de nitrogênio. Aumentando a temperatura para o valor de 300°C, a resistência do sensor muda em quase uma ordem de grandeza,

mas ainda não apresenta uma boa recuperação. É importante ressaltar que a resistência de base muda à medida que o dispositivo é submetido aos ciclos de gases oxidantes, indicando uma mudança estrutural e irreversível do material. Isso é devido ao alto teor de defeitos que as amostras de mistura de óxidos apresentam, como evidenciado nos ensaios de EDS, EDX e DRX apresentados anteriormente. A combinação camada contínua/nanoestruturas leva a uma resposta muito lenta nas duas atmosferas de ensaios, devido ao tempo de adsorção/desorção do oxigênio nesse filme.

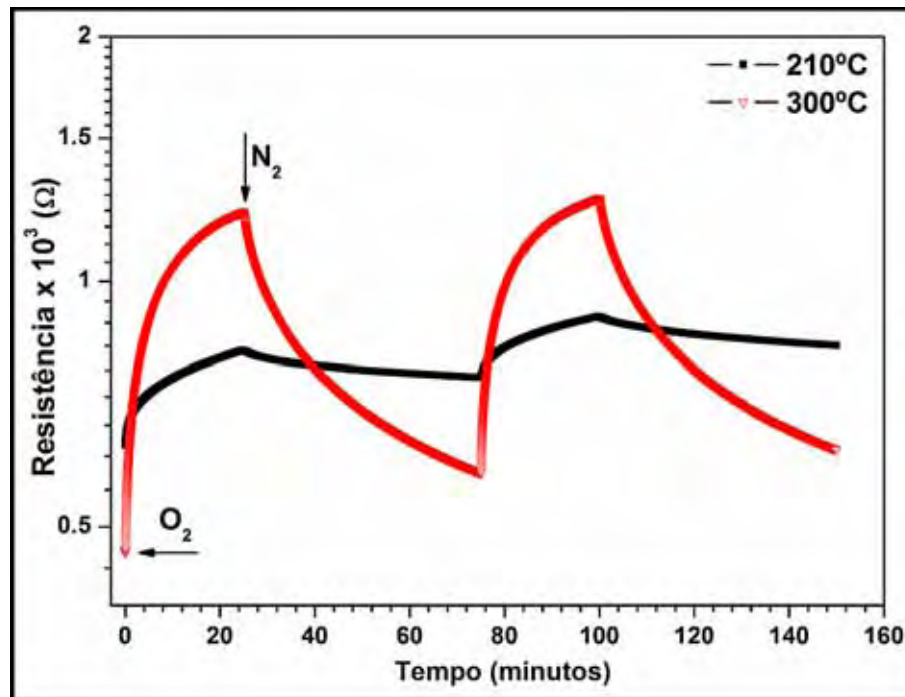


Figura 3.43: Resistência em função do tempo de ensaio, em diferentes temperaturas, para a amostra sintetizada a partir de mistura de metais usando uma distância fonte-substrato de 8cm, pressão de deposição de 1,5Torr e tempo de 2 horas, a uma temperatura de deposição de 800°C – ITO2.

O sensor ITO5 proporciona uma resposta insatisfatória (Fig. 3.44) mesmo para maior temperatura usada (300°C). A resistência não estabiliza em nenhum dos dois

ciclos de O₂ mesmo depois de um tempo de ensaio de 25 minutos. A recuperação em nitrogênio é muito lenta, o sensor não alcançando o valor inicial da resistência de 49Ω após 50 minutos de ensaio. A instabilidade do sensor indica uma mudança estrutural e irreversível do material, tendo o mesmo padrão de resposta da amostra ITO2.

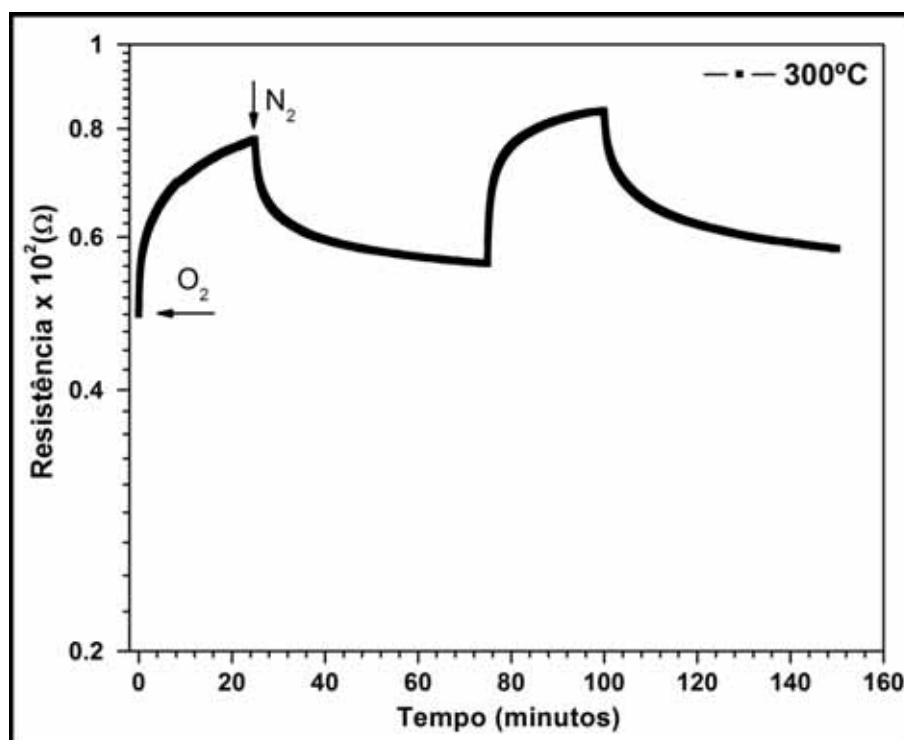


Figura 3.44: Resistência em função do tempo de ensaio para a amostra ITO5, usando uma temperatura de trabalho de 300°C. O filme foi obtido a partir de mistura de óxido/metal/grafite a uma temperatura de deposição de 900°C por 3 horas, usando uma distância fonte-substrato de 8cm e pressão de deposição de 1,5Torr.

A Figura 3.45 apresenta a resistência em função do tempo de ensaio para a amostra ITO7 que proporciona uma leve melhora na estabilidade quando comparada com os demais sensores de gases baseados em mistura de óxidos. A resposta do dispositivo em 220°C é muito baixa, a sua resistência mudando 50Ω em oxigênio

para 59Ω depois de 33 minutos de teste. Para o mesmo tempo de ensaio em atmosfera inerte, o sensor volta ao valor inicial da resistência indicando boa estabilidade. Aumentando a temperatura para o valor de 300°C , a resposta do sensor é ainda baixa, com a sua resistência mudando em um pouco mais de 0,2 ordens de grandeza.

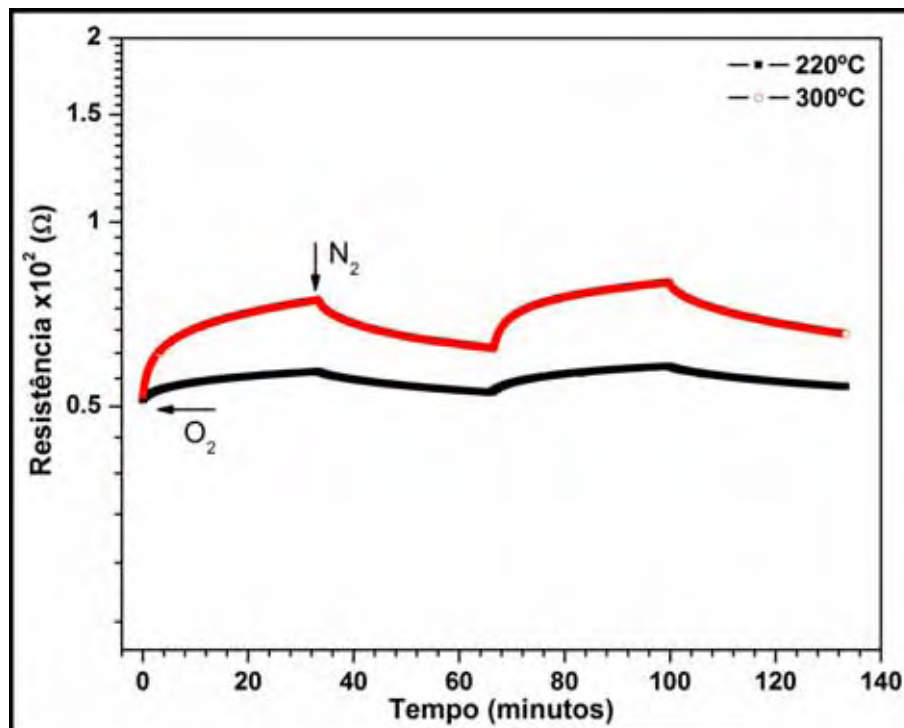


Figura 3.45: Resistência em função do tempo de ensaio, em diferentes temperaturas, para o sensor nanoestruturado obtido a partir de mistura de óxidos e grafite a temperatura de 600°C por 2 horas, usando uma pressão de nitrogênio de 1,5Torr e uma distância fonte-substrato de 12cm – ITO7.

Comparando essas respostas com as obtidas para os sensores de gases nanoestruturados de óxido de índio e de óxido de estanho, fica evidente que o uso de nanoestruturas de mistura de óxidos, obtidos nas condições de síntese apresentadas na Tabela 3, não é adequado para a construção desses dispositivos. A existência de duas fases com morfologia, estrutura e propriedades distintas, tendo

diferentes graus de sensibilidade aos gases de teste influenciam no desempenho final desses sensores. Eles proporcionaram uma sensibilidade muito menor do que os baseados só em nanoestruturas de óxidos de índio ou de estanho, com falta de reprodutibilidade, estabilidade e tendo tempos característicos de resposta e recuperação muito longos.

CAPÍTULO 4

FABRICAÇÃO DE NANOESTRUTURAS POR SÍNTESE HIDROTÉRMICA E CONSTRUÇÃO E TESTE DE DISPOSITIVOS FOTODETECTORES DE ULTRAVIOLETA

4.1. Deposição de camadas catalisadoras por *sputtering*

Como apresentado no Capítulo 1, Item 1.3.2, os métodos químicos são, na maioria dos casos, usados para a obtenção do material em forma de pó micro ou nanoestruturado. Com a necessidade crescente de fabricação dos materiais em forma de camadas nanoestruturadas, foram desenvolvidas técnicas para sua obtenção diretamente na síntese. Em geral, a dificuldade de obtenção dessas camadas durante o processo hidrotérmico é devido à baixa aderência ao substrato dos materiais a serem sintetizados. Uma das técnicas mais usadas é o recobrimento do substrato com catalisador metálico e a introdução do mesmo dentro do frasco de síntese. O recobrimento do substrato é feito, em geral, por métodos físicos de deposição (*sputtering*, ablação a laser ou evaporação térmica), que garantem boa aderência do catalisador ao substrato e, conseqüentemente, a obtenção do material em forma de filme nanoestruturado [RAO, 2003; KUCHIBHATLA, 2007]. Para melhorar a aderência também são usadas camadas de catalisador depositadas por *spin-coating* e tratadas termicamente a diferentes temperaturas [GUO, 2005; GOVENDER, 2004].

Filmes finos de titânio e zinco foram depositados por *RF* e *DC sputtering*, respectivamente, sobre diferentes substratos (Si, Si/SiO₂ e SiO₂/FTO) para a obtenção de camadas catalisadoras que favoreceram o crescimento anisotrópico

dos nanofios diretamente em solução. A pressão de argônio durante a deposição foi de 2×10^{-2} Torr e os filmes foram depositados à temperatura ambiente ou à 200°C. A potência *RF* de 100W e a taxa de deposição de 1.4Å/s levaram a uma espessura medida *in-situ* de aproximadamente 15nm para o Ti. Para a deposição de Zn por *DC sputtering* foi usada uma potência de 20W e uma taxa de deposição de 1Å/s, com o filme atingindo uma espessura de 50nm. As espessuras foram medidas durante a deposição usando um monitor de espessura com cristal de quartzo (Fig. 3.1b – Capítulo 3, Item 3.1). As camadas assim obtidas foram denominadas Zn1 para o conjunto Ti depositado a 200°C e Zn depositado a temperatura ambiente e Zn2 para as duas camadas depositadas a temperatura ambiente. Os filmes de Ti sob as camadas de zinco oferecem uma melhor aderência do catalisador ao substrato.

A figura 4.1 apresenta imagens de MEV-EC da superfície desses filmes catalisadores. Os filmes são caracterizados por tamanho de grão pequeno e alta porosidade devido à alta pressão de deposição. Dependendo da temperatura de deposição do Ti, a morfologia dos filmes muda de grãos pequenos na amostra Zn1 (Fig. 4.1a) para placas quando as duas camadas são depositadas à temperatura ambiente (Fig. 4.1b). Essas morfologias são favoráveis ao crescimento anisotrópico por apresentarem alta porosidade e grande superfície, promovendo assim a nucleação e crescimento de nanoestruturas.

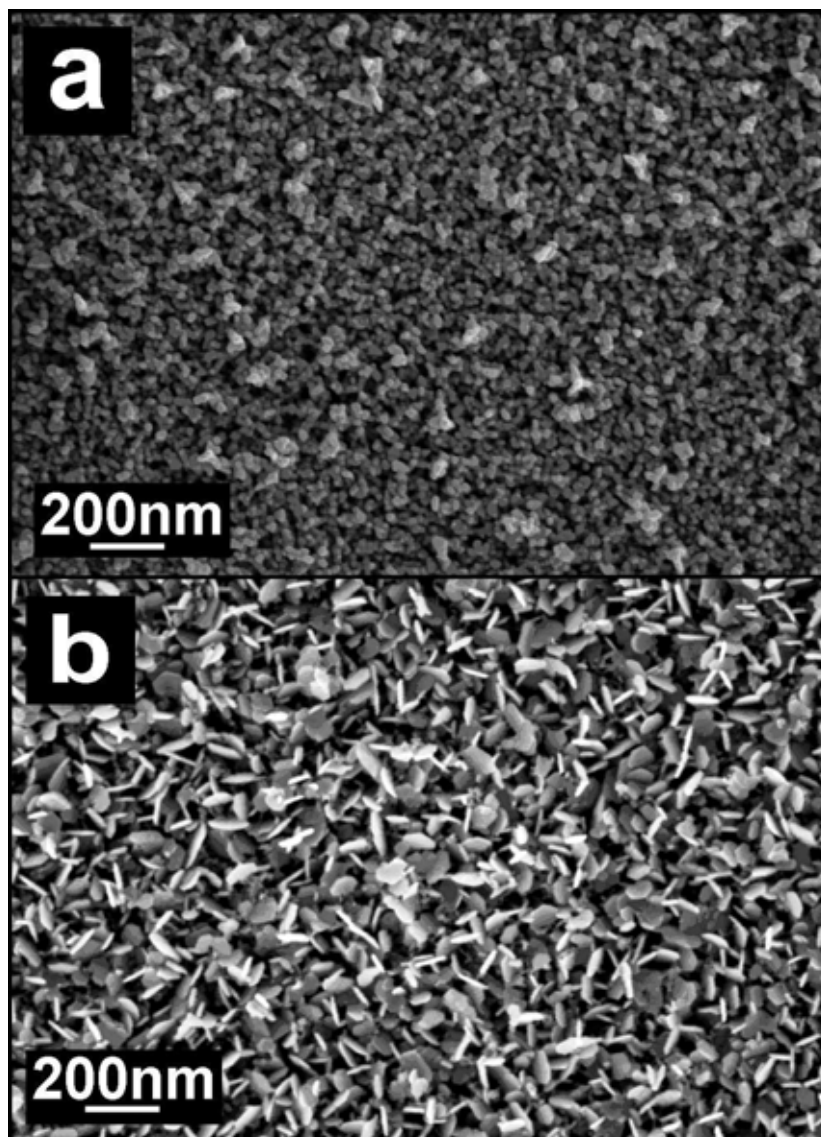


Figura 4.1: Imagens de MEV-EC da superfície das camadas catalisadoras de Ti/Zn depositadas por RF e DC *Sputtering*: a) o Ti depositado a 200°C e o Zn depositado à temperatura ambiente – Zn1 e b) os dois filmes metálicos depositados à temperatura ambiente – Zn2.

4.2. Síntese hidrotérmica de nanobastões de ZnO

4.2.1. Procedimento experimental

Soluções aquosas de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) e hexametilenotetramina ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ – HMTA) foram usadas como precursores para obtenção de nanoestruturas em forma de pós e filmes nanoestruturados. O nitrato de zinco e o agente direcionador de crescimento (ADC) foram individualmente dissolvidos em água destilada, com as soluções de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}_4$ adicionadas gota a gota nas soluções de zinco para obter precursores com diferentes concentrações molares. Para a obtenção dos filmes nanoestruturados diretamente na solução, os substratos com camadas catalisadoras metálicas de Ti/Zn foram pendurados com fita de *Teflon*® dentro do frasco de síntese, imersos no precursor, e o sistema foi vedado (Fig. 2.3a – Capítulo 2, Item 2.2). Os tratamentos foram feitos na placa aquecedora, em banho de vaselina quente e sob agitação contínua (Fig. 2.3b – Capítulo 2, Item 2.2), sendo usados diferentes tempos e temperaturas de síntese. Depois da síntese, o reator hidrotérmico foi deixado resfriar naturalmente ou submetido a um processo de resfriamento rápido (*quenching*) em banho de vaselina fria (25°C). A temperatura de síntese foi diminuída pela metade depois de 1 minuto que o reator foi mergulhado no respectivo banho. Só para comparar, com o resfriamento natural, uma diminuição de até 20% na temperatura de síntese era observada depois de mais de uma hora.

As amostras, tanto em forma de pó como de filmes nanoestruturados, foram lavadas várias vezes com etanol, acetona e água destilada e secas em estufa a uma temperatura de 75°C. O conjunto completo das condições de síntese é apresentado

na Tabela 4. Os pós e os filmes nanoestruturados foram caracterizados por DRX (Rigaku Rint 2000), MEV-EC (Zeiss Supra 35) e MET (Jeol JEM 2100).

Tabela 4: Condições de síntese dos pós e dos filmes nanoestruturados de ZnO obtidos por síntese hidrotérmica.

Nome amostra (pó)	Nome amostra (filme)	Concentração Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O (mol/L)	Concentração C ₆ H ₁₂ N ₄ (mol/L)	pH	Temperatura (°C)	Tempo (min.)	Substratos	Resfriamento
ZO1p	-	0,055	0,1	6,95	110	360	-	rápido
ZO2p	-	0,0275	0,01	6,3	110	360	-	natural
ZO3p	ZO3f	0,0055	0,01	6	110	180	Si/SiO ₂ /Zn2	natural
ZO4p	ZO4f	0,0055	0,01	6	110	180	Si/SiO ₂ /Zn2	rápido
ZO5p	ZO5f	0,055	0,1	6,95	110	360	Si/SiO ₂ /Zn2	natural
ZO6p	ZO6f	0,055	0,1	6,95	110	360	Si/SiO ₂ /Zn2	rápido
-	ZO7f	0,055	0,01	6,65	110	360	Si/SiO ₂ /Zn2	natural
-	ZO8f	0,055	0,01	6,65	110	360	Si/SiO ₂ /Zn2	rápido
-	ZO9f	0,055	0,1	6,95	110	360	vidro/FTO/Zn2	natural
-	ZO10f	0,0055	0,01	6	55	180	Si/Zn1	natural
ZO11p	ZO11f	0,0275	0,1	6,5	110	360	Si/SiO ₂ /Zn2	natural
ZO12p	ZO12f	0,0275	0,1	6,5	110	360	Si/SiO ₂ /Zn2	rápido
-	ZO13f	0,0055	0,01	6	55	180	Si/Zn1 e Si/Zn2	natural
-	ZO14f	0,055	0,1	6,95	110	90	Si/SiO ₂ /Zn1	natural
-	ZO15f	0,055	0,1	6,95	110	90	Si/SiO ₂ /Zn1	rápido

Os sensores de UV foram construídos a partir de filmes nanoestruturado obtidos *in-situ* ou depositados por *spin-coating*. Para a obtenção das amostras por *spin-coating*, os pós foram dispersos por ultra-som em álcool isopropílico e depositados sobre substratos de Si/SiO₂ usando uma velocidade de 300 rotações por minuto (*rotations per minutes* – rpm) e um tempo de 15 segundos. Foram depositadas 4 camadas, sendo aplicado a cada uma delas um tratamento rápido na estufa a 75°C por 5 minutos, com um tratamento final em forno tubular a 500°C, em ar, por 30 minutos.

Máscaras de sombra de aço inoxidável (Fig. 3.4a – Capítulo 3, Item 3.2.1) foram usadas para depositar os eletrodos superiores de ouro ou platina por *sputtering* usando potência RF de 150W, pressão de deposição de 2×10^{-2} mbar de Ar e temperatura de 200°C. A espessura dos eletrodos, medida *in-situ*, foi de 150nm.

A resposta dos sensores de luz, baseados em filmes nanoestruturados obtidos durante a síntese ou depositados por *spin-coating*, foi registrada à temperatura ambiente usando uma lâmpada com vapor de Hg com $\lambda = 245-366$ nm (Fig. 2.6 – Capítulo 2, Item 2.4) e lâmpada de halogênio.

As medidas elétricas foram realizadas usando os equipamentos Solartron SI1287A ou Keithley 6430 SourceMeter, aplicando diferentes voltagens e usando diferentes fontes e intensidades de luz, como esquematizado na Figura 4.2.

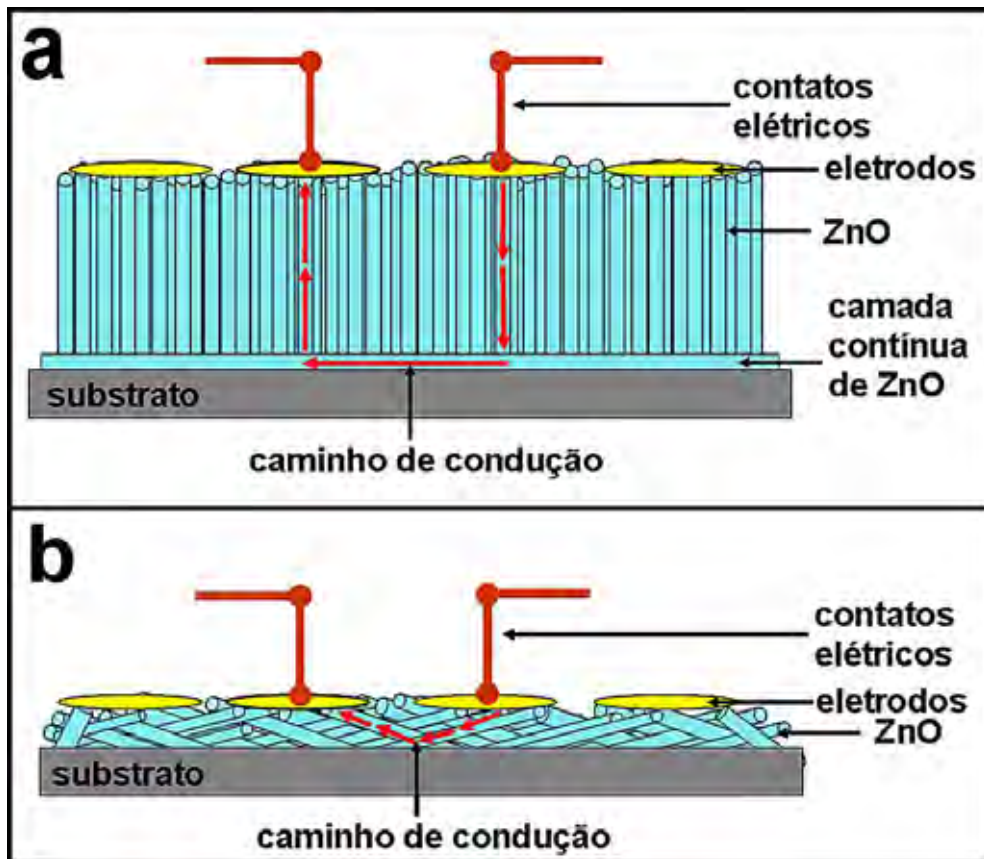


Figura 4.2: Esquemas das configurações usadas para o teste, por meio de medidas elétricas, dos fotodetectores nanoestruturados baseados em nanobastões de ZnO: a) crescidos diretamente na síntese sobre substratos com camadas catalisadoras de zinco e b) depositados por *spin-coating* sobre substratos de silício oxidado, a partir de suspensões de pós.

4.2.2. Resultados e discussão

4.2.2.1. Caracterização morfológica e estrutural

Ainda não existe uma explicação aceita por toda comunidade científica em relação ao mecanismo de crescimento do ZnO em solução, mas um modelo já proposto por vários autores é o modelo das faces polares do cristal. Estruturalmente o ZnO tem três tipos de planos de base: o plano polar (0001) e os planos apolares ($2\bar{1}\bar{1}0$) e (01 $\bar{1}0$). Durante a síntese hidrotérmica a taxa de crescimento do óxido de zinco é maior na direção (0001), devido à maior energia de superfície que nas direções apolares. Esta diferença induz o crescimento anisotrópico [YOSHIMURA, 2008; CAO, 2008; GOVENDER, 2004].

Vários artigos relatam estudos sobre o crescimento do ZnO em solução aquosa, usando diferentes ADCs. Boyle *et al.* [BOYLE, 2002] estudaram a influência de diferentes substratos e contra-íons na formação de nanoestruturas de ZnO com o mesmo precursor usado nesta pesquisa e uma temperatura de 75°C. Yamabi *et al.* [YAMABI, 2002] reportam a influência do pH sobre o crescimento de filmes nanoestruturados de ZnO com estrutura hexagonal *wurtzite* sobre diferentes substratos, usando sais de amônio e agentes complexantes. Segundo esse estudo, o pH tem uma alta influência sobre a nucleação das nanoestruturas, sendo o mais eficiente em valores neutros [GUO, 2005; YAMABI, 2002].

Indiferentemente dos sais usados para obtenção do óxido de zinco em forma nanoestruturada, o ADC mais utilizado é o HMTA [AFANASIEV, 2008; GUO, 2005; GOVENDER, 2004; VAYSSIERES, 2003; BOYLE, 2002]. É uma amina terciária solúvel em água e também uma espécie tetradentada que pode ter um papel

específico na cristalização de nanoestruturas altamente orientadas. Existem duas teorias ligadas a influência desse ADC no crescimento anisotrópico de materiais em solução. Por um lado, sugere-se a formação de pontes de hidrogênio estáveis com os metais de transição, não estando diretamente ligada ao metal, mas às moléculas de água através dessas pontes. Isso facilita a cristalização do ZnO em nanoestruturas unidimensionais [AFANASIEV, 2008]. Por outro lado, devido à baixa basicidade e formação de complexos metálicos, foi sugerido que o principal papel dessa amina seria agir como um tampão de pH. As espécies OH^- liberadas na solução durante a sua decomposição em formaldeído e amônia com o aumento da temperatura controlam o pH do meio. Essas espécies promovem a precipitação de hidróxidos de metal e/ou óxidos [GOVENDER, 2004]. Até agora não está muito claro qual dos dois é o papel deste ADC no crescimento anisotrópico, sendo necessários mais estudos nessa direção.

A Figura 4.3 apresenta os difratogramas de raios-X típicos de alguns pós de ZnO obtidos por síntese hidrotérmica. Os difratogramas indicam que todos os pós são formados apenas por cristais de ZnO com estrutura hexagonal (*wurtzite*), não sendo detectada a presença de fase residual. As intensidades relativas dos picos são semelhantes às intensidades do padrão de difração de pó de óxido de zinco policristalino com estrutura hexagonal (JCPDS 36-1451).

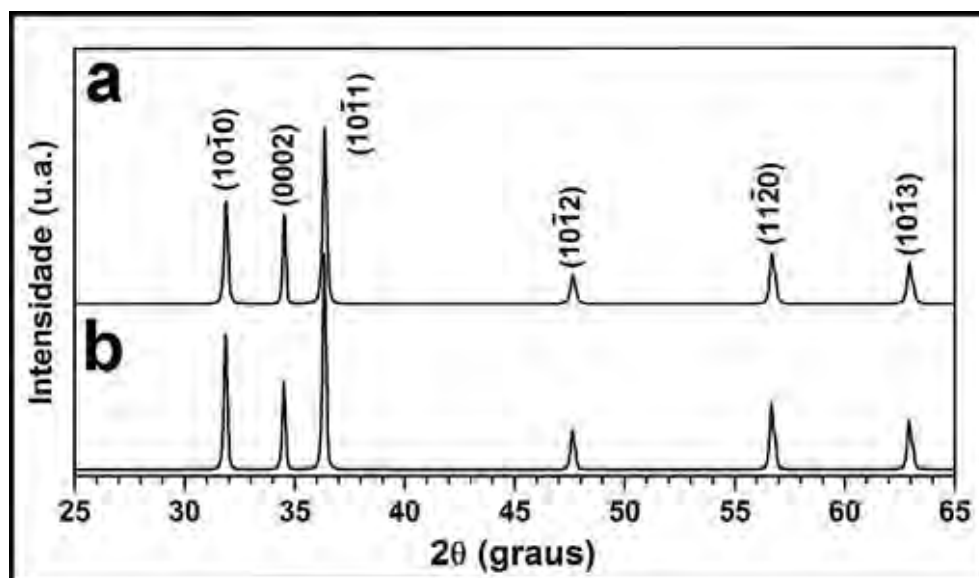


Figura 4.3: Padrões de difração de raios-X das amostras em forma de pó obtidas a 110°C por 6 horas, usando uma concentração molar de: a) 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA e resfriamento rápido – ZO1p e b) 0,0275 de Zn e 0,01 de HMTA com resfriamento natural – ZO2p.

As Figuras 4.4 e 4.5 mostram imagens de MEV-EC de algumas amostras de ZnO em forma de pó obtidas a 110°C, usando diferentes concentrações molares de zinco, razões molares metal:ADC e taxas de resfriamento. O uso de nitrato de zinco e HMTA levam à formação de cristais grandes, com alguns micrômetros de espessura e comprimento. Todas as amostras em forma de pó assim obtidas são caracterizadas pela formação de cristais duplos ou múltiplos, formando estrelas. Os bastões apresentam diâmetros entre 1 e 3µm com ponta afinada que pode chegar a menos de 200nm (Fig. 4.4). A união de cristais em forma de estrelas é devida à rápida nucleação em pHs neutros ou levemente ácidos, como os usados nesta pesquisa. Quando o núcleo se torna estável, pode ocorrer crescimento de um só cristal ou crescimento múltiplo nas suas faces, levando à formação dessas estruturas [PAL, 2005; GOVENDER, 2004].

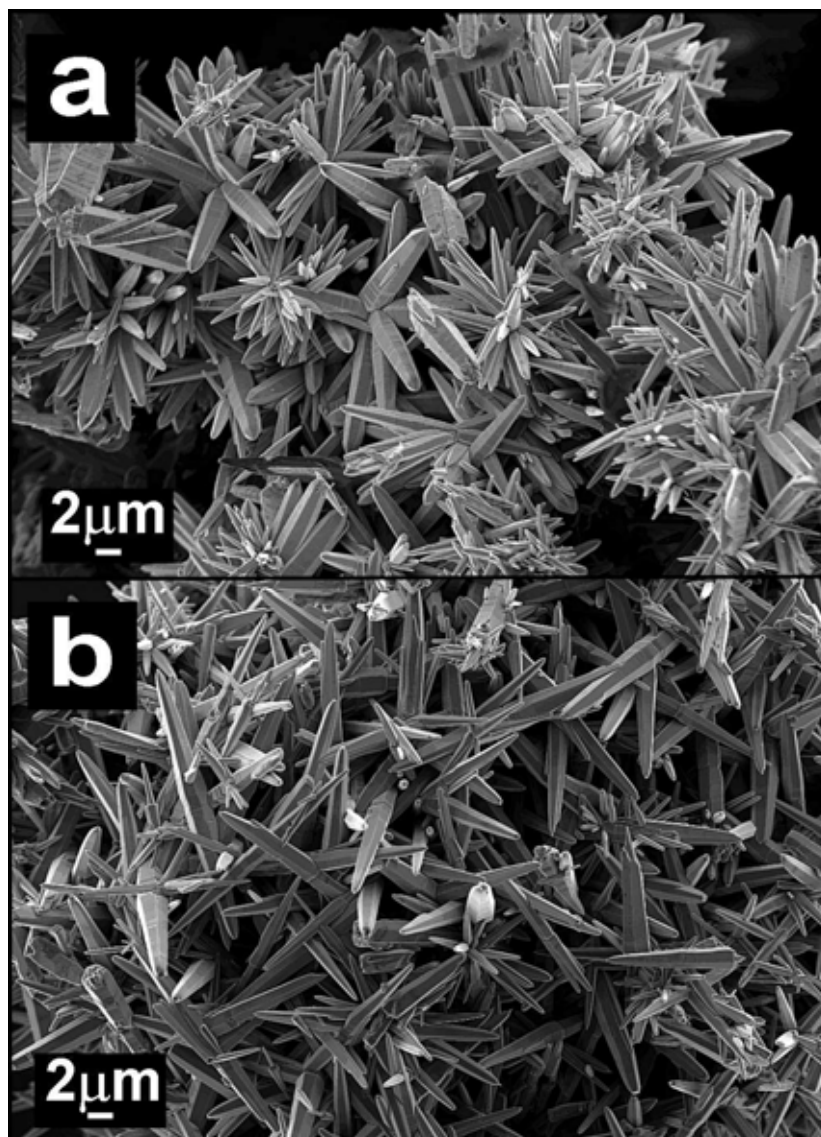


Figura 4.4: Imagens de MEV-EC das amostras em forma de pó obtidas a 110°C por 6 horas, usando uma concentração molar de: a) 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA e resfriamento rápido – ZO1p e b) 0,0275 de Zn e 0,01 de HMTA com resfriamento natural – ZO2p.

A influência da taxa de resfriamento na morfologia dos pós pode ser melhor observada nas amostras ZO3p e ZO4p, ilustradas nas Figuras 4.5a e 4.5b, respectivamente. As amostras foram sintetizadas por 3h usando razão molar metal:ADC de 1:2. Enquanto a amostra resfriada naturalmente (Fig. 4.5a) apresenta as mesmas características dos pós apresentados anteriormente, com diâmetro de cristal de 500nm e comprimento de 5μm, a amostra submetida ao processo de

quenching (Fig. 4.5b) apresenta tamanho de cristal menor (diâmetro de ~200nm) com a forma hexagonal menos definida. O diâmetro menor dessas nanoestruturas se deve à diminuição da concentração de zinco, esses resultados são consistentes com os relatados na literatura [VAYSSIERES, 2003]. Os resultados foram reproduzidos para todas as sínteses de nanobastões de ZnO em forma de pó, usando diferentes concentrações molares e os dois tipos de resfriamento.

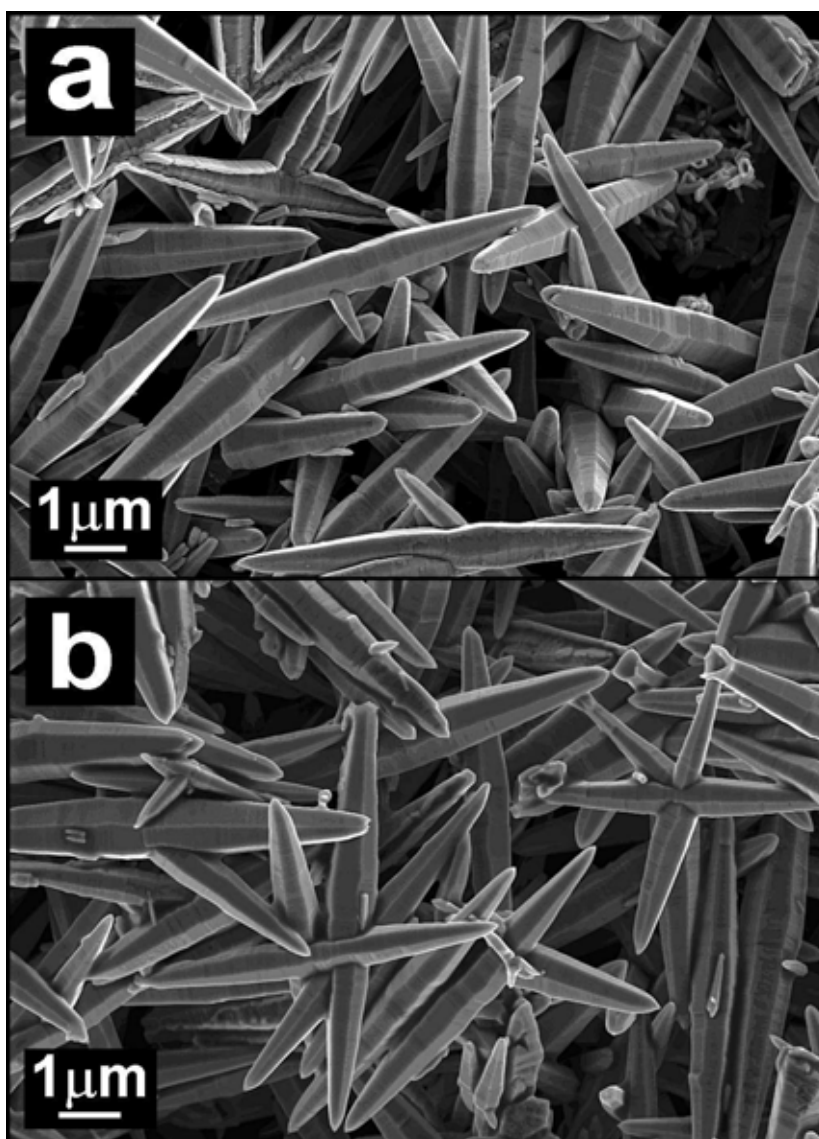


Figura 4.5: Imagens de MEV-EC das amostras em forma de pó sintetizadas usando concentrações molares de 0,0055 de Zn e 0,01 de HMTA à temperatura de 110°C por 3 horas: a) resfriada naturalmente – ZO3p e b) submetida ao *quenching* – ZO4p.

O efeito da taxa de resfriamento na morfologia, cristalinidade e propriedades das nanoestruturas de ZnO é melhor observado nas camadas crescidas diretamente na síntese, como apresentado a seguir.

A Figura 4.6 ilustra os padrões de DRX dos filmes nanoestruturados ZO5f (Fig. 4.6a) e ZO6f (Fig. 4.6b) obtidos usando uma temperatura de 110°C e um tempo de síntese de 6h. Os filmes são formados por ZnO (JCPDS 36-1451), sem nenhuma fase residual, apresentando uma orientação preferencial na direção (0002). Esses padrões de DRX são típicos para a maioria dos filmes obtidos *in-situ*.

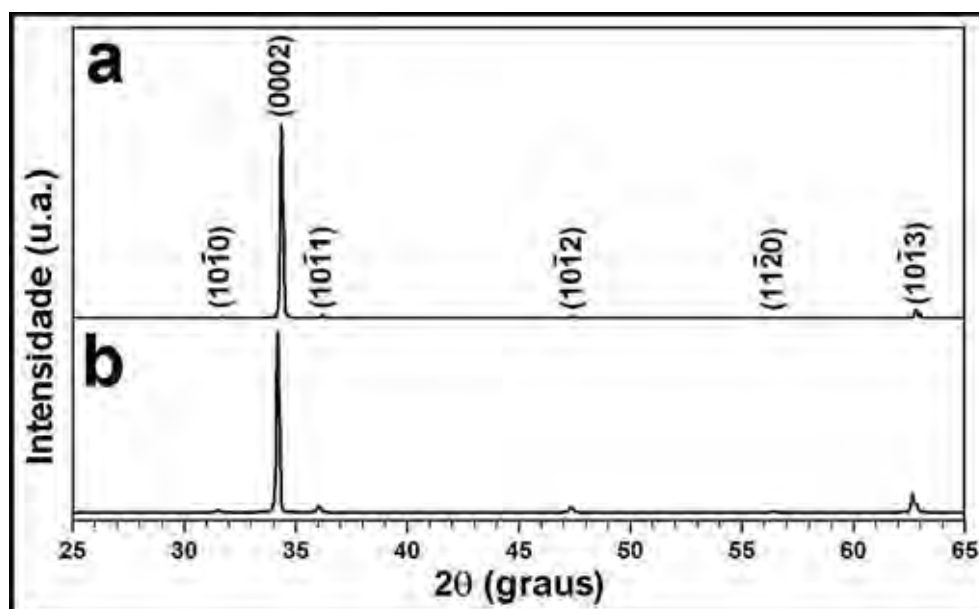


Figura 4.6: Padrões de difração de raios-X dos filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO5f e b) rápido – ZO6f.

As Figuras 4.7 e 4.8 apresentam as imagens de MEV-EC das amostras nanoestruturadas ZO5f (resfriada naturalmente) e ZO6f (submetida ao resfriamento

rápido), respectivamente. As amostras foram obtidas a partir do precursor com concentração de 0,055M de zinco e 0,1M de HMTA.

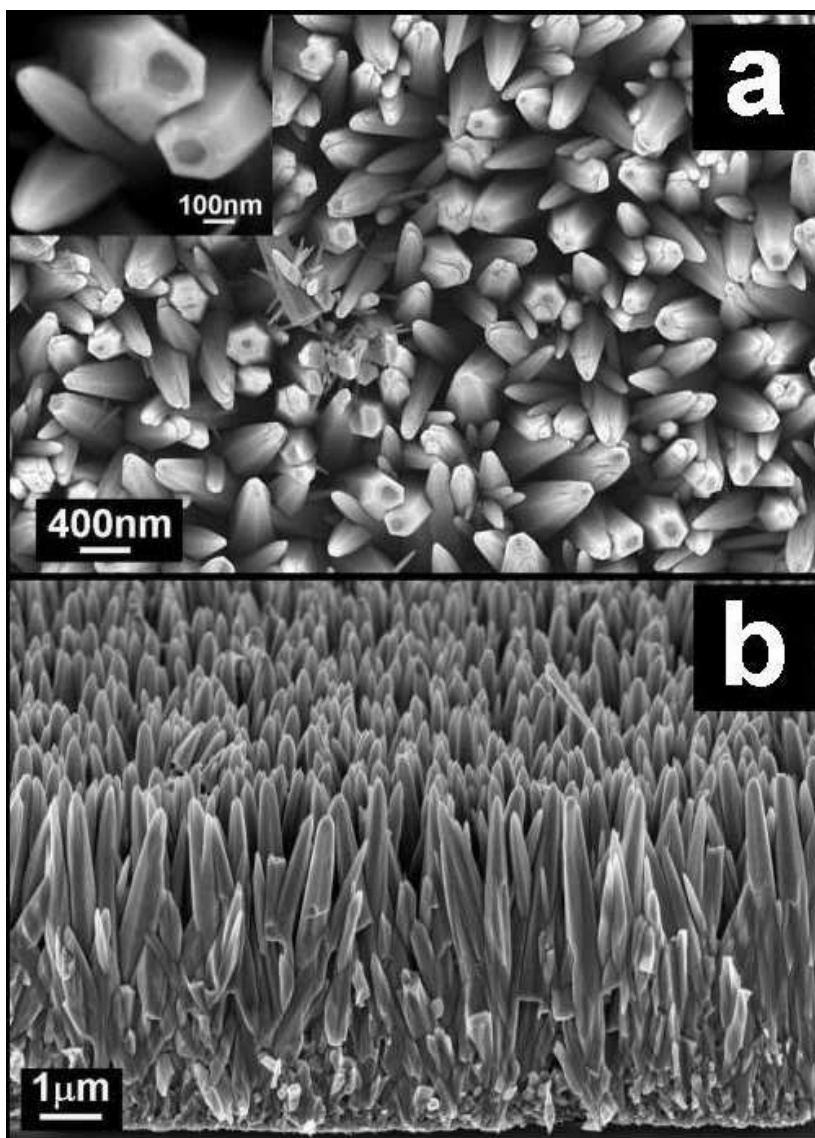


Figura 4.7: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme obtido sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, à temperatura de 110°C por 6 horas, resfriado naturalmente – ZO5f.

O filme resfriado naturalmente é composto por nanobastões com diâmetros entre 100nm e 300nm e pontas afinadas (Fig. 4.7a), tendo 5μm de comprimento (Fig.

4.7b). As nanoestruturas têm uma alta densidade de recobrimento de substrato com o filme sendo caracterizado por uma camada contínua de $1\mu\text{m}$ na base, da qual surge o crescimento anisotrópico (Fig. 4.7b). Resultados similares foram reportados na literatura por outros autores [GUO, 2005; GOVENDER, 2004; WANG, 2004].

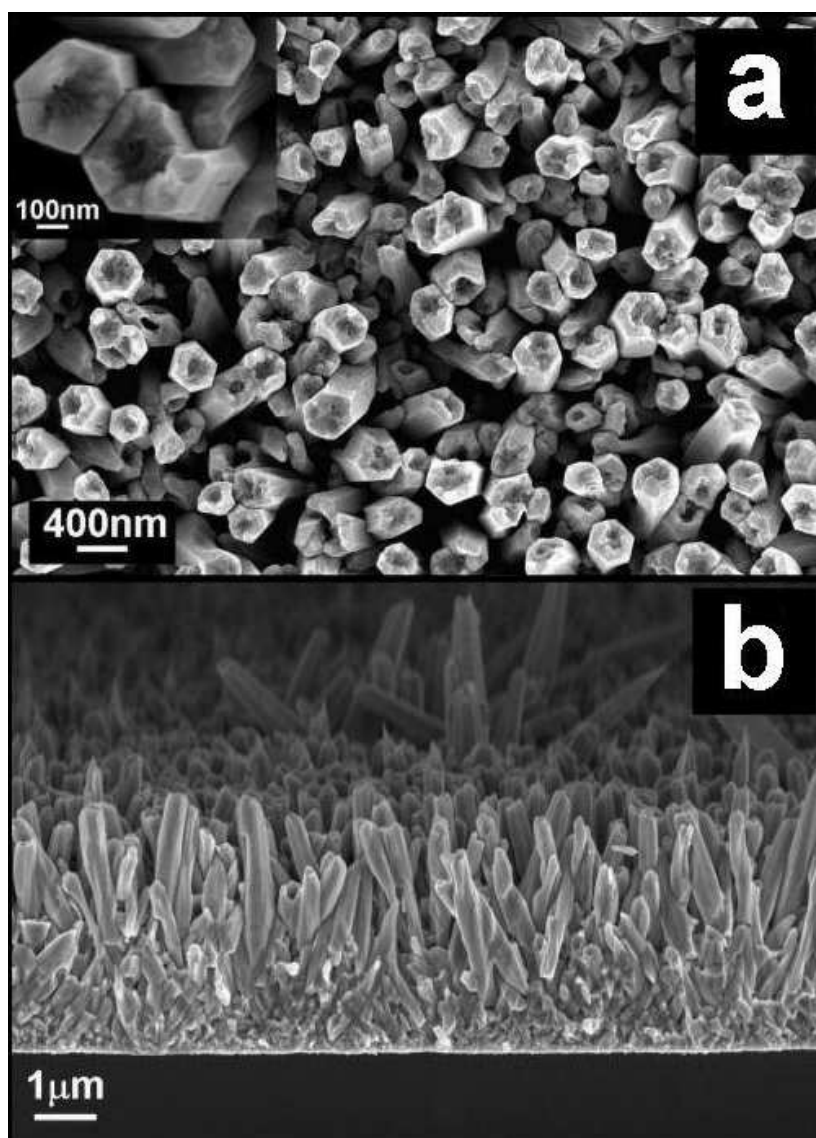


Figura 4.8: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme obtido sobre substratos com camadas catalisadoras Zn^{2+} , usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, a uma temperatura de 110°C por 6 horas, submetido ao resfriamento rápido – ZO6f.

Em comparação, a amostra submetida ao processo de resfriamento rápido apresenta nanoestruturas com pontas largas e vazias de aproximadamente 250nm e metade do comprimento ($2,5\mu\text{m}$), como pode ser observado na Figura 4.8. Mais ainda, os cristais que compõem essa amostra apresentam um grande número de defeitos tendo uma seção transversal hexagonal mal definida.

As mudanças na cinética de transformação de fase e cristalização do material, devidas às mudanças na taxa de resfriamento, podem ser observadas comparando as duas amostras. Para a amostra submetida ao resfriamento rápido (Fig. 4.8) o processo de cristalização foi drasticamente reduzido, indicando que a descontinuidade na energia térmica fornecida durante o processo de síntese hidrotérmica pode levar à obtenção de nanoestruturas com morfologias e propriedades diferentes. Sendo assim, pode ser afirmado que a taxa de resfriamento é mais um dos parâmetros importantes a serem controlados durante o processo de síntese para a obtenção de nanoestruturas. A influência desse parâmetro na obtenção de nanoestruturas por síntese hidrotérmica é um dos itens inovadores desta pesquisa [SAVU, 2009].

Os resultados de MEV-EC apresentados anteriormente foram confirmados pelos ensaios de MET realizados nas amostras ZO5f e ZO6f e apresentados nas Figuras 4.9 e 4.10, respectivamente. A Figura 4.9 apresenta as imagens da amostra resfriada naturalmente (ZO5f) e a Figura 4.10 apresenta as imagens do filme ZO6f submetido ao processo de resfriamento rápido. Os ensaios de MET (Fig 4.9a) e MET-AR (Fig 4.9b) mostraram que os cristais compondo a amostra ZO5f apresentam uma estrutura hexagonal, característica do ZnO, com alto grau de cristalinidade.

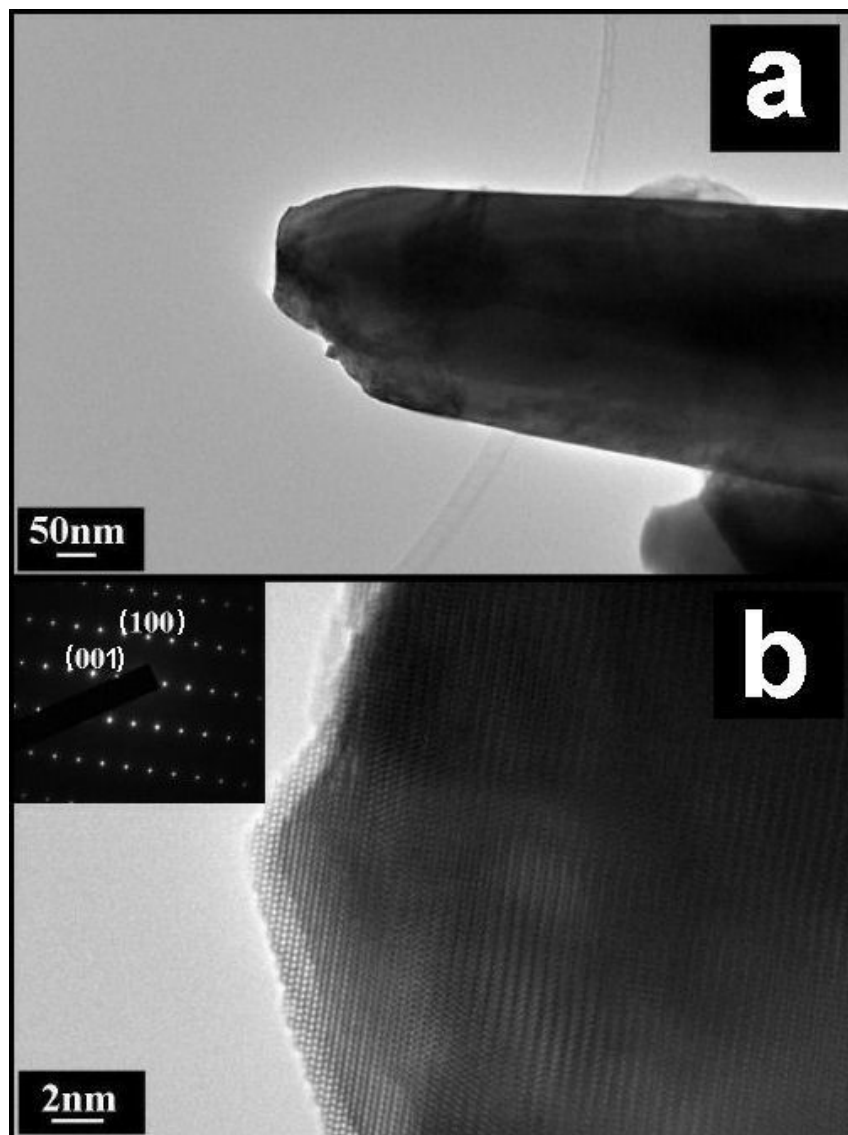


Figura 4.9: Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal da amostra ZO5f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. A amostra foi obtida à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, e resfriada naturalmente.

A amostra ZO6f, ao contrário da anterior, apresenta cristais que, além da forma hexagonal mal definida, são caracterizados por uma camada muito fina, amorfa (*Inset* Fig. 4.10a) ao seu redor, sendo mais evidente nas pontas dos mesmos (Fig. 4.10). Mais ainda, são visíveis regiões nanocristalinas na matriz amorfa. Os padrões

de SAED (*Insets* Figuras 4.9b e 4.10b) ilustram que as nanoestruturas compoendo as duas amostras crescem na direção [0001].

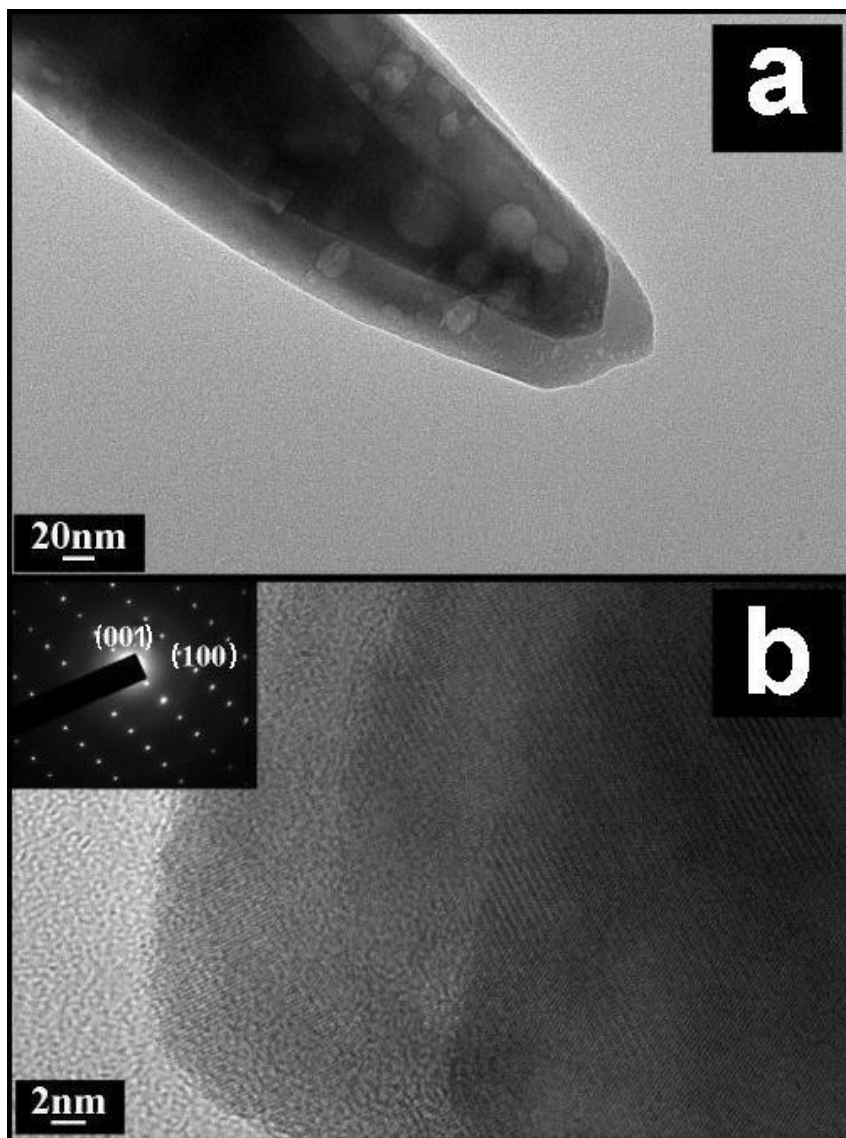


Figura 4.10: Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal compoendo a amostra ZO6f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. A amostra foi obtida à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetida ao *quenching*.

As Figuras 4.11 e 4.12 apresentam as imagens de superfície e corte transversal de MEV-EC das amostras ZO7f e ZO8f obtidas a partir do precursor de 0,055M de zinco/0,01M de HMTA.

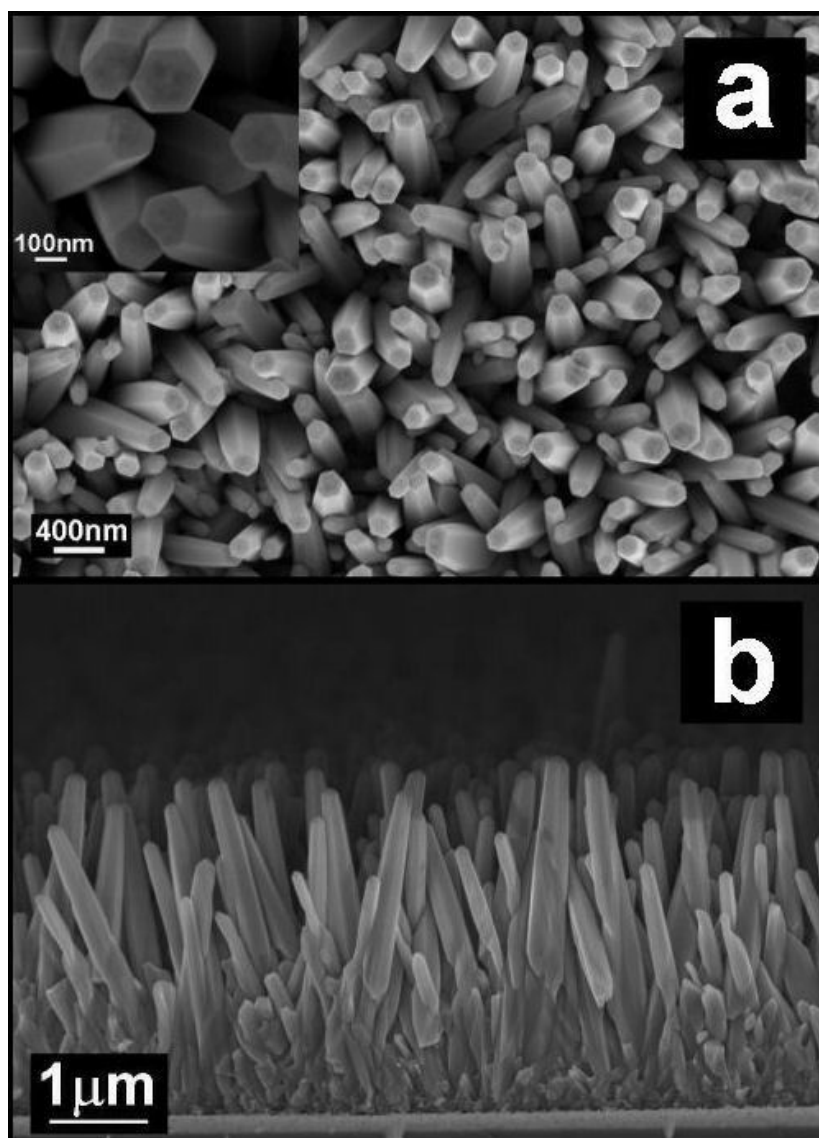


Figura 4.11: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado ZO7f. O filme foi obtido sobre camada catalisadora Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, e resfriado naturalmente.

A amostra resfriada naturalmente (Fig. 4.11) apresenta nanobastões com diâmetro de aproximadamente 150nm (Fig. 4.11a) e comprimento de 3,4 μ m (Fig. 4.11b), enquanto a amostra submetida ao processo de resfriamento rápido é formada por nanoestruturas com diâmetro de aproximadamente 120nm (Fig. 4.12a) e comprimento de 2,5 μ m (Fig. 4.12b). A diferença entre as duas amostras, para essas condições de síntese, não é tão evidente quanto para o conjunto ZO5f/ZO6f, mas é possível observar uma forma hexagonal menos definida para a amostra resfriada mais rapidamente. Pode ser observado que nessas condições, com uma concentração menor de ADC, o tempo de síntese foi suficiente para finalizar o processo de cristalização, tanto que a amostra submetida ao *quenching* não apresenta um alto grau de defeitos assim como para a amostra ZO6f. As densidades de cobertura de substrato bem como a camada contínua na base das nanoestruturas estão presentes e são similares aos apresentados pelo conjunto ZO5f/ZO6f.

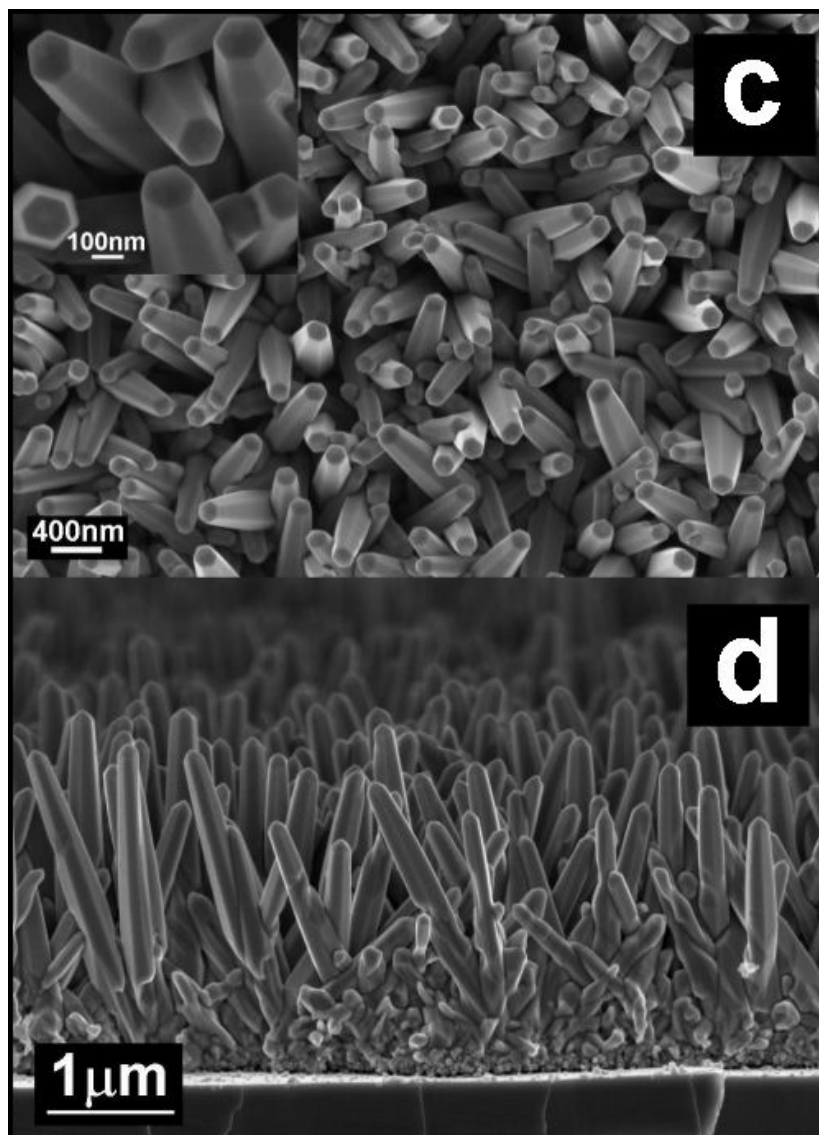


Figura 4.12: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado obtido sobre camada catalisadora Zn₂ a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,01M de HMTA, e submetido ao resfriamento rápido – ZO8f.

As Figuras 4.13 e 4.14 ilustram as imagens de MET e MET-AR de cristais de ZnO que compõem as amostras ZO7f (Fig. 4.13) e ZO8f (Fig. 4.14), respectivamente. A amostra ZO7f é formada por nanobastões com estrutura cristalina hexagonal, característica do ZnO, tendo um alto grau de cristalinidade e poucos defeitos de superfície (Fig. 4.13).

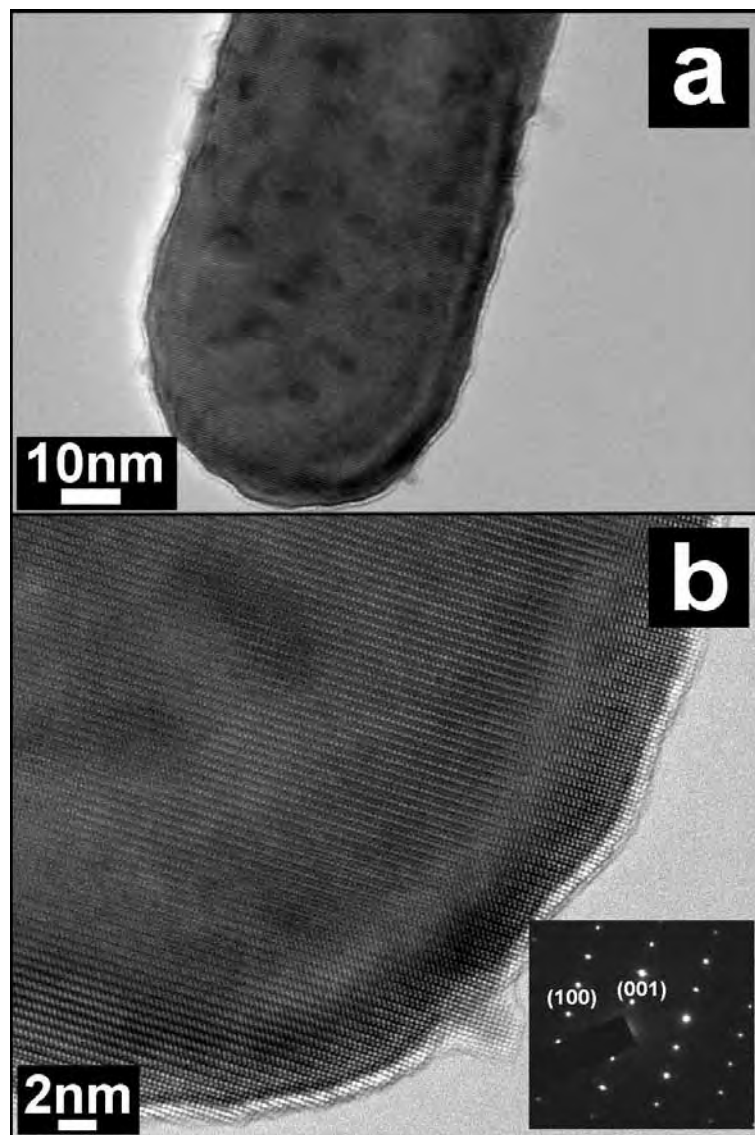


Figura 4.13: Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal que compõe o filme nanoestruturado ZO7f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. O filme foi obtido à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, e resfriado naturalmente.

As nanoestruturas que compõem a amostra ZO8f, assim como no caso da amostra ZO6f apresentada anteriormente, têm um grande número de clusters de ZnO na superfície do cristal (Fig. 4.14). Os padrões de SAED (*Insets* Fig. 4.13b e

4.14b) mostram que as nanoestruturas compoendo essas amostras também crescem na direção [0001].

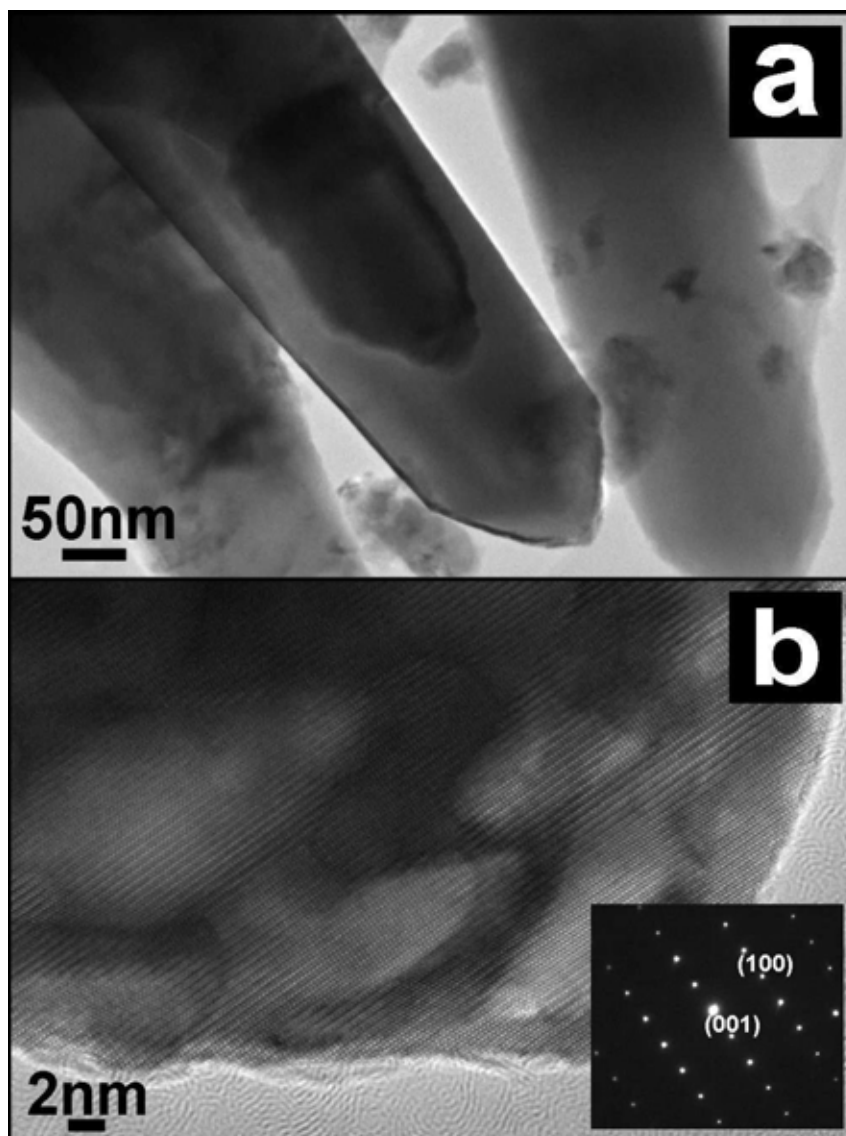


Figura 4.14: Imagens de MET (a) e MET-AR (b) de um cristal compoendo a amostra ZO8f. O *Inset* apresenta o SAED obtido sobre o mesmo, indicando a direção de crescimento da nanoestrutura. O filme foi obtido à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, e submetido ao *quenching*.

As imagens de microscopia eletrônica com a maior ampliação foram usadas para determinar a distribuição em diâmetro dos nanofios das amostras ZO7f e ZO8f. Para

cada amostra foram medidas 50 estruturas para estimar os intervalos de valores em quais essas se enquadram, como apresentado na Figura 4.15. Esses resultados confirmam os ensaios do MEV-EC que apontam uma diferença entre as distribuições em diâmetro de cristal para essas duas amostras.

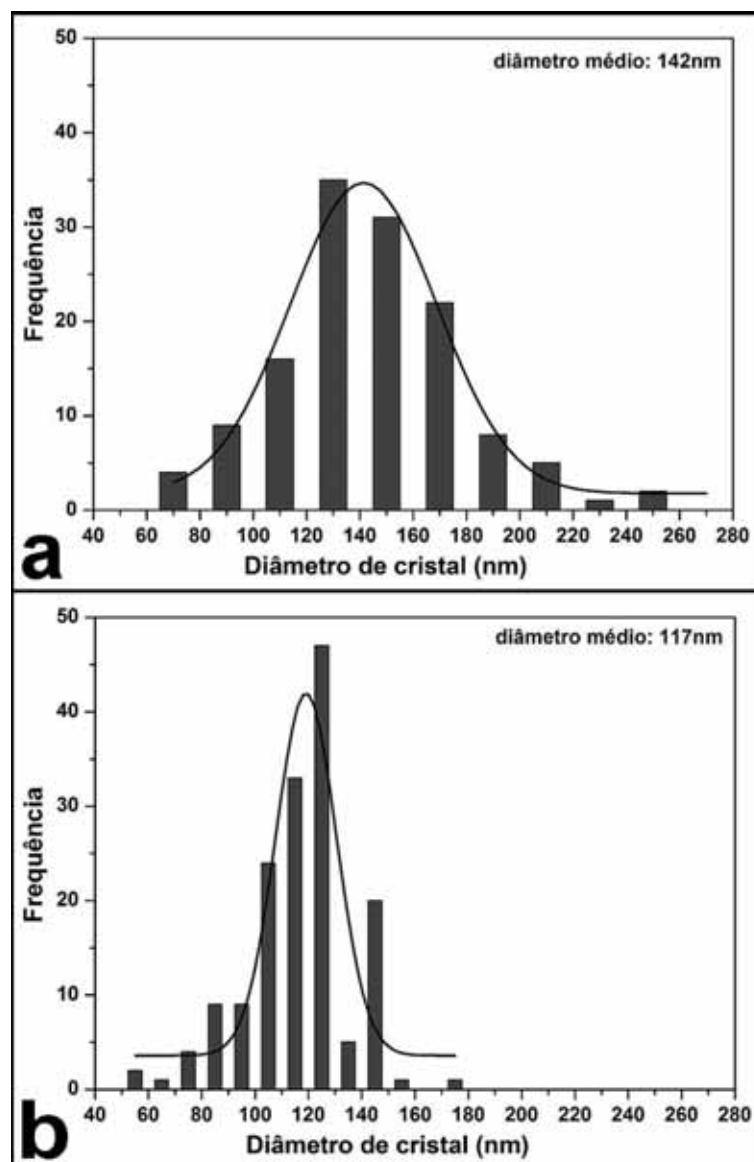


Figura 4.15: Distribuição de tamanho de cristal para os filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,01 de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO7f e b) rápido – ZO8f.

A amostra ZO7f proporciona uma distribuição larga, com uma largura média de fios de 142nm (Fig. 4.15a). As estruturas compoendo a amostra ZO8f apresentam uma distribuição mais estreita, indicando uma largura média de cristal de 117nm (Fig. 4.15b).

A Figura 4.16 mostra os padrões de difração de raios-X dos filmes nanoestruturados ZO3f (Fig. 4.16a) e ZO4f (Fig. 4.16b) obtidos na síntese a partir do precursor de 0,0055M de zinco e 0,01M de HMTA, sintetizados por 3h a 110°C.

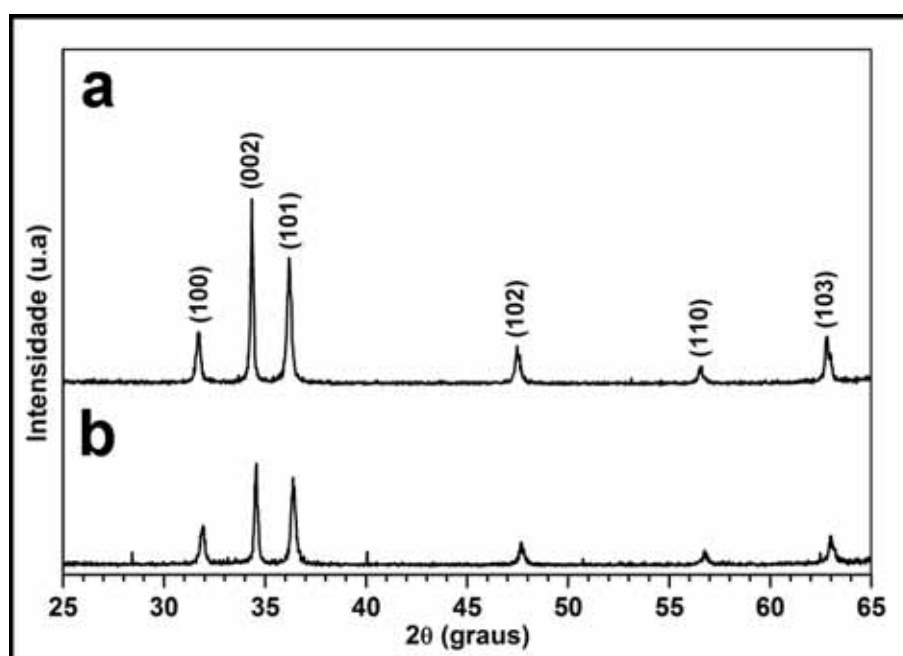


Figura 4.16: Padrões de difração de raios-X dos filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ a uma temperatura de 110°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO3f e b) rápido – ZO4f.

Como as amostras apresentadas nos parágrafos anteriores, esses filmes são também formados só por ZnO (JCPDS 36-1451), sem nenhuma fase residual, apresentando uma orientação preferencial na direção (0002). A diferença, em

relação às amostras anteriores, está na largura e na intensidade dos picos característicos da fase ZnO. Os picos mais largos indicam um tamanho de cristal menor e a intensidade dos outros picos (a não ser (0002)) apontam um menor recobrimento do substrato, deixando aparecer mais a camada contínua que se forma na base das nanoestruturas. Essas observações são confirmadas pelos ensaios de MEC-EC apresentados a seguir.

As Figuras 4.17 e 4.18 apresentam as imagens de MEV-EC da superfície e do corte transversal dos filmes ZO3f (resfriado natural) e ZO4f (submetido ao resfriamento rápido), respectivamente. A amostra resfriada naturalmente apresenta nanobastões com diâmetro médio de cristal de 50nm (Fig. 4.17a) e comprimento de aproximadamente 400nm (Fig. 4.17b), enquanto a amostra submetida ao processo de *quenching* é formada por nanoestruturas com diâmetro maior de aproximadamente 80nm (Fig. 4.18a) e comprimento de 200nm (Fig. 4.18b). A diferença entre as duas amostras está mais no comprimento e na distribuição de tamanho de cristal, mantendo-se, para a amostra resfriada rápido, a estrutura hexagonal menos pronunciada.

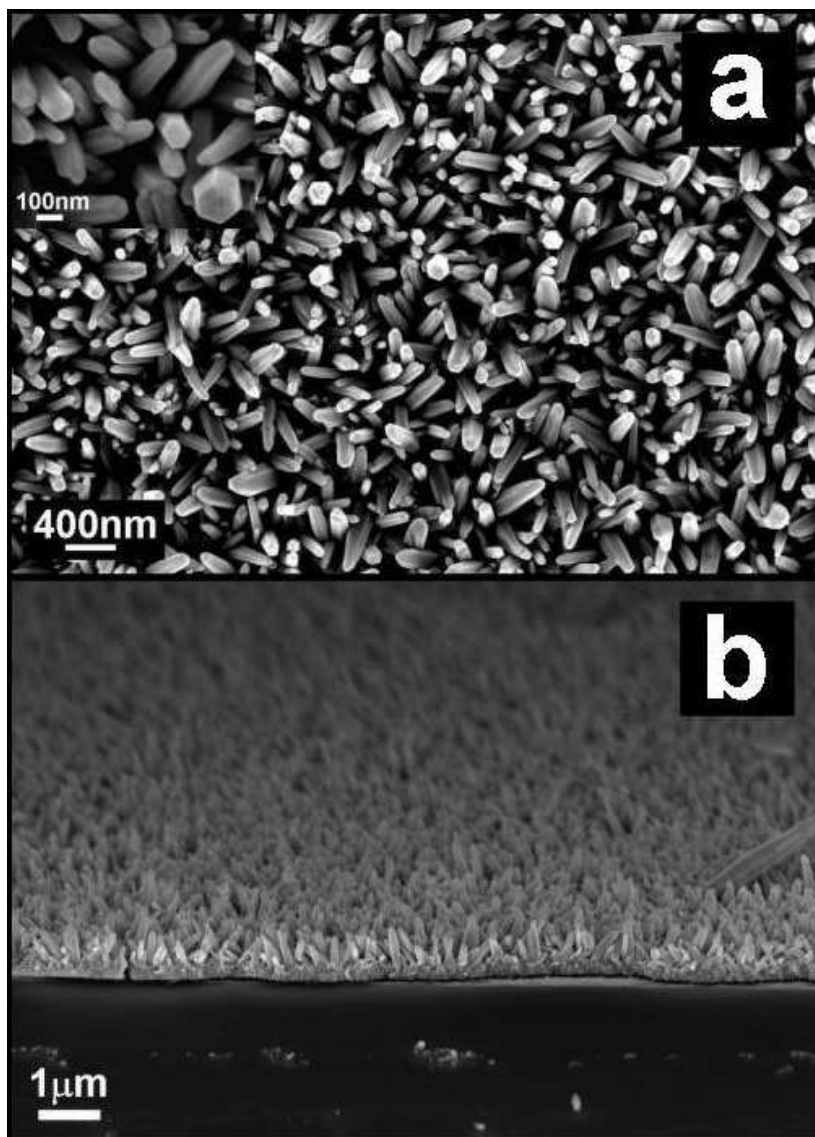


Figura 4.17: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra ZO3f. O filme foi obtido à temperatura de 110°C por 3 horas, usando concentrações molares de 0,0055 de Zn e 0,01 de HMTA e resfriado naturalmente.

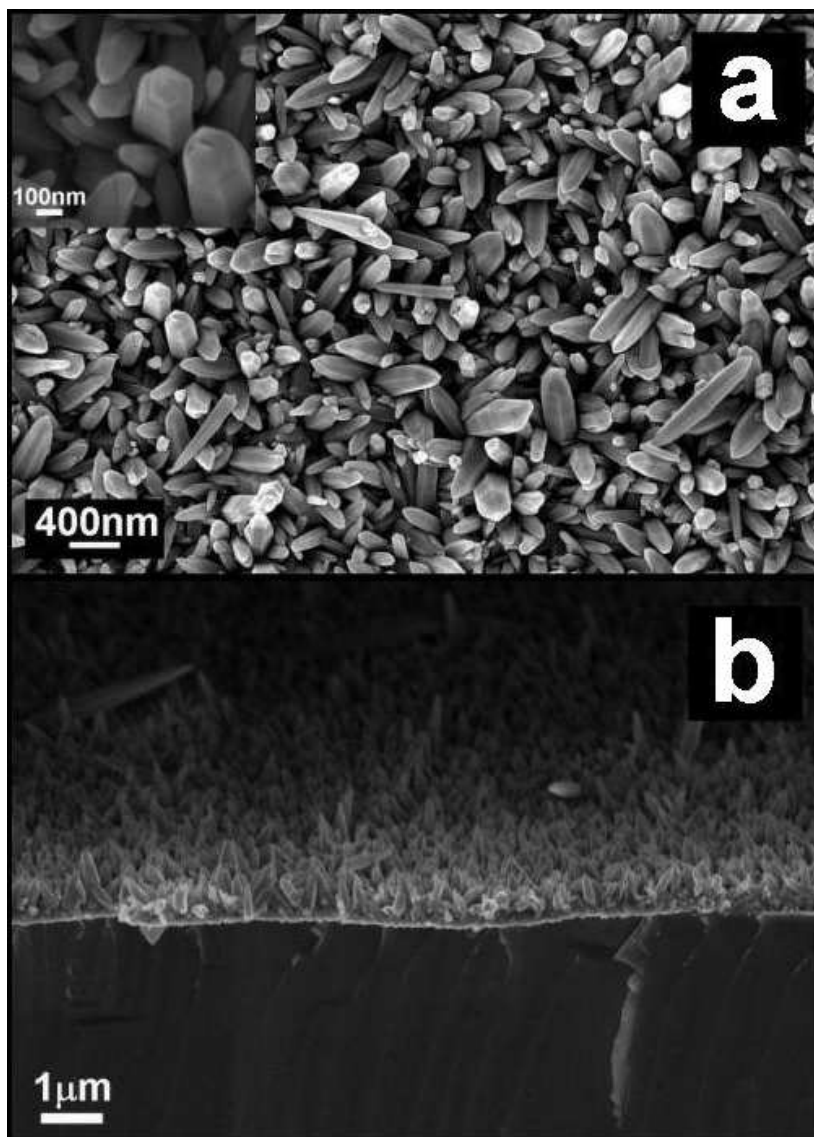


Figura 4.18: Imagens de MEV-EC de superfície (a) e corte transversal (b) do filme nanoestruturado ZO4f. O filme foi obtido a uma temperatura de 110°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e submetido ao resfriamento rápido.

Imagens de microscopia eletrônica com maior ampliação foram usadas para determinar a distribuição em diâmetro dos nanofios compondo as amostras ZO3f e ZO4f, medindo 50 nanoestruturas para cada amostra. Os resultados desses ensaios são apresentados na Figura 4.19. As duas amostras proporcionam distribuições relativamente abertas, com uma largura média de cristal de 57nm (Fig. 4.19a) e de 77nm (Fig. 4.19b) para as amostras ZO3f e ZO4f, respectivamente. A distribuição de

tamanho para a amostra ZO3f segue uma curva Gaussiana enquanto a amostra ZO4f segue duas curvas Gaussianas indicando uma distribuição dupla de cristal (Fig. 4.19 - linhas pretas e vermelhas sólidas).

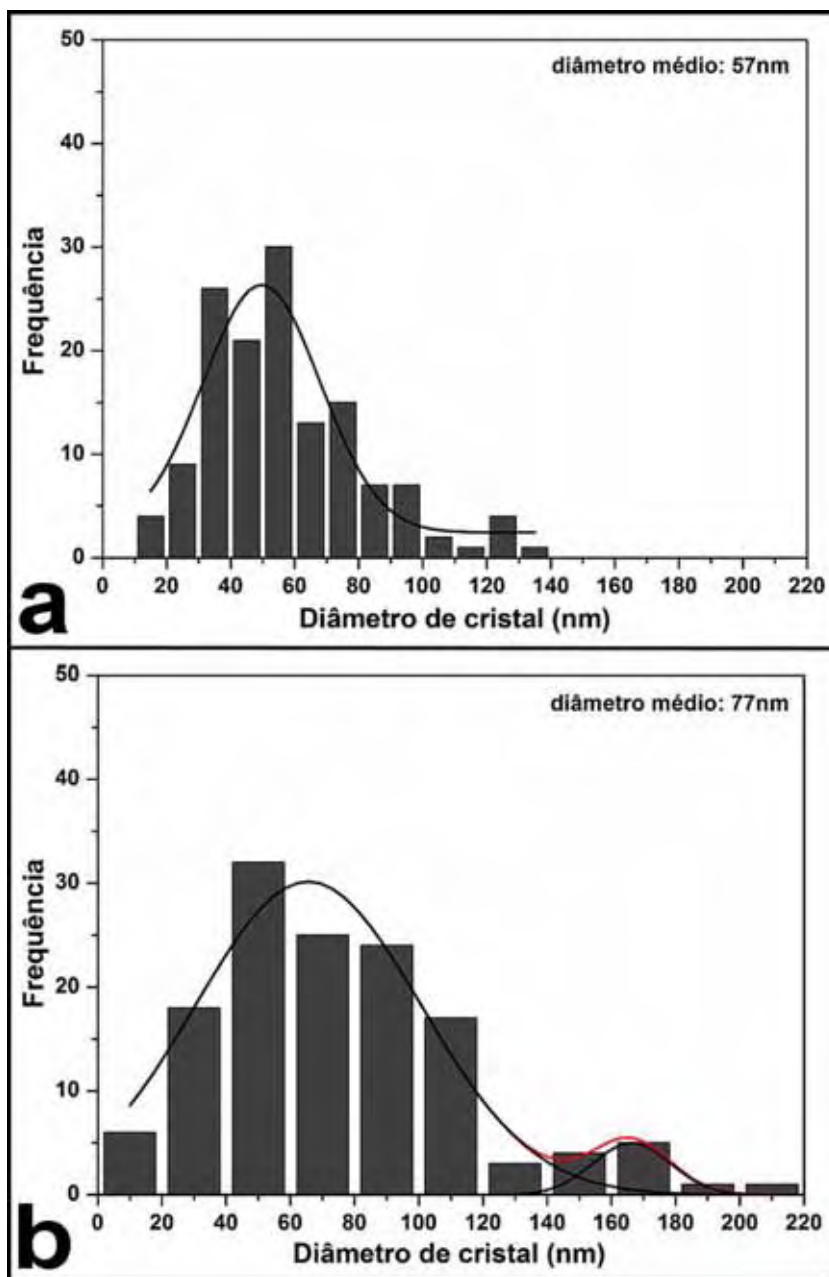


Figura 4.19: Distribuição de tamanho de cristal para os filmes nanoestruturados ZO3f (a) e ZO4f (b). Os filmes foram obtidos à temperatura de 110°C por 3 horas, usando concentrações molares de 0,0055 de Zn e 0,01 de HMTA, e submetidos ao resfriamento natural (ZO3f) ou rápido (ZO4f).

A Figura 4.20 apresenta as imagens de MEV-EC da superfície (Fig. 4.20a) e da seção transversal (Fig. 4.20b) do filme ZO9f sobre substrato de quartzo amorfo recobertos com FTO, sem filme catalisador de zinco metálico.

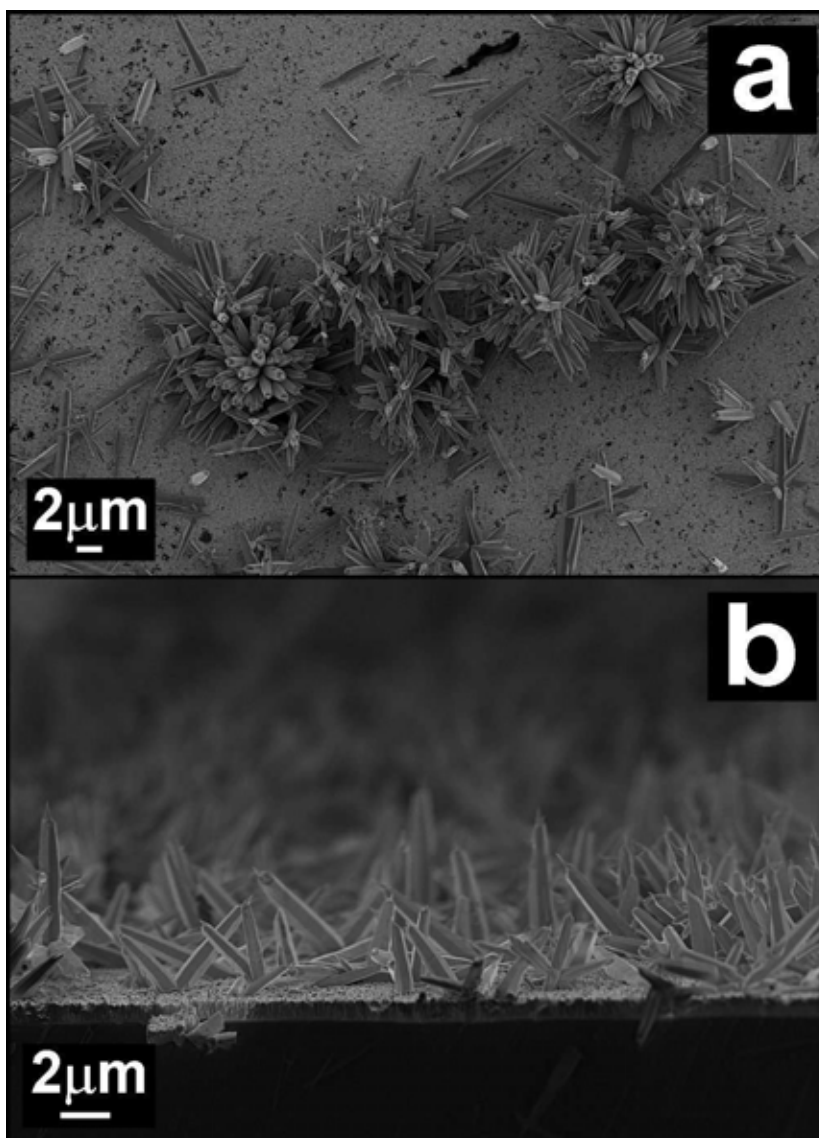


Figura 4.20: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da secção transversal (b) do filme nanoestruturado obtido à temperatura de 110°C por 6 horas sobre substrato de vidro/FTO sem catalisador, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA e resfriado naturalmente – ZO9f.

A taxa de nucleação é muito baixa, a amostra sendo composta só por alguns cristais de ZnO com comprimento entre 2μm e 3μm, diâmetro de 500nm e uma

cobertura de substrato de ~20%. Essa amostra foi apresentada como exemplo da necessidade do catalisador. Foram fabricados outros filmes, partindo de diferentes precursores, sem usar a camada catalisadora. Os resultados obtidos (não apresentados) indicam como um parâmetro importante o uso de camadas catalisadoras para a obtenção de nanoestruturas com boas características nas condições hidrotérmicas usadas nessa pesquisa.

A Figura 4.21 apresenta o padrão de DRX da amostra ZO10f, obtida sobre substrato de silício com camada catalisadora Zn1, a partir das menores concentrações de zinco (0,0055M) e ADC (0,01M) usadas no estudo.

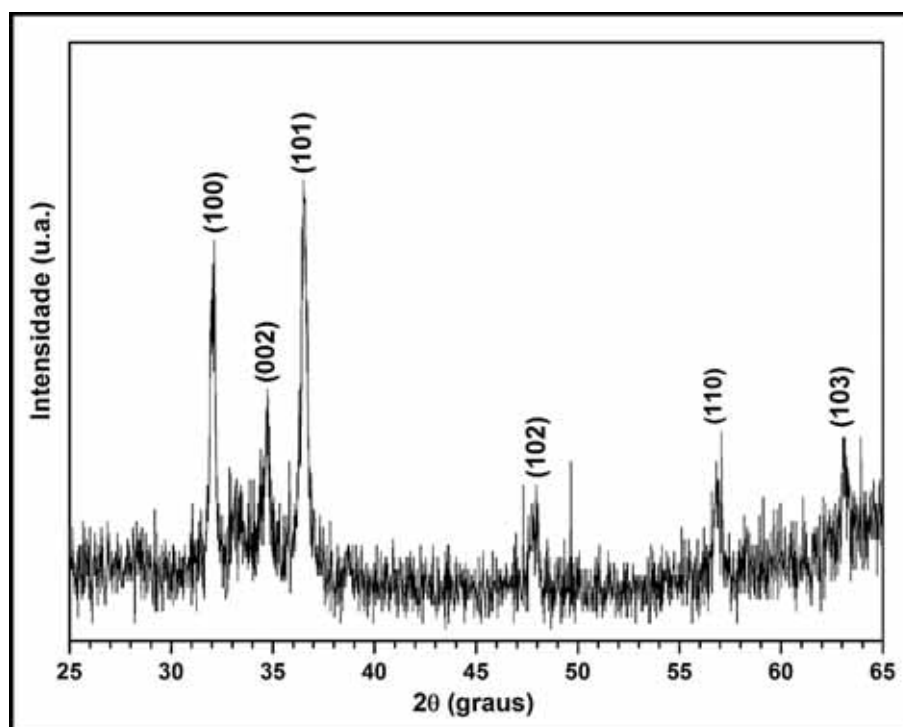


Figura 4.21: Padrão de difração de raios-X do filme nanoestruturado ZO10f. O filme foi obtido a uma temperatura de 55°C por 3 horas sobre substrato de Si recoberto com camada catalisadora Zn1, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e resfriado naturalmente.

Os parâmetros de síntese foram: temperatura de 55°C e tempo de 3h. As intensidades relativas dos picos são idênticas às intensidades dos padrões de difração de óxido de zinco policristalino (JCPDS 36-1451), mostrando a falta de orientação preferencial nesse filme. A amostra é formada apenas por cristais de ZnO, não sendo detectada a presença de nenhuma fase residual. Os picos pouco intensos e relativamente largos indicam tamanho de cristal pequeno.

A Figura 4.22 apresenta imagens de MEV-EC de superfície (Fig. 4.22a) e corte transversal (Fig. 4.22b) da amostra ZO10f. Como observado por DRX, a amostra é composta por cristais bem pequenos, em forma de placas de aproximadamente 20nm (Fig. 4.22a) de espessura e 2 μ m de comprimento (Fig. 4.22b). A redução na temperatura de síntese (55°C) e conseqüentemente, na energia térmica fornecida, levou a mudanças na morfologia do filme e proporcionou uma grande influência sobre a formação das nanoestruturas. Pode se observar, na imagem de corte transversal, a tendência de crescimento unidimensional, mas a baixa temperatura e pressão de síntese influenciaram no arranjo atômico das nanoestruturas. Pode ainda ser observado na Figura 4.22b a existência da camada contínua de ~500nm na base das estruturas, característica para todas as amostras crescidas diretamente na síntese.

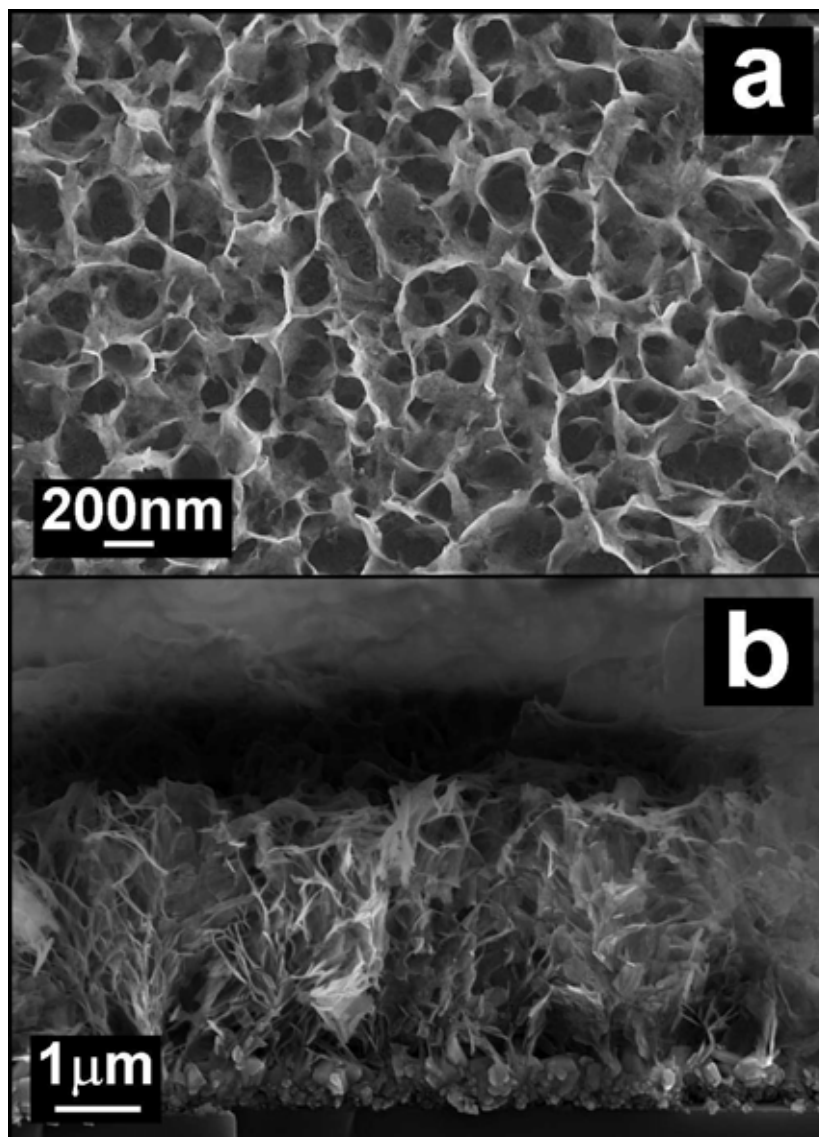


Figura 4.22: Imagens de MEV-EC para a amostra ZO10f: a) superfície e b) seção transversal. O filme foi obtido a uma temperatura de 55°C por 3 horas sobre substratos recobertos com camada catalisadora Zn1, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e resfriado naturalmente.

Ensaio de MET foram realizados para determinar a cristalinidade das estruturas compondo a amostra ZO10f. A Figura 4.23a apresenta uma imagem de MET de um maço de nanoplacas com o seu padrão SAED (*Inset* Fig. 4.23a) indicando o material como sendo o óxido de zinco e o caráter policristalino da amostra. As imagens de

MET-AR (Fig. 4.23b) mostram o tamanho pequeno dos cristais altamente cristalinos de ZnO formados por grãos com diferentes orientações.

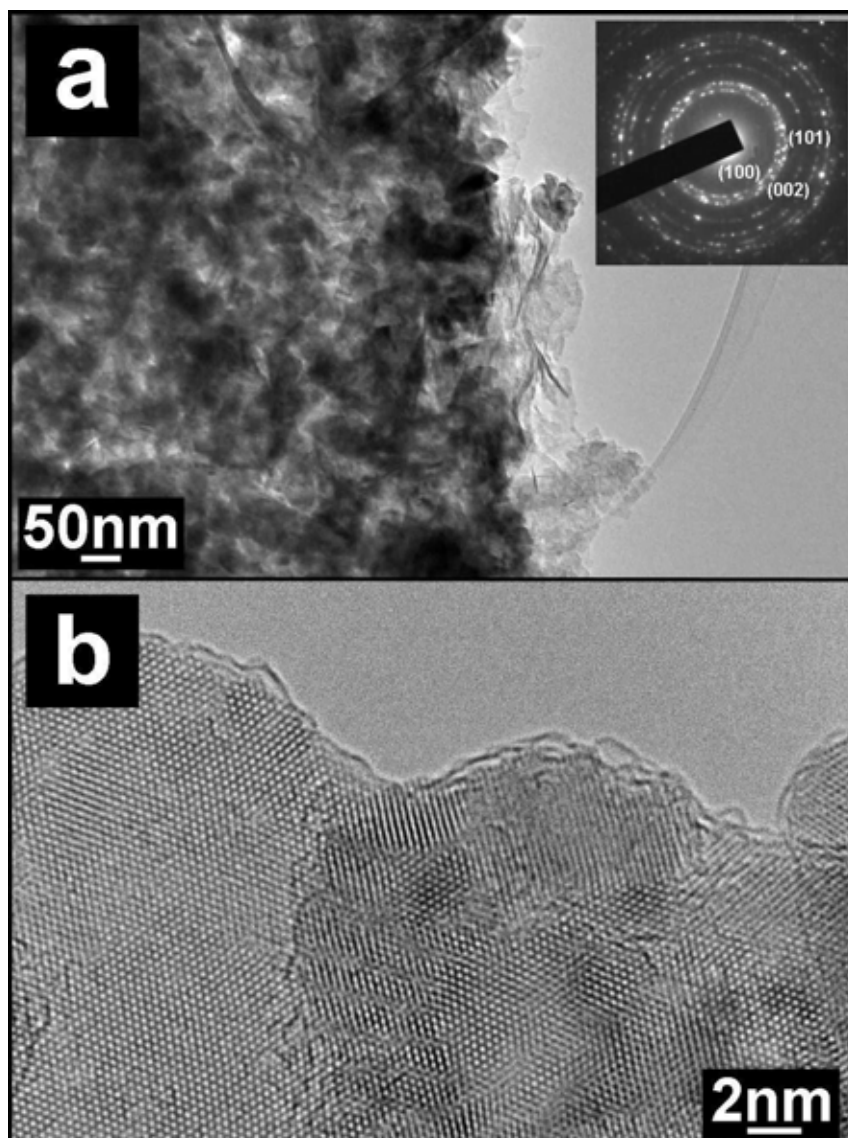


Figura 4.23: a) Imagem de MET de um maço de nanoplacas compondo a amostra ZO10f. O *Inset* apresenta o seu padrão SAED, indicando o caráter policristalino das estruturas; b) imagem de MET-AR de algumas das nanoestruturas de ZnO da mesma amostra, obtida à temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, e resfriado naturalmente.

A Figura 4.24 mostra os padrões de difração de raios-X das camadas nanoestruturadas ZO11f (Fig. 4.24a) e ZO12f (Fig. 4.24b) obtidos a partir do precursor de 0,0275M de zinco e 0,1M de HMTA e sintetizados por 6h a 110°C. Como esperado, os filmes são formados só por ZnO (JCPDS 36-1451), sem fase residual, apresentando uma orientação preferencial na direção (0002). Os picos menos intensos e mais largos apresentados pela amostra ZO12f indicam que a mesma é formada por cristais com tamanho menor do que os que compõem o filme ZO11f.

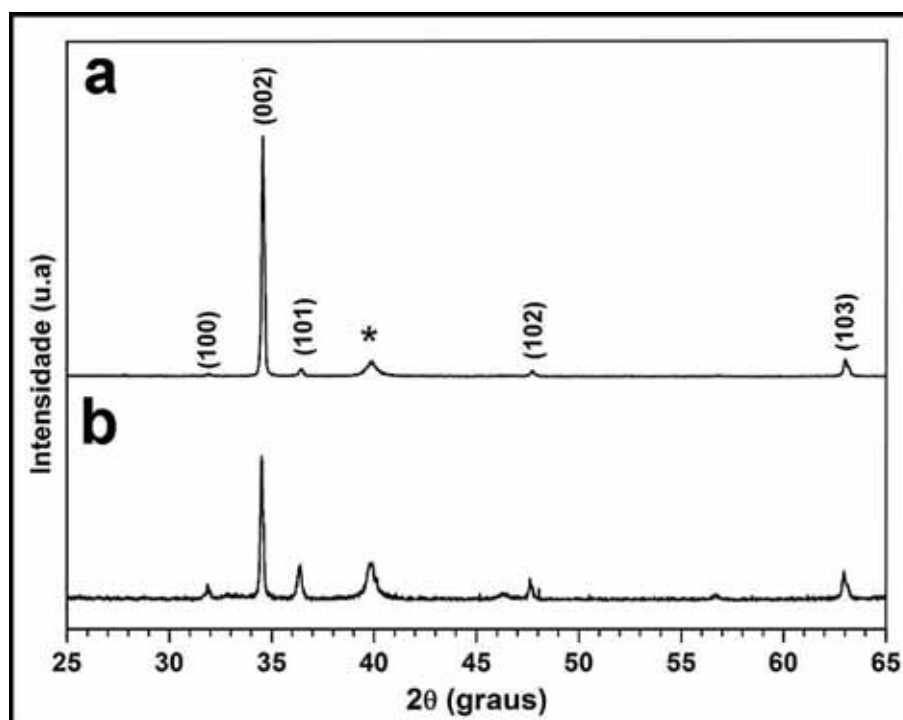


Figura 4.24: Padrões de DRX dos filmes nanoestruturados obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO11f e b) rápido – ZO12f. O pico marcado com * é do eletrodo superior de Pt (Item 4.2.1 – Procedimento experimental).

As Figuras 4.25 e 4.26 apresentam as imagens de MEV-EC de superfície e corte transversal do filme resfriado natural e o submetido ao *quenching*, amostras ZO11f e ZO12f, respectivamente. A amostra resfriada naturalmente apresenta nanobastões com diâmetro médio de 50nm (Fig. 4.25a) e comprimento de aproximadamente 2 μ m (Fig. 4.25b).

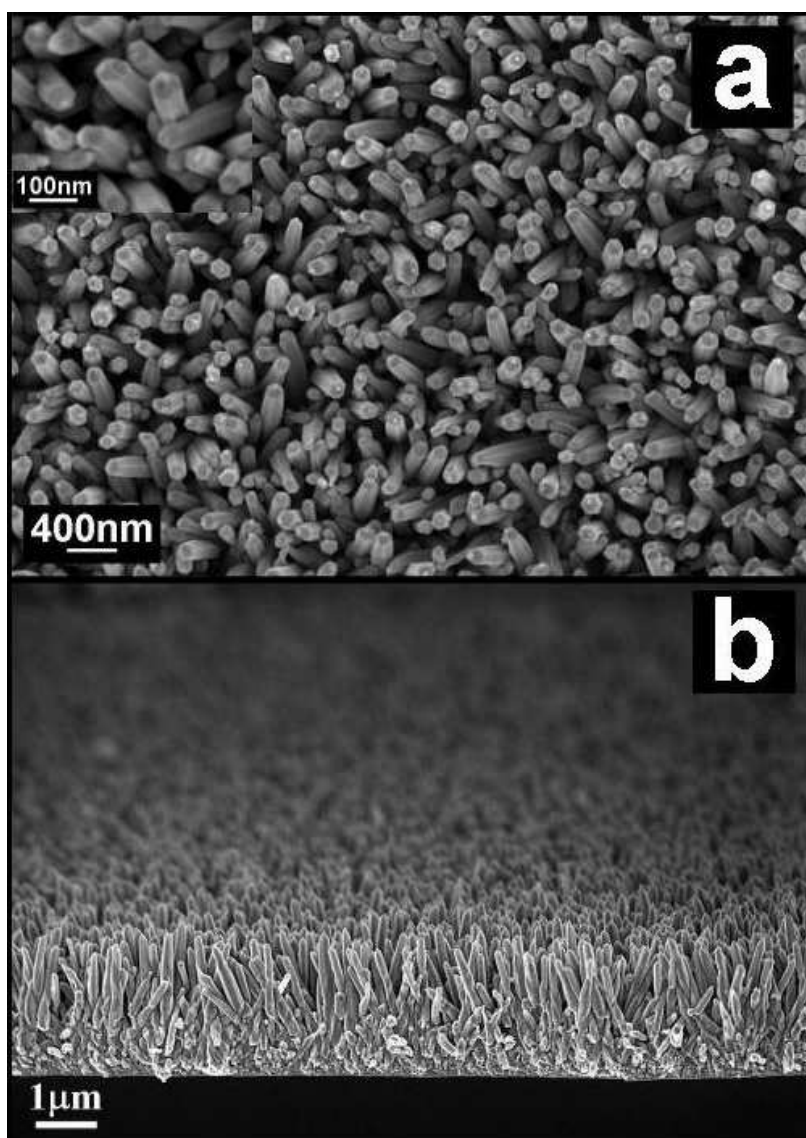


Figura 4.25: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado ZO11f. A amostra foi obtida sobre substrato com camada catalisadora Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, sendo resfriada naturalmente.

Ao contrário, a amostra submetida ao processo de *quenching* é formada por nanoestruturas com formas hexagonais muito mal definidas, sendo difícil indicar um tamanho médio de cristal (Fig. 4.26a), com o seu comprimento não passando de 500nm (Fig. 4.26b).

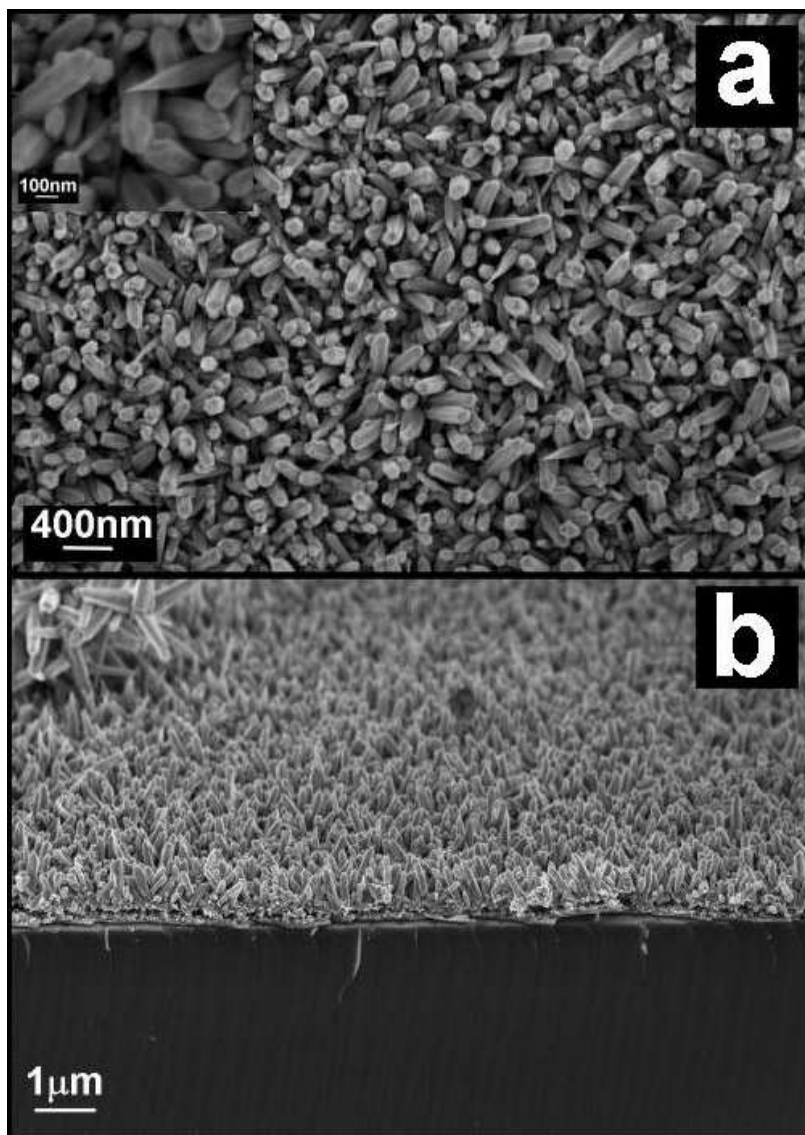


Figura 4.26: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da secção transversal (b) da amostra ZO12f. A amostra foi obtida sobre substrato com camada catalisadora Zn₂ a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, sendo submetida ao processo de *quenching*.

É evidente que a diminuição da concentração molar do metal levou à formação de cristais com menor diâmetro, que comprova a grande influência que a taxa de resfriamento tem sobre a morfologia e a cristalinidade dos nanobastões obtidos. É importante ressaltar que estas amostras proporcionam comportamento semelhante às já apresentadas com boa densidade de recobrimento do substrato e a formação da camada contínua na base dos fios.

A Figura 4.27 apresenta os padrões de DRX das amostras ZO13f1 e ZO13f2 obtidas sobre substratos cobertos com as duas camadas catalisadoras usadas nesse estudo. O precursor obtido a partir de 0,0055M de zinco e 0,01M de HMTA foi sintetizado por 3h a 55°C.

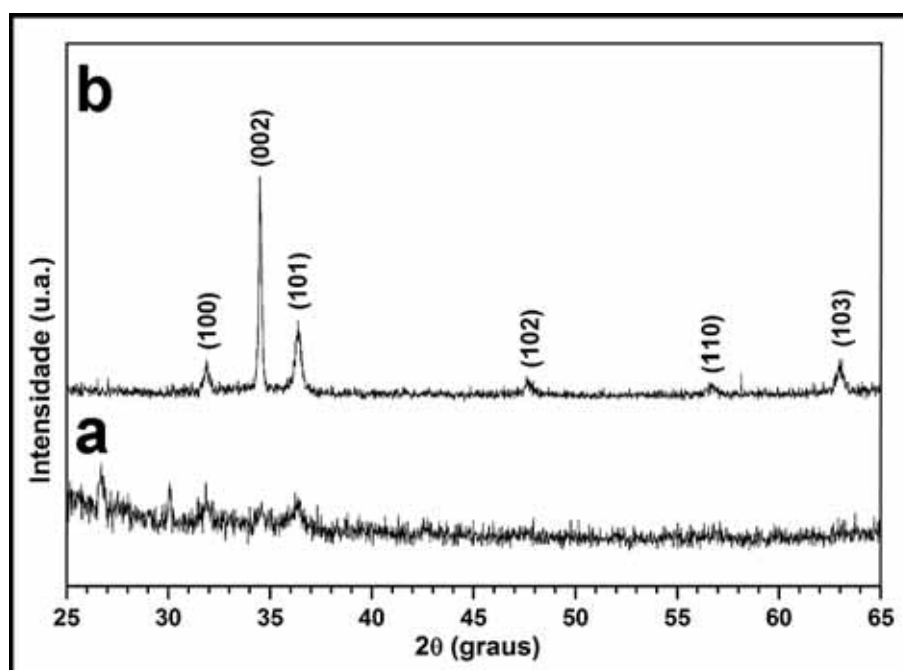


Figura 4.27: Padrões de DRX da amostra ZO13f obtida à temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, sobre camadas catalisadoras de Ti/Zn com: a) Ti depositado a 200°C e o Zn a temperatura ambiente (Zn1) – Zn13f1 e b) os dois metais depositados a temperatura ambiente (Zn2) – Zn13f2.

O padrão de DRX da amostra depositada sobre catalisador Zn1 (ZO13f1) apresenta picos muito pequenos e largos apontando um tamanho de cristal pequeno, sem orientação preferencial (Fig. 4.27a). Ao contrário, o filme obtido sobre o catalisador Zn2 (ZO13f2 – Fig. 4.27b) apresenta picos mais intensos e estreitos indicando tamanho de cristal maior, tendo orientação preferencial na direção (0002).

Nas Figuras 4.28 e 4.29 são apresentadas as imagens de MEV-EC de superfície e corte transversal das amostras ZO13f1 e ZO13f2, respectivamente. O filme ZO13f1 é composto por cristais bem pequenos, em forma de placas de aproximadamente 20nm de espessura (Fig. 4.28a) e 500nm de comprimento (Fig. 4.28b). A morfologia da amostra é idêntica à do filme nanoestruturado ZO10f, indicando alta reprodutibilidade dos experimentos por síntese hidrotérmica. Já a amostra ZO13f2 é composta por dois tipos de cristais: cristais em forma de placas ainda menores do que os que compõem a amostra ZO13f1 e nanobastões hexagonais de aproximadamente 50nm de diâmetro (Fig. 4.29a). O comprimento dos nanobastões é de aproximadamente 400nm enquanto as placas chegam a atingir até 1 μ m (Fig. 4.29b). Quando usada à camada catalisadora Zn2, a diferença na sua morfologia induziu a formação de uma matriz de nanoestruturas no mesmo substrato. Z. Wang *et al.* [WANG, 2004] apresentam um estudo sobre a variedade do crescimento anisotrópico de ZnO em solução aquosa, incluindo as etapas iniciais desse processo. Eles indicam a formação inicial de placas para o crescimento de nanobastões a uma temperatura entre 75-95°C. Comparando com os resultados obtidos nessa pesquisa, fica evidente que as placas caracterizando as amostras ZO10f (Fig. 4.22), ZO13f1 (Fig. 4.28) e ZO13f2 (Fig. 4.29) são a fase inicial do crescimento unidimensional do ZnO. Devido à baixa temperatura de síntese, quase

a metade da usada por Z. Wang *et al.* [WANG, 2004], o crescimento ficou em estágio inicial, sem energia suficiente para completar o processo de cristalização.

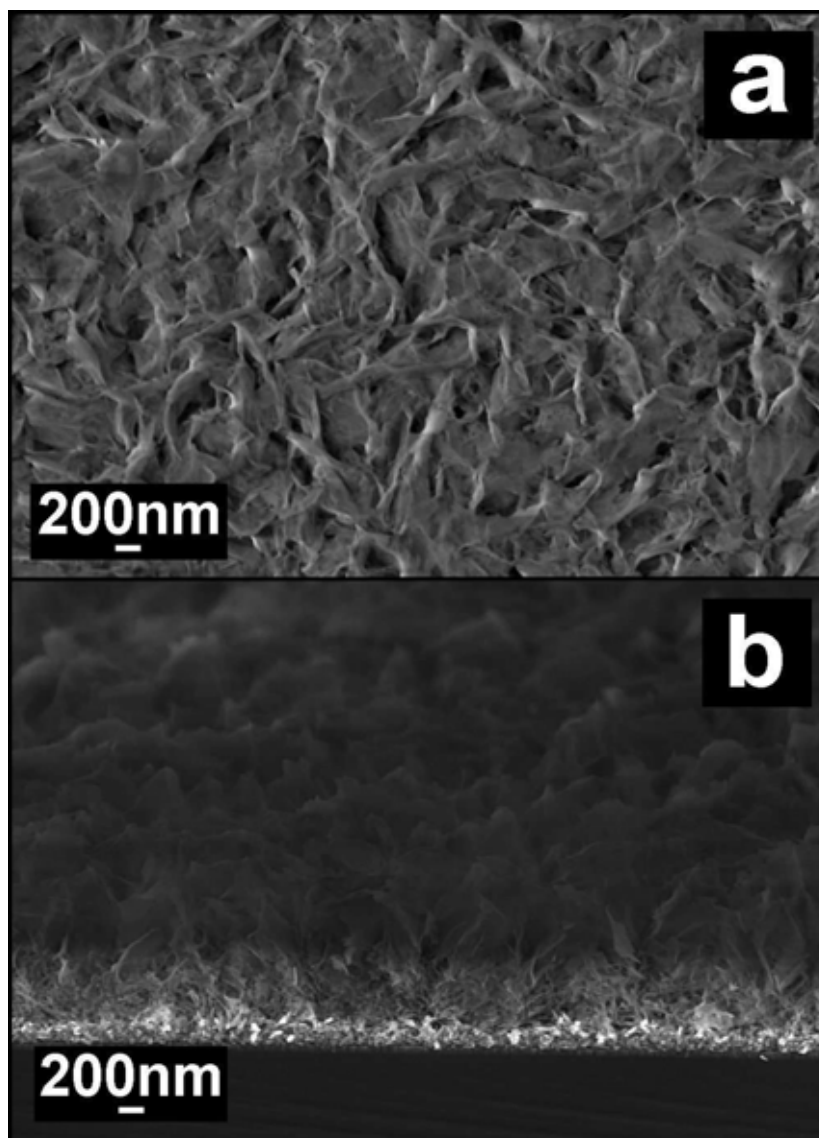


Figura 4.28: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) da amostra ZO13f1. A amostra foi obtida à temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, sobre camada catalisadora de Ti/Zn com Ti depositado a 200°C e Zn a temperatura ambiente (Zn1).

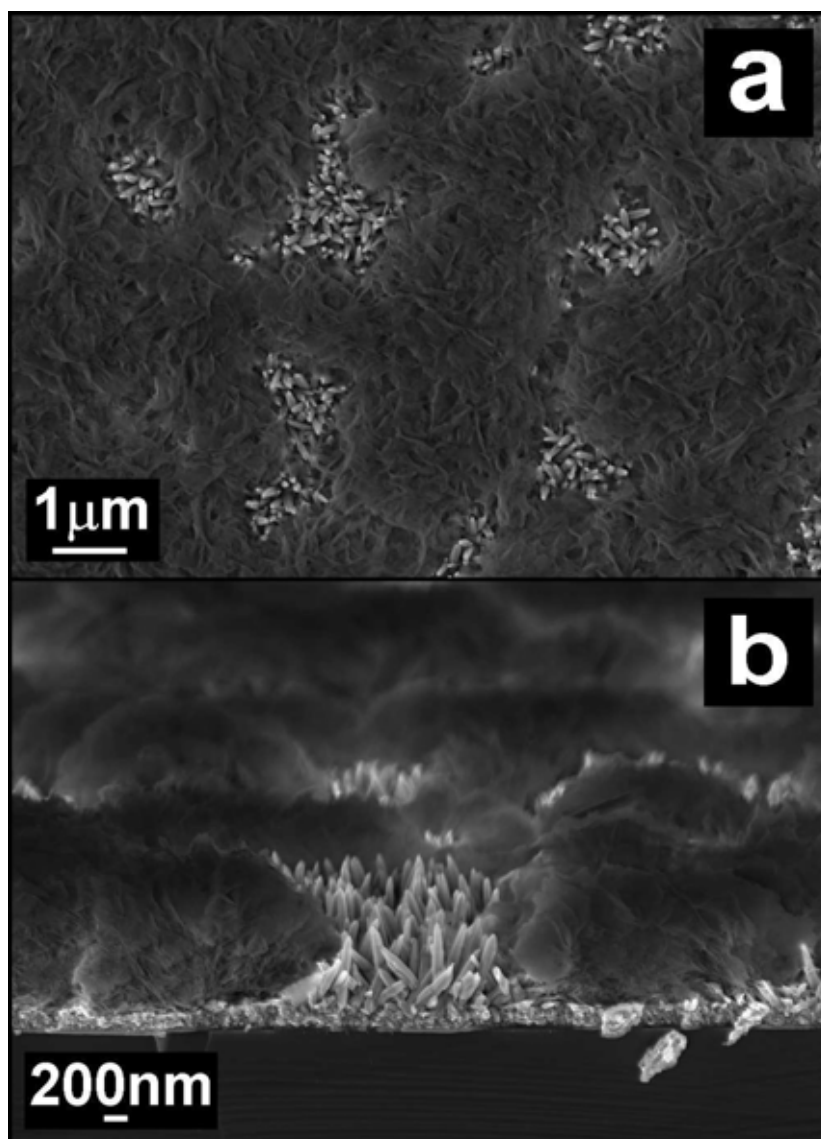


Figura 4.29: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da seção transversal (b) do filme nanoestruturado ZO13f2. A amostra foi obtida a uma temperatura de 55°C por 3 horas, usando 0,0055M de Zn e 0,01M de HMTA, sobre camada catalisadora de Ti/Zn depositada a temperatura ambiente (Zn₂).

As Figuras 4.30 e 4.31 apresentam imagens de MEV-EC da superfície e do corte transversal das amostras ZO14f e ZO15f, respectivamente. As amostras foram obtidas a partir do precursor composto por 0,055M de zinco e 0,1M de HMTA, sendo sintetizadas a 110°C por 90 minutos. Além da influência da taxa de resfriamento no crescimento unidimensional de nanoestruturas de ZnO, um outro parâmetro

estudado aqui foi o tempo de síntese menor, comparando esse conjunto com o conjunto de amostras realizadas nas mesmas condições de processamento e sintetizadas por 6h (ZO5f/ZO6f – Fig. 4.7/Fig. 4.8).

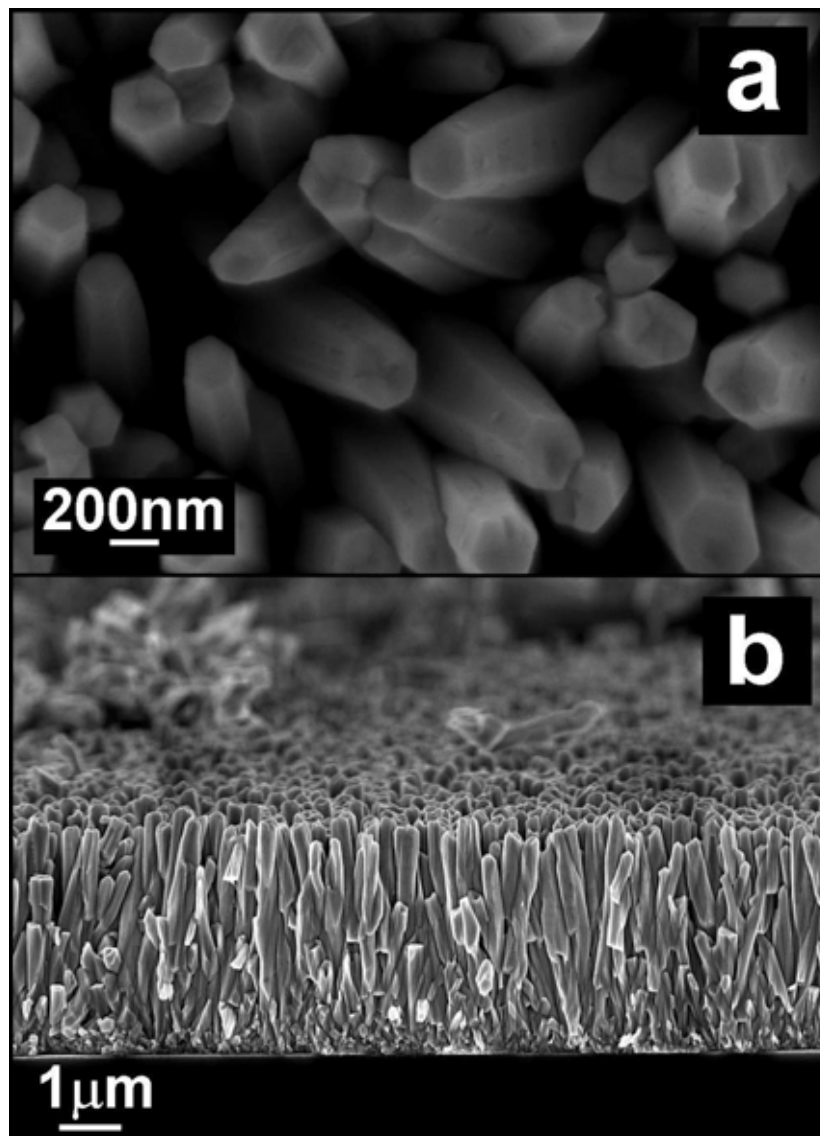


Figura 4.30: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e do corte transversal (b) do filme nanoestruturado obtido sobre camada catalisadora Zn1 à temperatura de 110°C por 90 minutos, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, resfriado naturalmente – ZO14f.

O filme resfriado naturalmente é composto por nanobastões com pontas afinadas de 100 a 200nm (Fig. 4.30a), tendo aproximadamente 3μm em comprimento (Fig.

4.30b). Por sua vez, a amostra submetida ao processo de resfriamento rápido apresenta nanoestruturas de ZnO muito mal definidas, com pontas largas e vazias (semelhante a tubos) com aproximadamente 250nm de largura e comprimento de 2 μ m, como pode ser observado nas Figuras 4.31a e 4.31b, respectivamente.

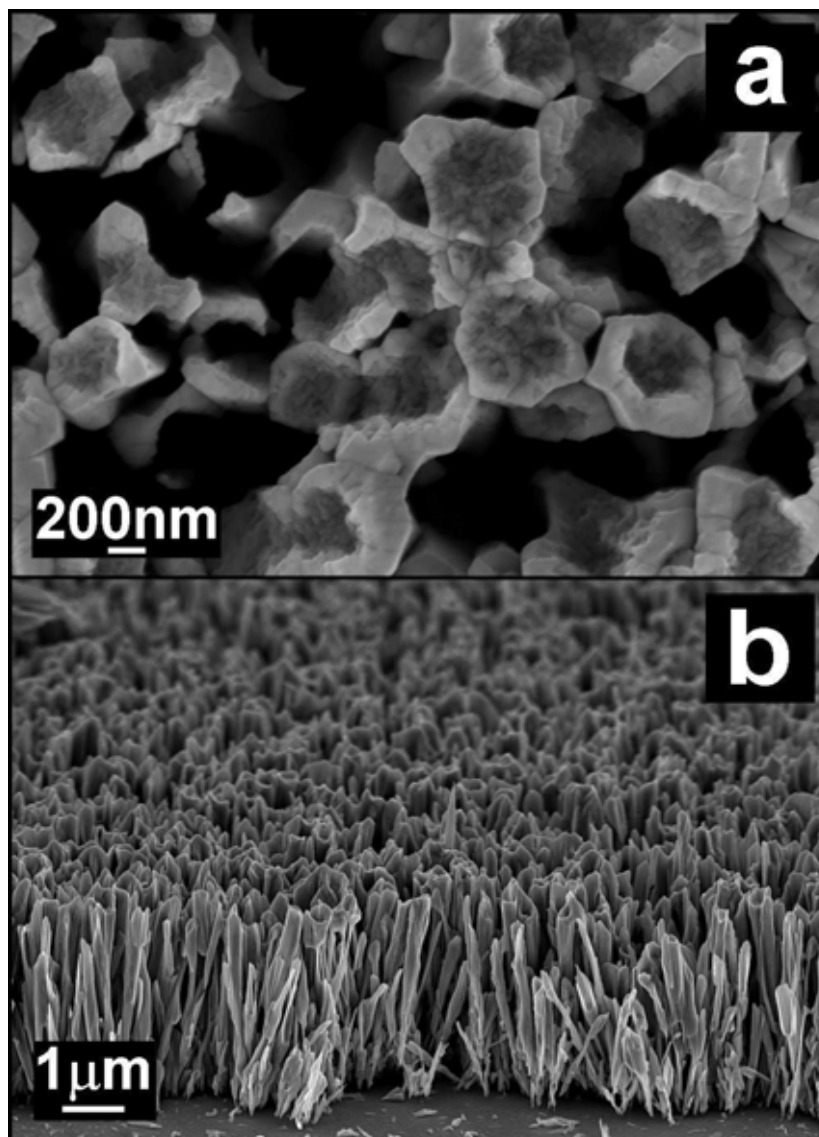
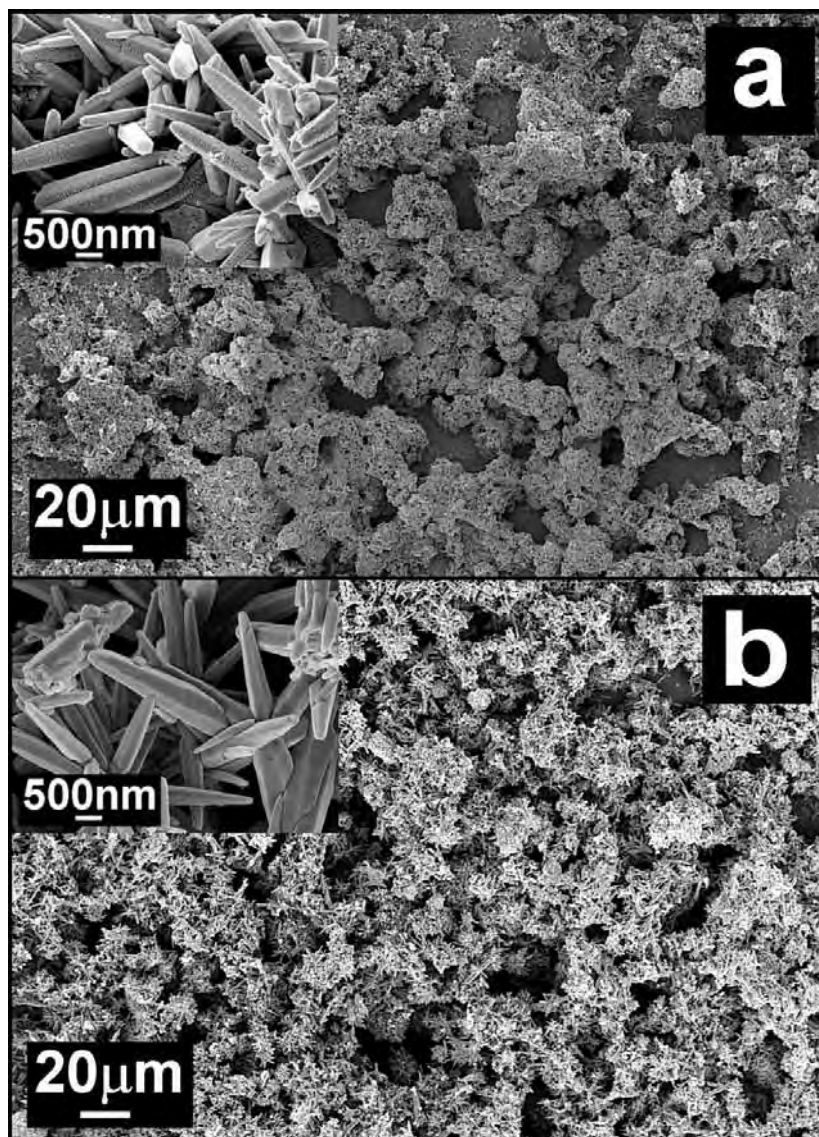


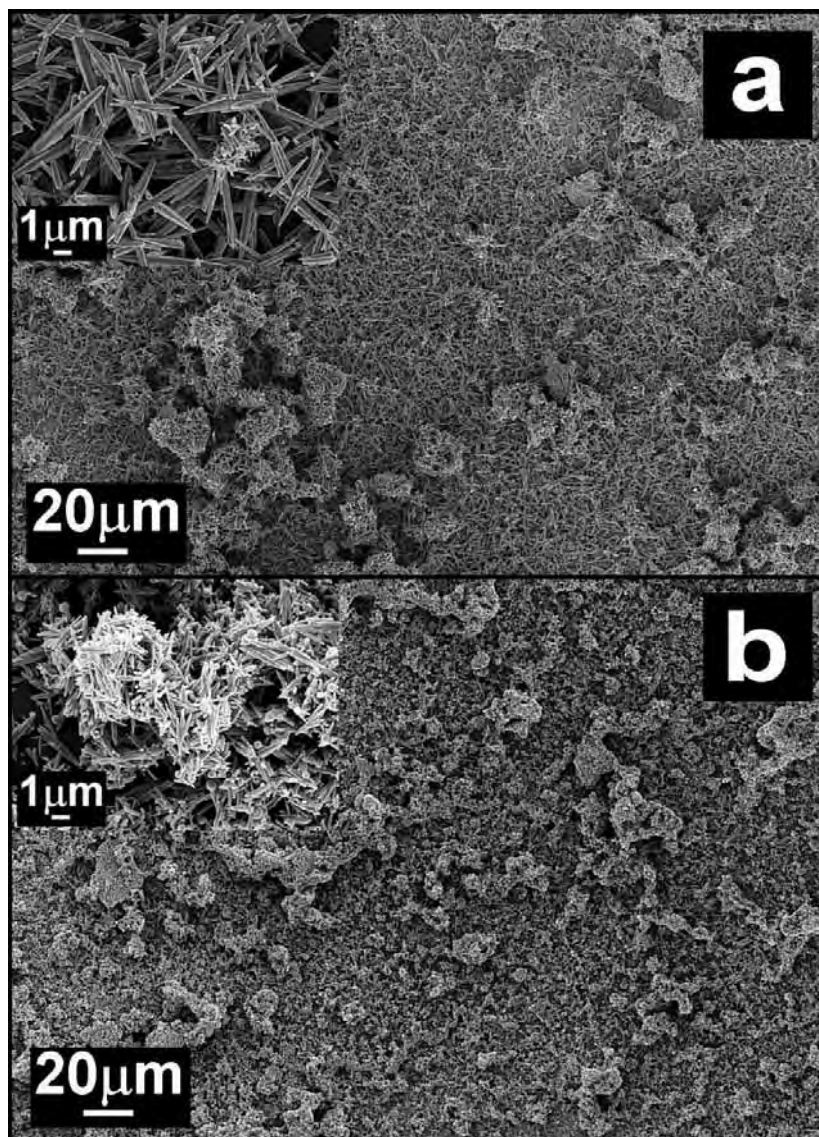
Figura 4.31: Imagens de MEV-EC da superfície (a) e da seção transversal (b) da amostra obtida sobre camada catalisadora Zn1 a uma temperatura de 110°C por 90 minutos, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, submetida ao *quenching* – ZO15f.

Além disso, os cristais que compõem a amostra ZO15f apresentam um grande número de defeitos tendo uma seção transversal hexagonal mal definida e uma base muito fina, o filme tendo baixa aderência ao substrato (Fig. 4.31b). As duas amostras apresentam uma alta taxa de cobertura do substrato, similar ao conjunto ZO5f/ZO6f. Comparando as amostras submetidas ao *quenching*, a amostra sintetizada por menos tempo apresenta um maior grau de defeitos do que a sintetizada por 6h (ZO6f), com uma estrutura hexagonal ainda menos definida. Comparando as amostras ZO14f e ZO15f, pode ser observado que para o filme submetido ao resfriamento rápido o processo de cristalização foi drasticamente reduzido, similar à amostra sintetizada por 6h (ZO6f), levando a formação de tubos ou nanobastões muito mal definidos, enquanto as nanoestruturas que formam a amostra ZO14f são altamente cristalinas com forma hexagonal bem definida. Fica evidente que o comprimento dos nanobastões não é linear e depende do tempo de síntese. Os bastões sintetizados por 90 minutos têm metade do comprimento dos processados por 6h (Fig. 4.7).

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam imagens de MEV-EC da superfície do conjunto de filmes ZO5sc/ZO6sc e ZO11sc/ZO12sc, respectivamente, obtidos a partir do material em forma de pó e depositados por *spin-coating* (Item 4.2.1 – Procedimento experimental). Os filmes são formados por uma camada contínua de nanobastões de ZnO, apresentando um bom recobrimento do substrato, com algumas regiões formadas por aglomerados. Essas regiões são devidas à baixa dispersão dos pós por ultra-som. A morfologia das amostras foi considerada adequada para a construção dos dispositivos fotossensíveis baseados em nanoestruturas de óxido de zinco.



Figuras 4.32: Imagens de MEV-EC da superfície dos filmes nanoestruturados obtidos por *spin-coating* a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO5sc e b) rápido – ZO6sc.



Figuras 4.33: Imagens de MEV-EC da superfície dos filmes nanoestruturados ZO11sc (a) e ZO12sc (b) obtidos por *spin-coating* a partir dos respectivos pós. Os pós foram sintetizados a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, submetidos ao resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).

4.2.2.2. Caracterização elétrica dos sensores de UV baseados em nanobastões de ZnO

Segundo a literatura, a fotocondutividade que o óxido de zinco apresenta sob iluminação UV é relacionada a dois processos: processos de superfície e processos de *bulk* [KUMAR, 2007; BERA, 2008; PRADES, 2008]. Os processos relacionados à superfície são devidos à adsorção/desorção do oxigênio na superfície das nanoestruturas, agindo como uma região de depleção, enquanto os processos relacionados ao *bulk* são associados com a liberação dos elétrons aprisionados nos níveis de defeitos de oxigênio existentes no interior do material [KUMAR, 2007; BERA, 2008].

A Figura 4.34 apresenta a foto-resposta dos filmes ZO5f e ZO6f, crescidos diretamente no substrato durante a síntese hidrotérmica e submetidos a diferentes taxas de resfriamento, usando uma intensidade de luz UV (254nm) de 2,4mW/cm² e uma diferença de potencial de 5V. Como esperado, devido às mudanças na taxa de resfriamento e conseqüentemente no arranjo cristalino das nanoestruturas, o filme submetido a resfriamento rápido apresenta uma resposta maior a luz UV quando comparado com o filme resfriado naturalmente (Fig. 4.34a). Esse comportamento pode ser atribuído à existência de um número maior de defeitos, na superfície e no corpo dos nanobastões, aumentando tanto a contribuição da superfície como do *bulk* na resposta total do filme.

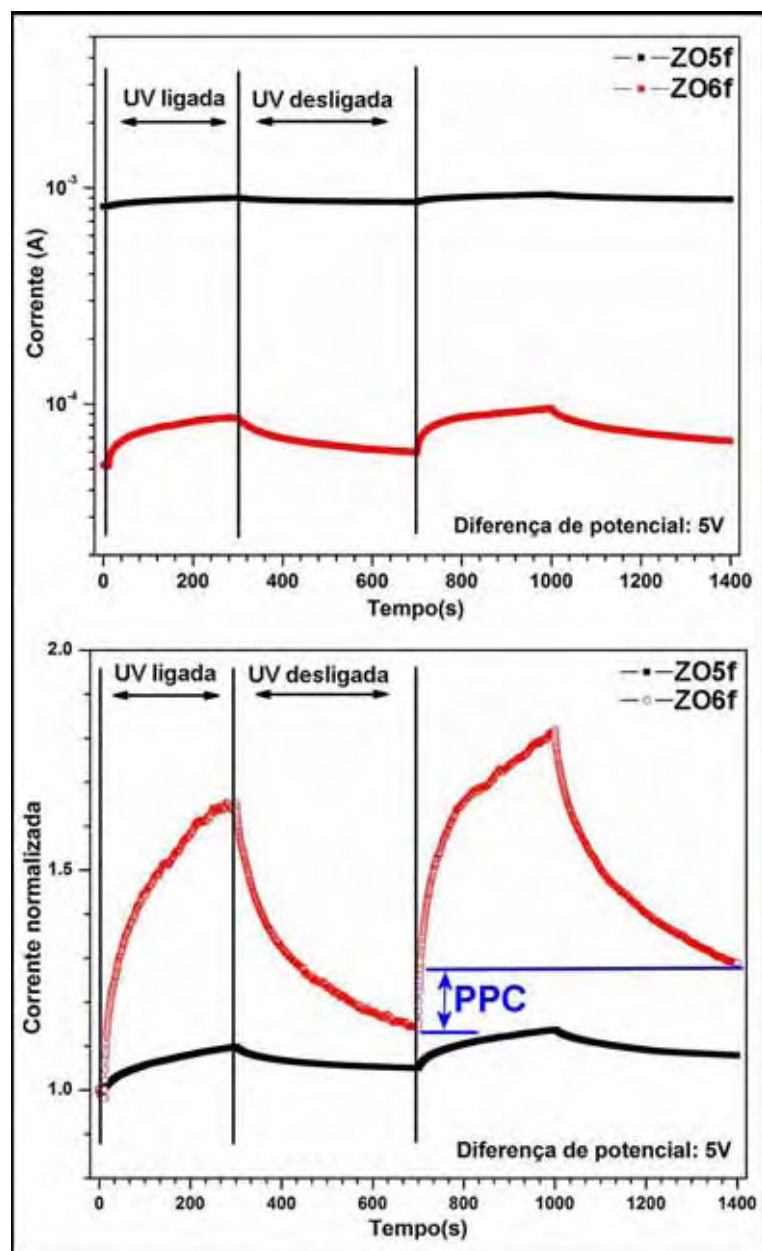


Figura 4.34: Corrente (a) e corrente normalizada (b) em função do tempo de ensaio, sob iluminação UV e no escuro, para os filmes obtidos sobre substratos com camadas catalisadoras Zn₂ à temperatura de 110°C por 6 horas, usando concentrações molares de 0,055 de Zn e 0,1 de HMTA, com resfriamento: natural – ZO5f (quadrado preto) e rápido – ZO6f (circulo vermelho). As linhas azuis indicam o fenômeno denominado pelo Prades et al. [PRADES, 2008] de fotocondutividade persistente (*persistent photoconductivity – PPC*).

A diferença nas respostas desses filmes pode ser melhor observada na Figura 4.34b, onde é apresentada a corrente normalizada em função do tempo de medida. A resposta da amostra submetida ao resfriamento rápido é quase três vezes maior do que a da amostra resfriada naturalmente, indicando que um controle acurado do processo de resfriamento pode levar à obtenção de nanoestruturas com diferentes morfologias e propriedades melhoradas. Os sensores apresentam uma alta condutividade, tendo um tempo de resposta lento (calculado como 90% do valor final da corrente elétrica do filme nanoestruturado sob iluminação UV). Isso pode ser devido ao diâmetro grande dos nanobastões bem como à existência, no caso das amostras crescidas *in-situ*, da camada contínua na base dos fios como foi observado nas imagens de MEV-EC apresentadas anteriormente (Fig. 4.7 e Fig.4.8). Essa camada age como um filme fino foto-sensível e traz uma contribuição na resposta final do sensor, aumentando a influência do *bulk* nesta resposta. Resultados relacionados à influência da camada contínua na resposta final de sensores de UV foram reportados por S. Kumar *et al.* [KUMAR, 2007]. Os autores compararam duas amostras: filme fino depositado por *sputtering* e o mesmo tratado termicamente a 400°C para promover o crescimento anisotrópico na sua superfície. Mesmo tendo melhor resposta da amostra nanoestruturada, os autores chamam a atenção sobre a influência da camada contínua no funcionamento dos sensores de luz.

Um outro fenômeno, observado em todas as amostras obtidas diretamente na síntese, é o chamado fotocondutividade persistente (*persistent photoconductivity – PPC*) como denominado pelo Prades *et al.* [PRADES, 2008]. Esse processo foi atribuído ao potencial de superfície *built-in* criado devido à adsorção irreversível de oxigênio, o que impede a recombinação de uma parte dos pares elétron-buraco, levando ao surgimento do PPC depois que a excitação UV foi desligada.

A Figura 4.35 apresenta a resposta sob iluminação UV e no escuro das amostras ZO5sc e ZO6sc, obtidas por *spin-coating* a partir dos respectivos pós. A intensidade da luz UV usada foi de $2,4\text{mW}/\text{cm}^2$ aplicando-se 1, 2 e 5V como diferença de potencial. O sensor ZO5sc (Fig. 4.35a) apresenta uma resposta de uma ordem de grandeza para diferença de potencial de 1V, diminuindo com o aumento da voltagem. Isso pode ser explicado pelo aumento na corrente na medida em que a voltagem aumenta, levando a uma contribuição menor da corrente gerada pela excitação UV a resposta final do sensor. Quando comparadas as amostras ZO5f (Fig. 4.34) e ZO5sc, para a diferença de potencial de 5V, pode ser notado que os valores do tempo de resposta e da sensibilidade da segunda são altamente significativos (o dobro e dez vezes maior, respectivamente), com a corrente sendo seis ordens de grandeza menor. Nesse caso, a sensibilidade (S) foi calculada como a razão entre a corrente elétrica apresentada pela camada nanoestruturada sob iluminação UV (I) e no escuro (I_0), respectivamente – $S = I/I_0$. Essas características são devidas à participação só dos fios na resposta a UV, já que esses filmes não têm a camada contínua dos crescidos diretamente na síntese. O sensor ZO6sc (Fig. 4.35b) apresenta comportamento sensor similar ao da amostra ZO5sc, tendo também um desempenho melhor quando comparado com a amostra ZO6f crescida *in-situ* (Fig. 4.34).

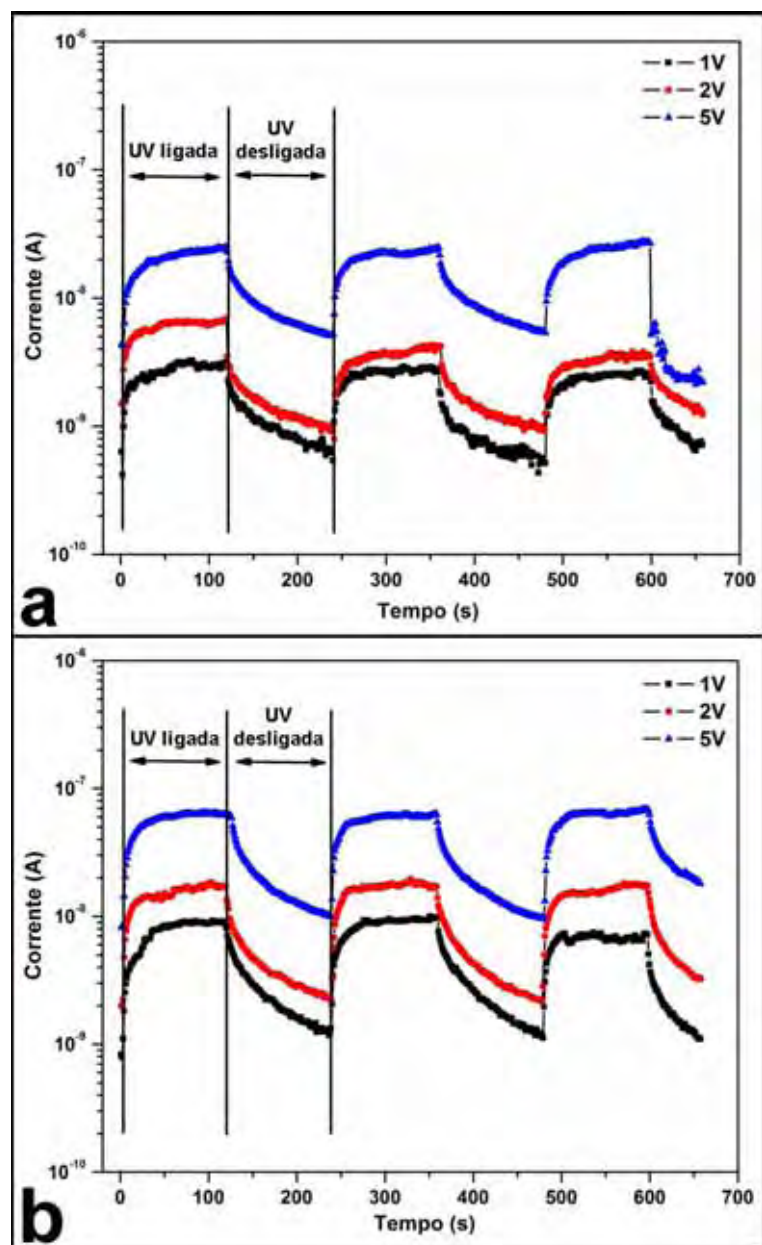


Figura 4.35: Corrente em função do tempo, usando diferentes voltagens, para os sensores de luz obtidos por *spin-coating* a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, com resfriamento: a) natural – ZO5sc e b) rápido – ZO6sc.

Comparando as amostras ZO5sc e ZO6sc, pode se observar que a segunda apresenta uma resposta mais intensa para todas as voltagens usadas. Isso é devido ao maior teor de defeitos característico das amostras submetidas ao *quenching*, o

que influencia na resposta total do sensor. Sendo assim, foi confirmada a hipótese de que um controle apurado na taxa de resfriamento, quando usada a síntese hidrotérmica, leva à obtenção de nanoestruturas com propriedades melhoradas. No caso das duas amostras, a recuperação no escuro é relativamente lenta, mas atinge o valor final, não sendo observado o PPC no caso dessas amostras.

As Figuras 4.36 e 4.37 apresentam a mudança na corrente e no tempo de resposta, em função da diferença de potencial aplicada, para os sensores de luz ZO5sc e ZO6sc sob iluminação UV e no escuro. Para a amostra ZO5sc, a corrente sobe com o aumento da voltagem, como esperado, com uma diferença de mais de meia ordem de grandeza entre a corrente no escuro e com luz UV (Fig. 4.36a). A maior sensibilidade é atingida para a diferença de potencial de 2V. O tempo de resposta varia entre 47 e 67 segundos, com o menor valor atingido para a voltagem de 2V, enquanto o tempo de recuperação (90-102 segundos) é menor para maior voltagem usada (Fig. 4.36b).

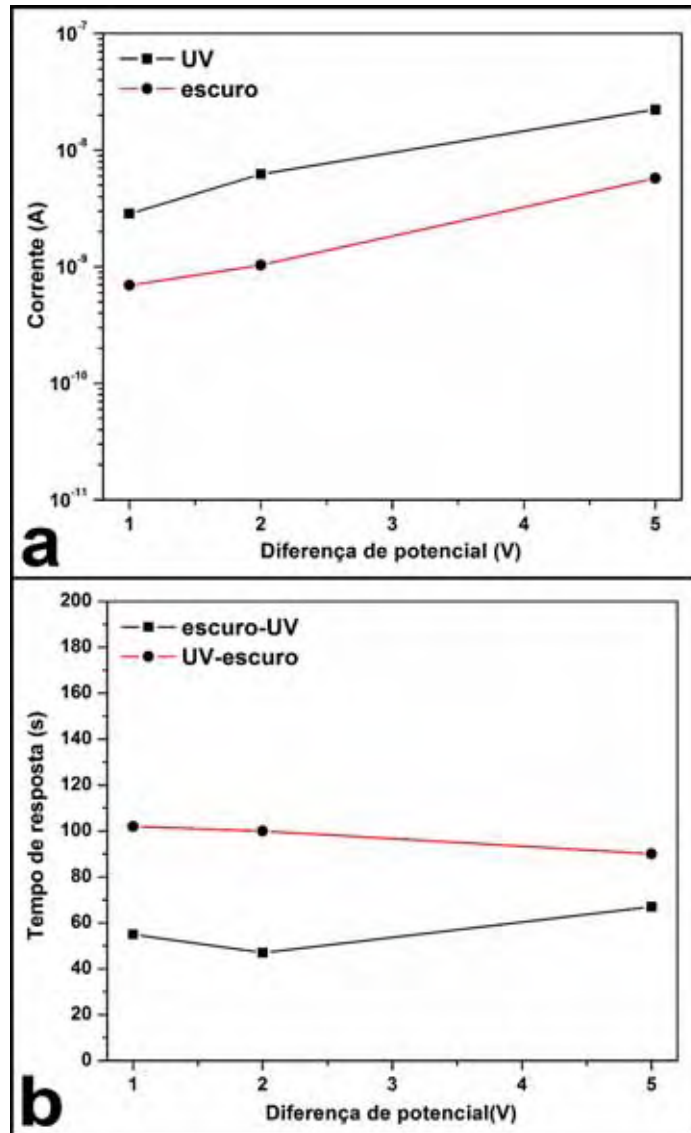


Figura 4.36: Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função da diferença de potencial aplicada para o filme depositado por *spin-coating* a partir do pó sintetizado a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA e resfriado naturalmente (ZO5sc).

No caso da amostra submetida ao resfriamento rápido (ZO6sc), a mudança é de uma ordem de grandeza entre a corrente no escuro e com luz UV (Fig. 4.37a). Os tempos de resposta e recuperação variam entre 35-51 segundos e 93-99 segundos, respectivamente. Os menores valores atingidos para esses parâmetros foram para a maior diferença de potencial usada (Fig. 4.37b).

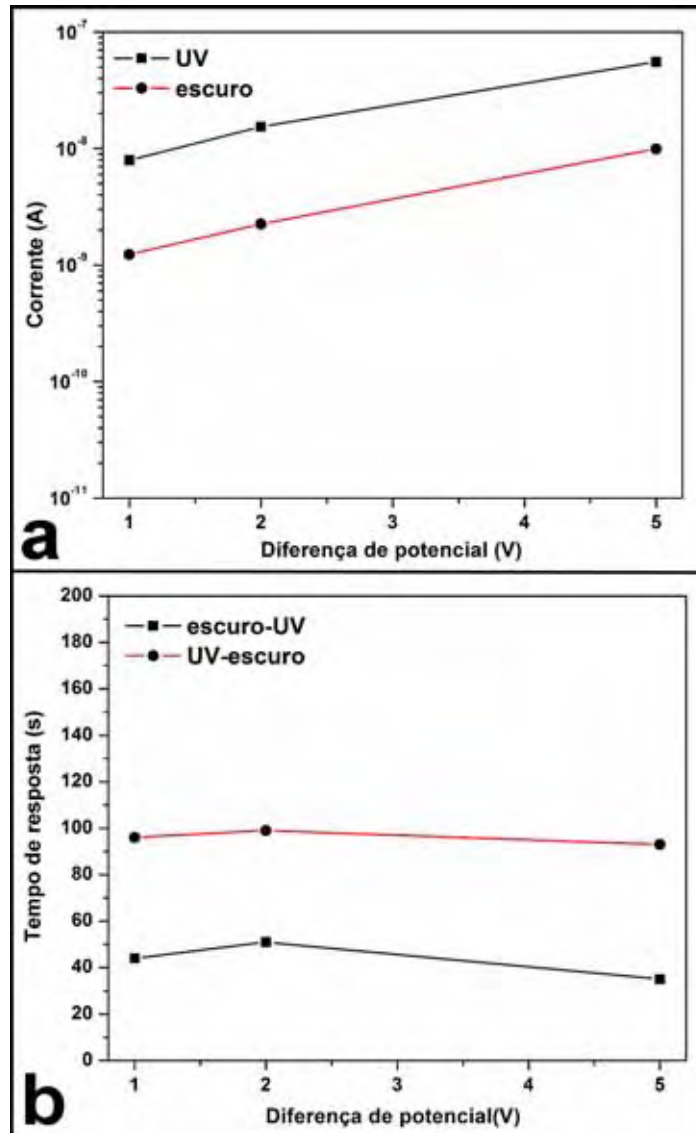


Figura 4.37: Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função da diferença de potencial para o filme depositado por *spin-coating* a partir do pó sintetizado à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA e submetido ao *quenching* (ZO6sc).

As afirmações anteriores são confirmadas pela diferença na sensibilidade desses dispositivos, como apresentado na Figura 4.38. O sensor baseado no filme submetido ao *quenching* indicou uma sensibilidade maior, com os melhores valores sendo atingidas em 2V para os dois dispositivos. Quando repetidos os experimentos, tanto a fabricação das amostras nas mesmas condições de síntese como os testes elétricos (resultados não apresentados), foi observada uma alta reprodutibilidade

nos valores dos parâmetros característicos dos fotodetectores de UV (sensibilidade, tempos de resposta, etc.) baseados nas respectivas nanoestruturas.

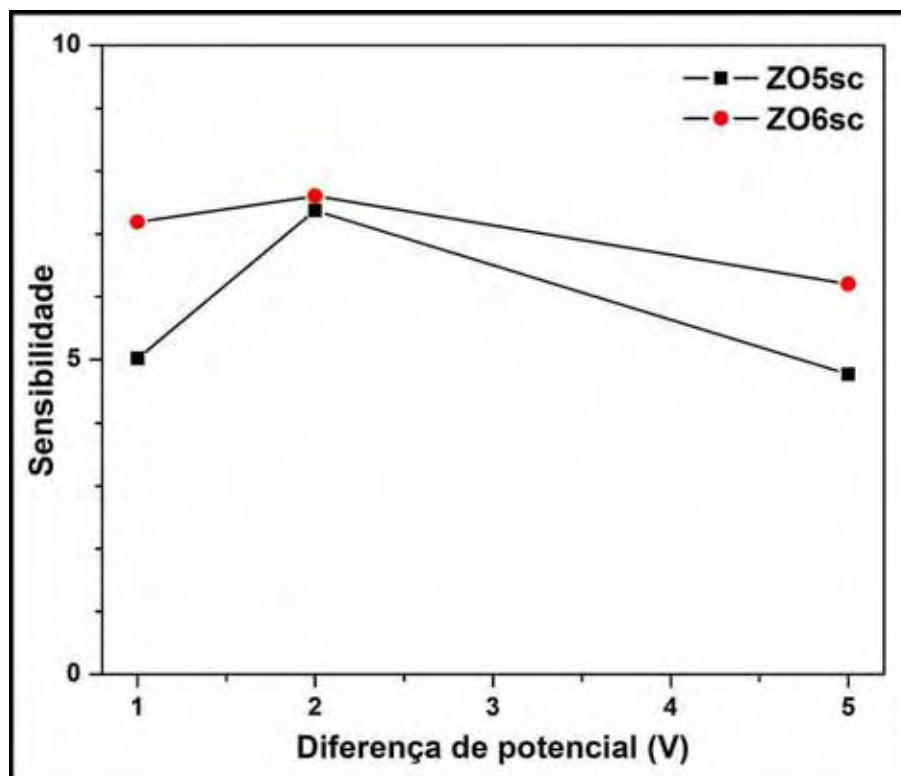


Figura 4.38: Sensibilidade em função da diferença de potencia aplicada para as amostras ZO5sc e ZO6sc. Os sensores foram fabricados por *spin-coating* a partir dos pós obtidos a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M de Zn e 0,1M de HMTA, submetidos ao resfriamento natural (ZO5sc) ou rápido (ZO6sc).

A Figura 4.39 apresenta as respostas à iluminação UV e no escuro, em função do tempo de ensaio, dos conjuntos de sensores ZO7f/ZO8f e ZO11f/ZO12f, Figuras 4.39a e 4.39b, respectivamente. As características apresentadas por essas amostras são parecidas com as do conjunto de amostras ZO5f/ZO6f (Fig. 4.34).

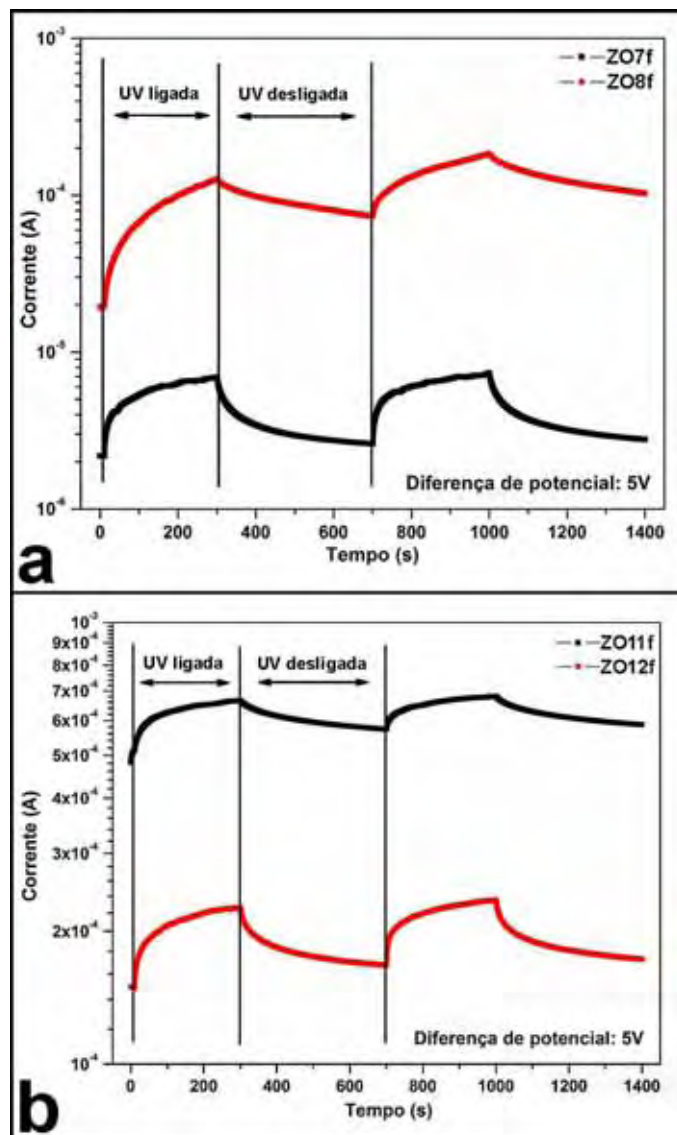


Figura 4.39: Resposta sob iluminação UV e no escuro do conjunto de sensores Z07f/Z08f (a) e Z011f/Z012f (b). As amostras foram obtidas *in-situ* a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,055M Zn/0,01M HMTA (Z07f – resfriamento natural/Z08f – *quenched*) e 0,0275M Zn/0,1M HMTA (Z011f – resfriamento natural/Z012f – *quenched*).

Com as mudanças na taxa de resfriamento, os filmes submetidos a resfriamento rápido apresentam uma resposta maior à luz UV quando comparados com os filmes resfriados naturalmente. Os sensores apresentam também uma condutividade relativamente alta, tendo um tempo de resposta lento. A sensibilidade à luz tanto do conjunto Z07f/Z08f (Fig. 4.39a) como do conjunto Z011f/Z012f (Fig. 4.39b) é maior

do que no caso das amostras ZO5f/ZO6f (Fig. 4.34). Isso pode ser devido ao diâmetro menor dos nanobastões, diminuindo assim a contribuição do *bulk* na resposta final desses sensores.

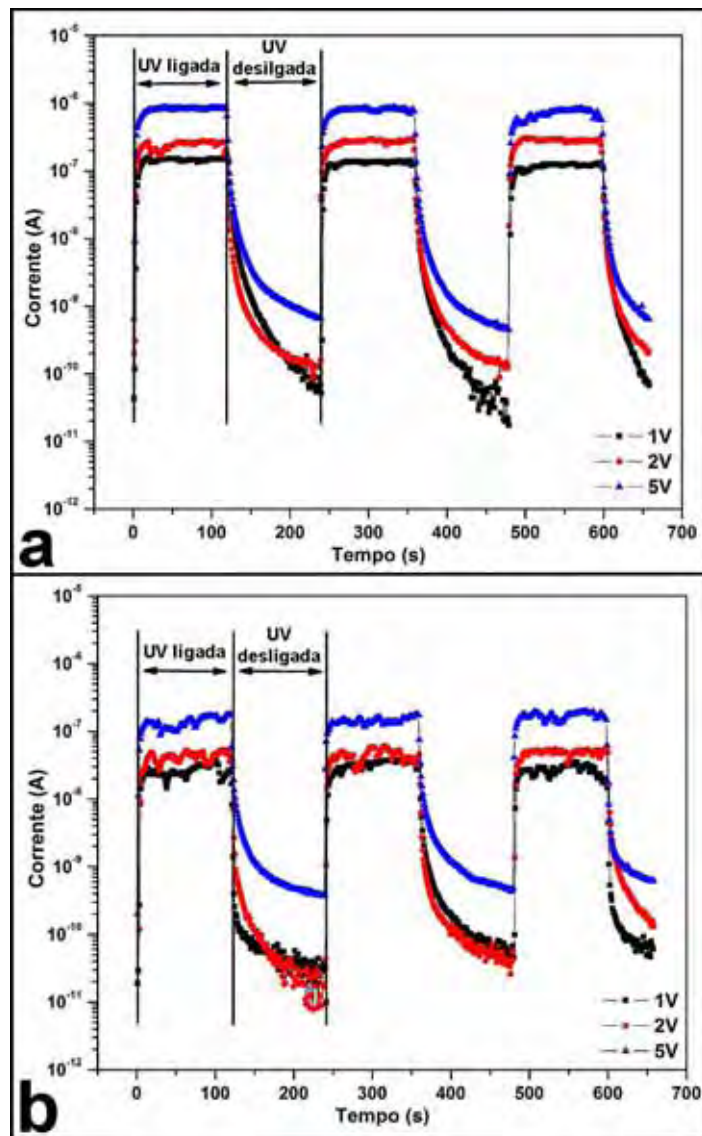


Figura 4.40: Corrente sob iluminação UV e no escuro, em função do tempo de ensaio e usando diferentes voltagens, para os filmes ZO11sc (a) e ZO12sc (b). As amostras foram depositadas por *spin-coating* a partir dos pós obtidos a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).

As Figuras 4.40a e 4.40b apresentam a resposta sob iluminação UV e no escuro das amostras ZO11sc e ZO12sc, respectivamente. As respostas dessas amostras variam de três a cinco ordens de grandeza para as diferenças de potencial usadas. Os tempos de resposta dos dois dispositivos são curtos e os sensores têm uma recuperação rápida no escuro. A sensibilidade maior (400 vezes mais sensível) dessas camadas nanoestruturadas, quando comparadas com as denominadas ZO5sc e ZO6sc (Fig. 4.36) compostas por cristais de 200nm, é devida ao menor tamanho de cristal (50nm). Os resultados obtidos para esse conjunto de amostras (ZO11sc/ZO12sc) são melhores do que os reportados na literatura [BERA, 2008; PARK, 2008; HEO, 2005].

A Figura 4.41 mostra a resposta, sob iluminação UV e luz branca, das amostras ZO11sc (Fig. 4.41a) e ZO12sc (Fig. 4.41b). Os dois sensores proporcionam uma pequena resposta à luz branca, muito menor do que sob iluminação UV. A resposta à luz branca é devida ao teor de UV existente na mesma, levando a uma pequena sensibilidade dos dispositivos.

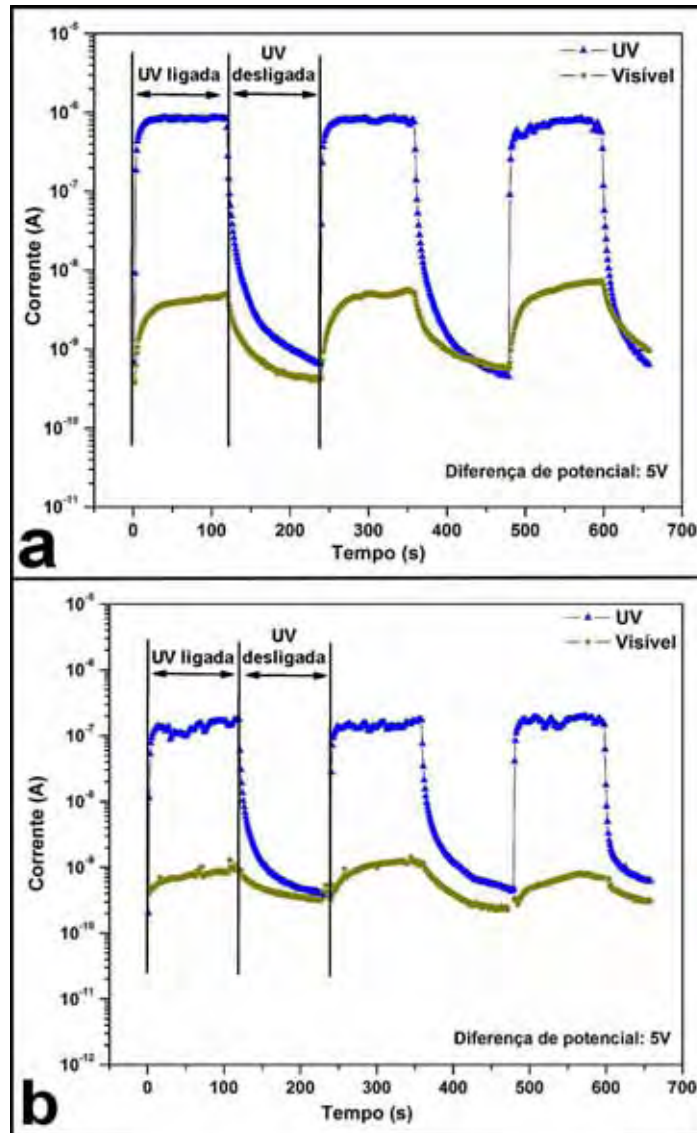


Figura 4.41: Corrente em função do tempo, sob iluminação UV e com luz branca, para os sensores de luz ZO11sc (a) e ZO12sc (b). As amostras foram obtidas por *spin-coating* a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).

A Figura 4.42a apresenta a mudança na corrente elétrica, sob iluminação UV e no escuro, em função da diferença de potencial aplicada, para o sensor de luz ZO11sc. A corrente aumenta com o aumento da voltagem, como esperado, com uma diferença de mais de três ordens de grandeza entre o seu valor no escuro e sob iluminação UV. Os tempos de resposta e recuperação (Fig. 4.42b) variam entre 12 e

24 segundos e 108-115 segundos, respectivamente, com o menor valor atingido para a diferença de potencial de 5V.

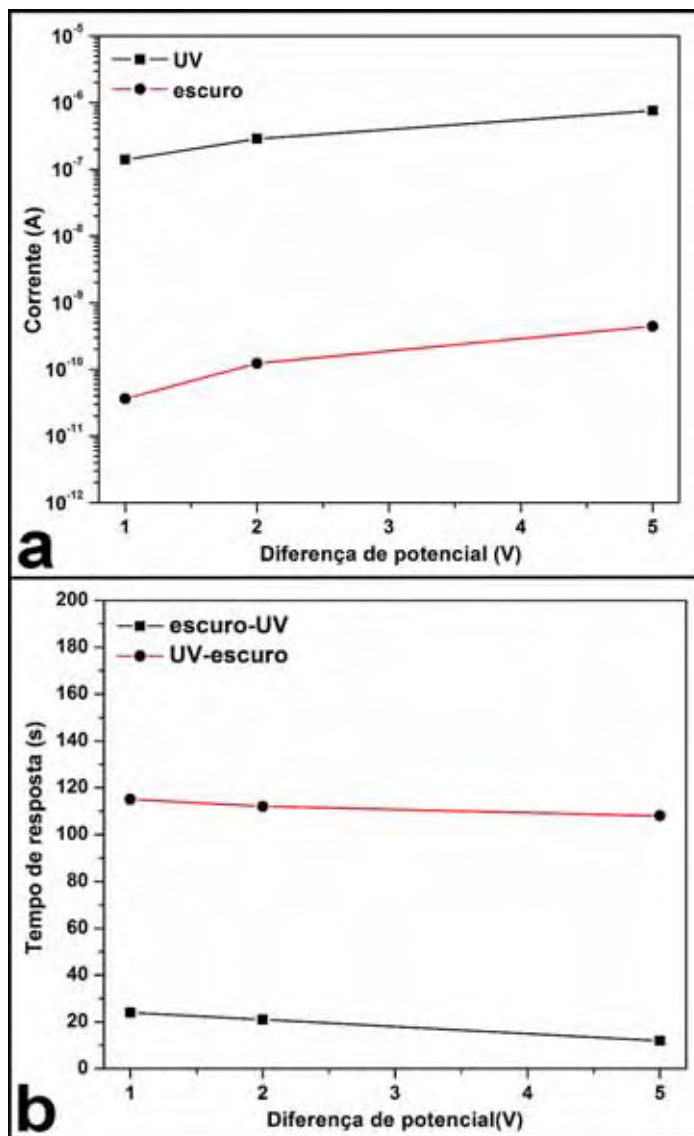


Figura 4.42: Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função de diferença de potencial para o sensor obtido por *spin-coating* a partir do pó sintetizado a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e resfriado naturalmente (ZO11sc).

As Figuras 4.43a e 4.43b apresentam a mudança na corrente e no tempo de resposta com a diferença de potencial aplicada, sob iluminação UV e no escuro, para a amostra ZO12sc. Como esperado, o comportamento elétrico é semelhante a

do filme ZO11sc, a corrente aumenta em mais de três ordens de grandeza sob iluminação UV (Fig. 4.43a). O tempo de resposta varia entre 35 e 37 segundos, sendo o seu valor menor para a maior voltagem usada. Os tempos de recuperação (96-114 segundos) seguem o mesmo padrão, o menor valor pertencendo a diferença de potencial de 5V.

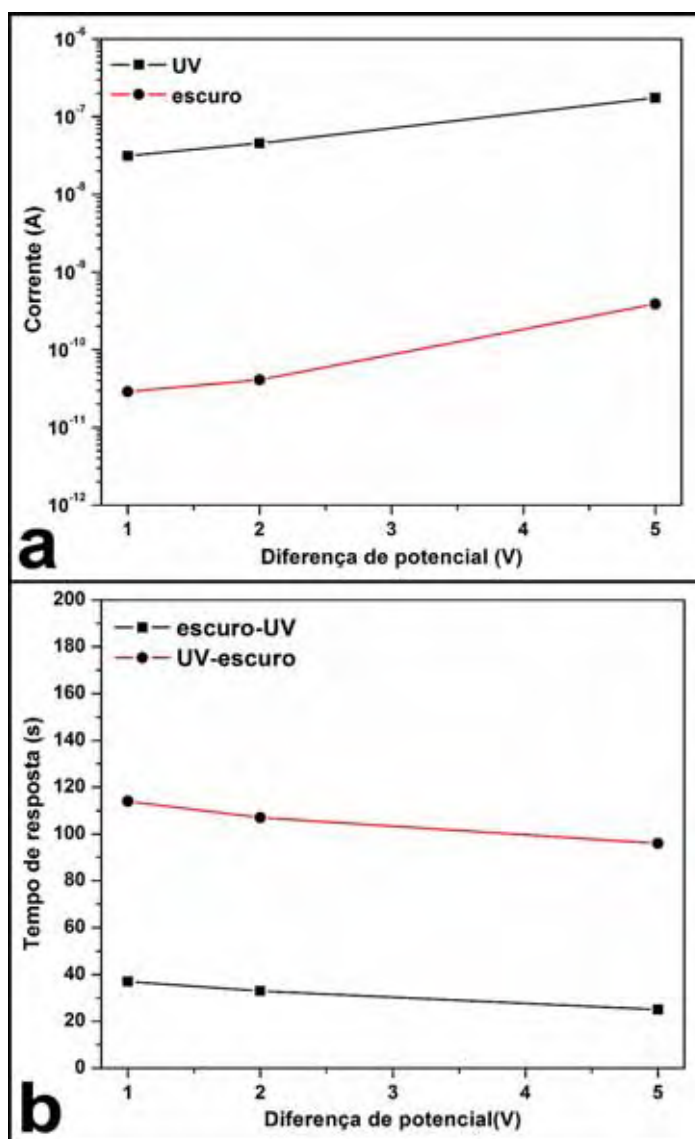


Figura 4.43: Corrente (a) e tempo de resposta (b) em função de diferença de potencial, no escuro e sob iluminação UV, para o filme obtido por *spin-coating* a partir do pó sintetizado a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetido ao *quenching* (ZO12sc).

A melhor resposta à luz desse conjunto de sensores (ZO11sc/ZO12sc), quando comparada com o conjunto ZO5sc/ZO6sc, pode ser relacionada ao menor tamanho de cristal (de 50nm e 200nm para os conjuntos ZO11sc/ZO12sc e ZO5sc/ZO6sc, respectivamente) e a morfologia dos filmes. Eles apresentaram melhor densidade de recobrimento do substrato, com maior uniformidade e poucos aglomerados (Fig. 4.33), enquanto para os sensores ZO5sc e ZO6sc (Fig. 4.32) essas características são menos pronunciadas.

A Figura 4.44 apresenta a sensibilidade dos dispositivos sensores ZO11sc e ZO12sc em função da voltagem usada.

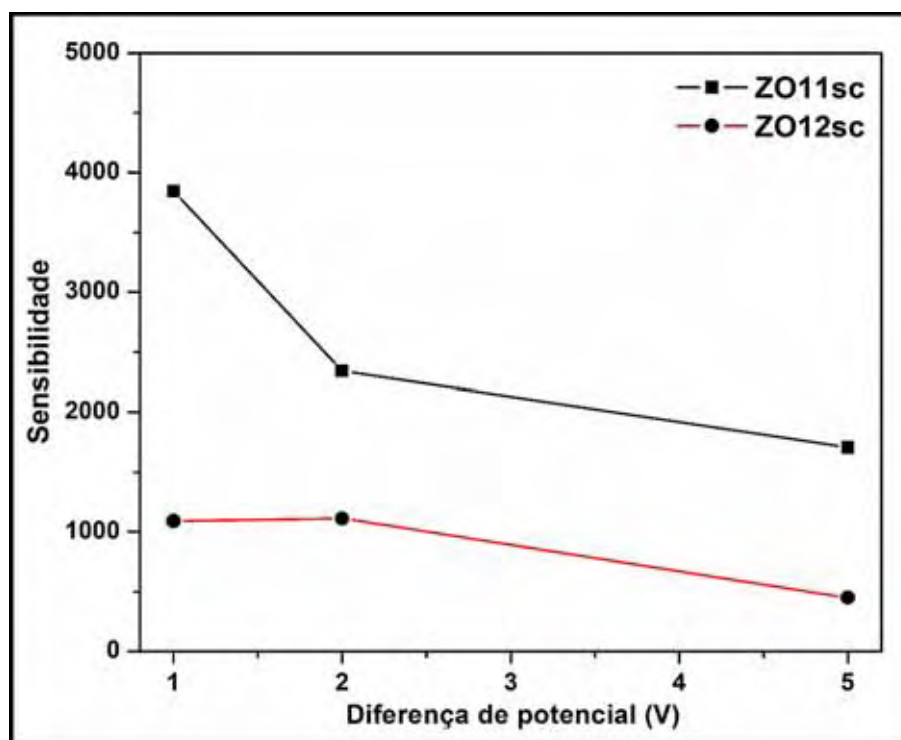


Figura 4.44: Sensibilidade em função da voltagem para os sensores ZO11sc e ZO12sc. As amostras foram obtidas por *spin-coating* a partir dos pós sintetizados a uma temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).

Apesar dos dois sensores apresentarem o menor tempo de resposta para a maior voltagem usada (5V), a maior sensibilidade atingida é para a diferença de potencial de 1V. Isso é devido ao fato da corrente gerada pela exposição à luz UV ser significativamente maior do que a existente no material quando usadas voltagens menores. Como aumento da diferença de potencial a corrente aumenta, levando a uma menor influência da corrente gerada, por exposição à excitação UV, na sensibilidade final dos dispositivos.

As Figuras 4.45a e 4.45b apresentam a foto-resposta a diferentes intensidades de luz UV, aplicando uma voltagem de 5V, das amostras ZO11sc e ZO12sc, respectivamente. Observou-se que o aumento da intensidade da radiação incidente aumenta a fotocondutividade dos dispositivos, exceção sendo feita para a amostra ZO11sc para a maior intensidade usada ($2\text{mW}/\text{cm}^2$). Isso pode ser devido a uma rápida saturação da superfície dos fios, passivando-a e impedindo assim a chegada dos elétrons livres (existentes no corpo do cristal) na superfície. Consequentemente existe uma diminuição na contribuição do *bulk* na resposta final do fotodetector.

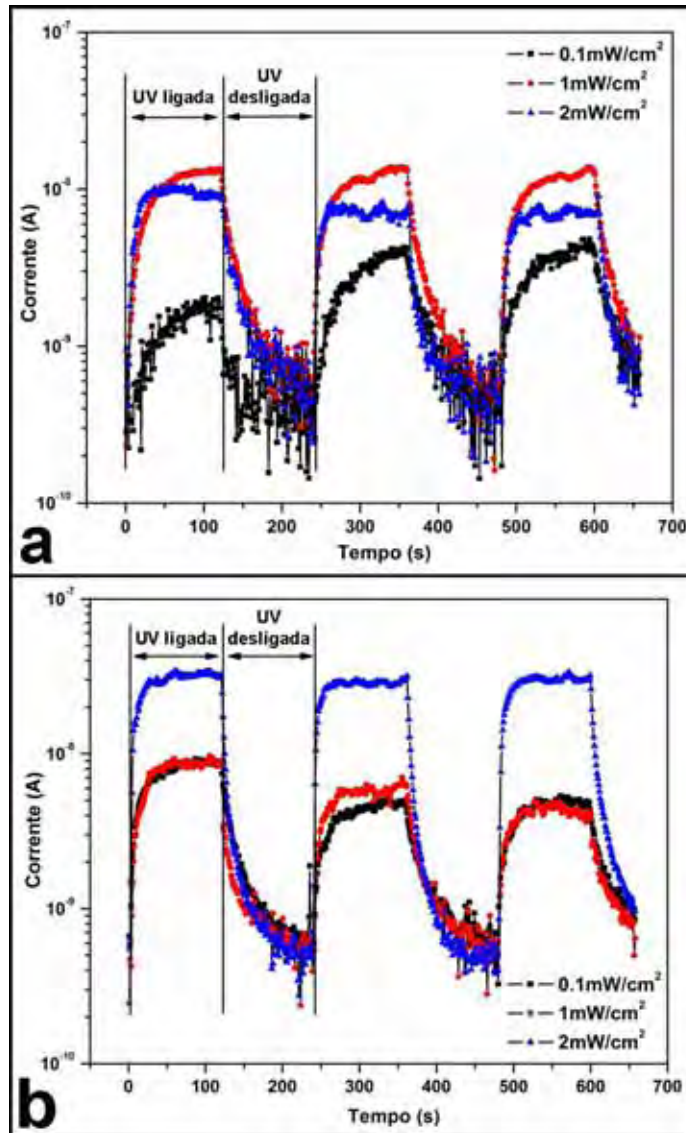


Figura 4.45: Corrente em função do tempo, sob diferentes intensidades de luz UV, para os dispositivos ZO11sc (a) e ZO12sc (b). As amostras foram obtidas por *spin-coating* a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).

A Figura 4.46 apresenta o tempo de resposta (Fig. 4.46a) e a sensibilidade (Fig. 4.46b), em função de diferentes intensidades de luz UV, para as amostra ZO11sc e ZO12sc. Como esperado, o aumento da intensidade de UV leva a uma diminuição no tempo de resposta dos dispositivos, atingindo valores de 24 segundos e 28 segundos para ZO11sc e ZO12sc, respectivamente (Fig. 4.46a). No caso da

amostra resfriada naturalmente, o maior valor da sensibilidade é atingido para a intensidade média usada, enquanto para a amostra resfriada rápido o maior valor é atingido para a maior intensidade usada (Fig. 4.46b).

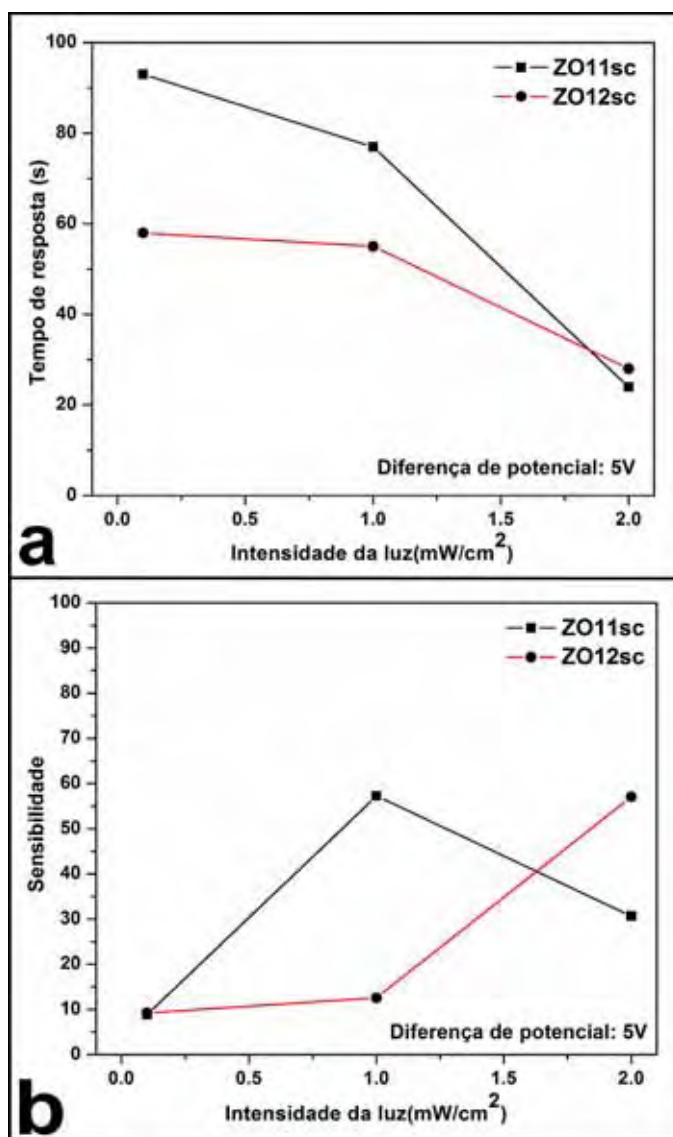


Figura 4.46: Tempo de resposta (a) e sensibilidade (b) em função da intensidade da luz para as amostras ZO11sc e ZO12sc. As amostras foram obtidas por *spin-coating* a partir dos pós sintetizados à temperatura de 110°C por 6 horas, usando 0,0275M de Zn e 0,1M de HMTA, e submetidos a resfriamento natural (ZO11sc) ou rápido (ZO12sc).

Medidas da corrente em função do tempo realizadas usando diferentes intensidades levaram a realização de um estudo completo da sua influência no comportamento sensor das nanoestruturas. O emprego de duas técnicas de fabricação para a construção dos fotodetectores de UV, bem como a avaliação das mudanças na corrente gerada pela exposição à luz UV, variando diferentes parâmetros de medidas, auxiliou no estudo da função dos parâmetros experimentais e das condições de medidas para um melhor desempenho dos sensores de luz.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

5.1. Fabricação de nanoestruturas por evaporação térmica

No caso da síntese de nanoestruturas por evaporação térmica, o projeto e a construção de um sistema especial de evaporação em forno tubular permitiram o controle da temperatura de deposição independentemente da temperatura de evaporação, da distância entre a fonte de evaporação e o substrato, bem como o controle da composição da atmosfera e da pressão de síntese. A temperatura de deposição e a distância fonte-substrato exerceram uma grande influência sobre o crescimento anisotrópico do óxido de índio, óxido de estanho e óxido de índio dopado com estanho (ITO). A caracterização microestrutural por meio de DRX, MEV-EC, TEM e XPS mostraram que um bom controle desses parâmetros chave permite a obtenção de nanofios com diferentes graus de cristalinidade, tamanhos, morfologias, densidades de cobertura do substrato e propriedades melhoradas. As camadas catalisadoras de ouro, depositadas por *Sputtering* na forma de ilhas utilizando uma máscara com orifícios circulares e secção longitudinal cônica, auxiliaram no crescimento anisotrópico dos óxidos semicondutores sintetizados por esse método. Além disso, essa metodologia permitiu a obtenção dos dispositivos sensores de gases diretamente através do processo de evaporação térmica.

Camadas contínuas compostas por nanopirâmides ou nanofios de óxido de índio com baixa cobertura do substrato e diâmetros não uniformes foram obtidos quando foram usadas distâncias fonte-substrato relativamente grandes, altas pressões de deposição ou gás de transporte (nitrogênio) puro, sem a presença de O₂. A mistura

de 10% de oxigênio na atmosfera de deposição, bem como a diminuição nas temperaturas de deposição e na distância fonte-substrato levou à formação de nanofios com alto grau de recobrimento de substrato, diâmetro uniforme ao longo das nanoestruturas (20nm) e comprimento de mais de 2 μ m. O uso de estanho metálico como fonte de evaporação, associado à atmosfera composta por nitrogênio contendo de 5 a 10% de O₂ levou à síntese de nanoestruturas de óxido de estanho com diferentes morfologias (nanofitas e nanofios). Os parâmetros ótimos para a obtenção de nanofitas altamente cristalinas (sem fases residuais) com largura de 30nm e milímetros de comprimento são uma temperatura de deposição de 950°C, distância fonte-substrato de 6cm e pressão de deposição de 1,5Torr. A técnica de evaporação térmica se comprovou inadequada para a obtenção de nanoestruturas de ITO. A evaporação simultânea de compostos de índio e estanho levou à formação de duas fases distintas, independentemente dos parâmetros de síntese e da combinação de matérias primas utilizadas.

5.2. Fabricação de nanoestruturas por síntese hidrotérmica

Na síntese química em solução, foi projetada e construída uma câmara de pressão (reator) dedicada à obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco por síntese hidrotérmica. O reator permitiu o controle da temperatura e, conseqüentemente, da pressão de síntese e também manter boa homogeneização das soluções, durante os tempos de síntese usados, por integrar um agitador magnético. Esse equipamento permitiu o estudo da influência da taxa de resfriamento sobre a morfologia, a cristalinidade e conseqüentemente, as propriedades dos nanobastões de ZnO, tanto na forma de pó como de filmes finos

nanoestruturados. Esse estudo, o primeiro do gênero na literatura, ressaltou a importância no controle deste parâmetro para sintetizar estruturas com propriedades melhoradas [SAVU, 2009].

Foram testadas duas estratégias para a obtenção dos filmes finos nanoestruturados: *spin-coating* de suspensões de nanobastões de ZnO em forma de pó sobre substratos de silício oxidado ou o crescimento dos mesmos, durante a síntese, sobre substratos com camadas catalisadoras.

Independentemente das concentrações de solução utilizadas, o resfriamento rápido teve uma grande influência sobre o processo de cristalização de nanoestruturas, levando à obtenção de nanobastões de ZnO com morfologias mais irregulares e um elevado grau de defeitos quando comparados com os resfriados naturalmente. Essas características trouxeram melhorias na resposta final dos fotodetectores de ultravioleta construídos com base nessas nanoestruturas. As camadas catalisadoras, a temperatura e o tempo de síntese também se comprovaram decisivos para o crescimento anisotrópico unidimensional em solução. A temperatura de 100°C e tempos de síntese entre 90 e 366 minutos levou à formação de nanobastões com diâmetros compreendidos entre 100 e 250nm e comprimentos de 500nm até 5µm. Maços de placas de ZnO altamente cristalinas foram obtidos para parâmetros como temperatura de 55°C e tempo de 3 horas. Nesse caso, as duas camadas catalisadoras usadas mostraram a importância do controle de todos os parâmetros na síntese nanodimensional. Quando usadas camadas catalisadoras de zinco formadas por grãos arredondados de 10nm (Zn1) só placas de 10nm de espessura foram obtidas enquanto usando filmes de zinco metálico compostos por grãos em forma de placas com espessura de 20nm (Zn2) foi

obtida uma matriz composta de nanofios com o comprimento de 500nm e placas finas de mais de 2 μ m de comprimento.

5.3. Dispositivos sensores de gases e fotodetectores de ultravioleta

Os sensores de gases e os fotodetectores de ultravioleta foram construídos a partir das nanoestruturas que apresentaram as melhores características morfológicas e estruturais. O desempenho desses dispositivos foi avaliado através de medidas elétricas em função da temperatura de trabalho, tempos de ensaio, gases alvo, intensidades de luz e radiações de diferentes comprimentos de onda.

Para a avaliação elétrica dos sensores de gases foi projetada e construída uma câmara de teste que permitiu o controle da temperatura de trabalho, do fluxo de gás e da composição da atmosfera de teste.

Os sensores de gases baseados em nanofios de óxidos de índio obtidos por evaporação térmica apresentaram bom desempenho para temperaturas de trabalho entre 220-300°C, com alta reprodutibilidade para os dois ciclos de mudança de atmosfera efetuados. Na temperatura de trabalho de 300°C, os curtos tempos de resposta e recuperação de 1 e 3 minutos, respectivamente, são considerados adequados para a operação dos sensores de gases. A sensibilidade dos dispositivos varia de 2,2 até 4 para faixa de temperaturas de trabalho entre 220 e 300°C.

No caso dos sensores de gases baseados em nanofitas de óxido de estanho, os tempos de resposta e recuperação foram de 4 e 10 minutos, respectivamente, com uma sensibilidade de 34 para a maior temperatura utilizada (300°C). Quando tratados termicamente em ar, os sensores de gases apresentaram uma degradação nos parâmetros de resposta característicos, reforçando a hipótese de que um bom

controle do teor de defeitos de superfície é crucial nesses dispositivos. O desempenho dos sensores, avaliado em função da sensibilidade e tempos de resposta e recuperação é comparável com os resultados tipicamente relatados na literatura. Já no caso dos sensores baseados em nanoestruturas obtidas a partir de misturas de óxido de índio e estanho, o comportamento foi abaixo da média. Tendo em conta que os sensores não recuperaram a resistência original para nenhuma das temperaturas de teste, parâmetros como tempo de resposta e sensibilidade não puderam ser determinados. Mais ainda, foi observado um aumento da resistência com o aumento da temperatura de trabalho, indicando uma modificação da superfície dos dispositivos durante os testes. Desse modo, os dispositivos não são adequados para a construção de sensores de gases.

Os sensores de ultravioleta baseados em nanobastões de ZnO foram testados usando diferentes intensidades de luz e radiações de dois comprimentos de onda. Foram testadas duas configurações de dispositivos: uma baseada em filmes nanoestruturados compostos por nanobastões crescidos perpendicularmente ao substrato (filmes obtidos *in-situ*) e outra que consistiu em filmes obtidos por *spin-coating*, formados por nanoestruturas interligadas no plano do substrato. Além da influência da morfologia e do grau de cristalinidade das nanoestruturas na resposta final dos fotodetectores, a configuração teve também um papel importante no desempenho desses dispositivos.

Os sensores de luz construídos a partir das nanoestruturas resfriadas rapidamente, obtidas diretamente na síntese na forma de camadas nanoestruturadas, apresentaram um bom desempenho, com sensibilidade três vezes maior do que os nanobastões resfriados naturalmente. Devido à exibição de fotocondutividade persistente nesses dispositivos, os tempos de resposta e

recuperação não puderam ser determinados. Os fotodetectores obtidos a partir das camadas fabricadas por *spin-coating* tiveram uma resposta à radiação UV muito superior à dos anteriores. Excelentes desempenhos, tanto em termos de sensibilidade (de até 4000) como em tempos de resposta e recuperação (de 12 e 96 segundos, respectivamente) foram obtidos para esses dispositivos, com os resultados enquadrando-se entre os melhores já publicados. A seletividade dos sensores obtidos por *spin-coating* foi comprovada usando radiações de diferentes comprimentos de onda, com os fotodetectores sendo relativamente insensíveis à luz visível. Quando submetidos a diferentes intensidades de luz UV, os dispositivos exibiram uma resposta proporcional à intensidade da radiação para baixas potências.

5.4. Sugestões para trabalhos futuros

Trabalhos futuros se fazem necessários para completar o estudo da influência dos parâmetros de deposição na morfologia, tamanho e grau de cristalinidade das nanoestruturas de óxidos semicondutores obtidas por evaporação térmica. O uso de camadas catalisadoras de diferentes metais, mudanças na composição da atmosfera de deposição, bem como o uso de outras matérias primas como fonte de evaporação possibilitará um melhor domínio das variáveis que afetam o crescimento anisotrópico desses materiais.

No caso da síntese hidrotérmica, um estudo mais detalhado do papel das camadas catalisadoras, diferentes agentes direcionadores de crescimento bem como diferentes tempos e temperaturas de síntese completariam o estudo já realizado para a obtenção de nanoestruturas com morfologia e propriedades

desejadas. Mais ainda, um controle acurado da taxa de resfriamento permitiria um melhor entendimento do papel da mesma no crescimento unidimensional do ZnO e provavelmente levaria à obtenção de estruturas com propriedades ainda melhores que as obtidas neste trabalho.

Levando-se em conta que os sensores de gases foram testados apenas em misturas de nitrogênio e oxigênio, o uso de gases altamente oxidantes (N_2O , etc.) ou redutores (CO, etc.) iria permitir a obtenção de desempenhos ainda mais expressivos desses dispositivos. Mais ainda, mudanças na configuração dos mesmos e o uso de volumes menores de gás na câmara de teste em diferentes temperaturas de trabalho permitiriam um melhor entendimento do funcionamento desses sensores de gases nanoestruturados.

Trabalhos futuros se fazem necessários para aprofundar o estudo da influência da morfologia e do tamanho das nanoestruturas, bem como da configuração dos dispositivos no desempenho dos fotodetectores de ultravioleta baseados em nanobastões de ZnO. Medidas elétricas com radiação monocromática de diferentes comprimentos de onda e intensidades de luz aplicando diferentes voltagens levariam a uma melhor caracterização da resposta desses sensores. Mais ainda, o estudo do fenômeno de fotocondutividade persistente observado nas estruturas de ZnO obtidas por síntese hidrotérmica pode trazer mais informações sobre os processos de geração e recombinação de carga que estão na base do funcionamento dos sensores de luz.

REFERÊNCIAS

- AFANASIEV, P. et al. Nickel and cobalt hexamethylentetramine complexes $(\text{NO}_3)_2\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{HMTA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (Me = Co^{2+} , Ni^{2+}): New molecular precursors for the preparation of metal dispersions. **Inorganic Chemistry**, Washington, DC, v. 47, n. 7, p. 2303-2311. abr. 2008.
- BERA, A.; BASAK, D. Carrier relaxation through two-electron process during photoconduction in highly UV sensitive quasi-one-dimensional ZnO nanowires. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 93, n. 5, p. 053102-1 - 053102-3. ago. 2008.
- BOYLE, D.S.; GOVENDER, K.; O'BRIEN, P. Novel low temperature solution deposition of perpendicularly orientated rods of ZnO: substrate effects and evidence of the importance of counter-ions in the control of crystallite growth. **Chemical Communications**, Philadelphia, v. 1, p. 80–81. 2002.
- CAO, B.; CAI, W. From ZnO nanorods to nanoplates: Chemical bath deposition growth and surface-related emissions. **Journal Of Physical Chemistry C**, Washington, DC, v. 112, n. 3, p. 680-685. jan. 2008.
- CESANO, F. et. al. Synthesis of ZnO–carbon composites and imprinted carbon by the pyrolysis of ZnCl_2 -catalyzed furfuryl alcohol polymers. **Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry**, Amsterdam, v. 196, n. 2-3, p. 143-153. maio 2008.
- CHEN, P.-C.; SHEN, G.; ZHOU, C. Chemical sensors and electronic noses based on 1-D metal oxide nanostructures. **IEEE Transactions On Nanotechnology**, Los Alamitos, v. 7, n. 6, p. 668-682. nov. 2008.
- CHEN, Y.Q. et al. Synthesis of tin-doped indium oxide nanowires by self-catalytic VLS growth. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, Philadelphia, v. 37, n. 23, p. 3319–3322. dez. 2004.
- CHENG, G. et al. Self-assembly synthesis of single-crystalline tin oxide nanostructures by a poly(acrylic acid)-assisted solvothermal process. **Journal Of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 110, n. 34, p. 16208-16211. ago. 2006.
- CHENG, K.-W. et al. In situ epitaxial growth of TiO_2 on RuO_2 nanorods with reactive sputtering. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 88, n. 4, p. 043115-1-043115-3. jan. 2006.
- COMINI, E. et al. Electrical properties of tin dioxide two-dimensional nanostructures. **Journal Of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 108, n. 6, p. 1882–1887. fev. 2004.
- COMINI, E. et al. Quasi-one dimensional metal oxide semiconductors: Preparation, characterization and application as chemical sensors. **Progress In Materials Science**, Amsterdam, v. 54, n. 1, p. 1-67. jan. 2009.

COMINI, E.; SBERVEGLIERI, G.; GUIDI, V. Ti–W–O sputtered thin film as n- or p-type gas sensors. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 70, n. 1-3, p. 108-114. nov. 2000.

DJURISIC, A.B.; LEUNG, Y.H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. **Small**, Weinheim, v. 2, n. 8-9, p. 944 – 961. ago. 2006.

FAUTEUX, C. et. al. Fast synthesis of ZnO nanostructures by laser-induced decomposition of zinc acetylacetonate. **Inorganic Chemistry**, Washington, DC, v. 46, n. 26, p. 11036–11047. dez. 2007.

GHOSH, T.; BASAK, D. Highly enhanced ultraviolet photoresponse property in Cu-doped and Cu–Li co-doped ZnO films. **Journal Of Physics D: Applied Physics**, Philadelphia, v. 42, n. 14, p. 145304-1–145304-5. jul. 2009.

GOVENDER, K. et al. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. **Journal Of Materials Chemistry**, Philadelphia, v. 14, n. 16, p. 2575-2591. 2004.

GUO, M.; DIAO, P.; CAI, S. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. **Journal Of Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 178, n. 6, p. 1864-1873. jun. 2005.

HAO, Y. et al. Controlled synthesis of In_2O_3 octahedrons and nanowires. **Crystal Growth & Design**, Washington, DC, v. 5, n. 4, p. 1617-1621. jul. 2005.

HAO, Y. et al. Periodically twinned nanowires and polytypic nanobelts of ZnS: The role of mass diffusion in Vapor-Liquid-Solid growth. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 6, n. 8, p. 1650-1655. ago. 2006.

HE, J.H. et al. Enhancing UV photoconductivity of ZnO nanobelt by polyacrylonitrile functionalization. **Journal Of Applied Physics**, Melville, v. 102, n. 8, p. 084303-1 - 084303-4. out. 2007.

HEO, Y.W. et al. UV photoresponse of single ZnO nanowires. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, Berlin, v. 80, n. 3, p. 497-499. fev. 2005.

HU, J.Q. et al. Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO_2 nanoribbons. **Journal Of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 106, n. 15, p. 3823-3826. abr. 2002.

IHOKURA, K.; WATSON, J. **The Stannic Oxide Gas Sensor – Principles and Applications**. Boca Raton: CRC Press Inc., 1994.

JIA, H. et al. Efficient field emission from single crystalline indium oxide pyramids. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 82, n. 23, p. 4146 - 4148. jun. 2003.

JOANNI, E. et al. Dye-sensitized solar cell architecture based on indium–tin oxide nanowires coated with titanium dioxide. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v. 57, n. 3, p. 277-280. ago. 2007.

- JOANNI, E. et al. P-type semiconducting gas sensing behavior of nanoporous RF sputtered $\text{CaCu}_3\text{Ti}_4\text{O}_{12}$ thin films. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 92, n. 13, p. 132110-1-132110-3. mar. 2008.
- KALYANIKUTTY, K.P. et al. Doped and undoped ITO nanowires. **Chemical Physics Letters**, Amsterdam, v. 408, n. 4-6, p. 389-394. maio 2005.
- KAWANO, T.; IMAI, H. Fabrication of ZnO nanoparticles with various aspect ratiosthrough acidic and basic routes. **Crystal Growth & Design**, Washington, DC, v. 6, n. 4, p. 1054-1056. abr. 2006.
- KNAUTH, P.; SCHOONMAN, J. **NANOSTRUCTURED MATERIALS Selected synthesis methods, properties and applications**. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2002.
- KOCH, C.C. **NANOSTRUCTURED MATERIALS Processing, Properties and Potential Applications**. Norwich: Noyes Publications, 2002.
- KOLASINSKI, K.W. Catalytic growth of nanowires: Vapor–liquid–solid, vapor–solid–solid, solution–liquid–solid and solid–liquid–solid growth. **Current Opinion In Solid State And Materials Science**, Amsterdam, v. 10, n. 3-4, p. 182-191. ago. 2006.
- KOLMAKOV, A.; MOSKOVITS, M. Chemical sensing and catalysis by one-dimensional metal-oxide nanostructures. **Annual Review Of Materials Research**, Palo Alto, v. 34, p. 151-180. ago. 2004.
- KOMARNENI, S.; LI, Q.H.; ROY R. Microwave-hydrothermal processing for synthesis of layered and network phosphates. **Journal Of Materials Chemistry**, Philadelphia, v. 4, n. 12, p. 1903-1906. 1994.
- KOMARNENI, S.; MENON, V.C. Hydrothermal and microwave-hydrothermal preparation of silica gels. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 27, n. 6, p. 313-315. ago. 1996.
- KUCHIBHATLA S.V.N.T. et al. One dimensional nanostructured materials. **Progress In Materials Science**, Amsterdam, v.52, n. 5, p. 699-913, jul. 2007.
- KUMAR, S. et al. Mechanism of ultraviolet photoconductivity in zinc oxide nanoneedles. **Journal Of Physics: Condensed Matter**, Philadelphia, v. 19, n. 47, p. 472202-1–472202-10. nov. 2007.
- LAW, M.; GOLDBERGER, J.; YANG, P. Semiconductor nanowires and nanotubes. **Annual Review Of Materials Research**, Palo Alto, v. 34, p. 83-122. ago. 2004.
- LEE, J.-H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 140, n. 1, p. 319-336. jun. 2009.

- LI, C. et al. Diameter-controlled growth of single-crystalline In_2O_3 nanowires and their electronic properties. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 2, p. 143-146. jan. 2003.
- LI, C. et al. In_2O_3 nanowires as chemical sensors. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 82, n. 10, p. 1613 - 1615. mar. 2003.
- LI, S.Y. et al. Low temperature synthesized Sn doped indium oxide nanowires. **Nanotechnology**, Philadelphia, v. 16, n. 4, p. 451–457. abr. 2005.
- LI, Y.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. Single-crystalline In_2O_3 nanotubes filled with In. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 7-8, p. 581-585. abr. 2003.
- LIU, C.Y. Fabrication and characterization of ZnO film based UV photodetector. **Journal Of Materials Science: Materials In Electronics**, New York, v. 20, n. 3, p. 197–201. mar. 2009.
- LU, J.G.; CHANG, P.; FAN, Z. Quasi-one-dimensional metal oxide materials – Synthesis, properties and applications. **Materials Science And Engineering R**, Amsterdam, v. 52, n. 1-3, p. 49-91. maio 2006.
- LUO, S. et al. Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO_2 nanowires and nanobelts. **Nanotechnology**, Philadelphia, v. 17, n. 6, p. 1695–1699. mar. 2006.
- MONROY, E.; OMNES, F.; CALLE, F. Wide-bandgap semiconductor ultraviolet photodetectors. **Semiconductor Science And Technology**, Philadelphia, v. 18, n. 4, p. R33–R51. abr. 2003.
- NGUYEN, P. et al. Direct Integration of metal oxide nanowire in vertical field-effect transistor. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 4, n. 4, p. 651-657. abr. 2004.
- OHRING, M. **Materials Science of Thin Films: Deposition and Structure**. San Diego: Academic Press, 2002.
- PAL, U.; SANTIAGO, P. Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process. **Journal Of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 109, n. 32, p. 15317-15321. ago. 2005.
- PARK, D.; YONG, K. Photoconductivity of vertically aligned ZnO nanoneedle array. **Journal of Vacuum Science & Technology B**, New York, v. 26, n. 6, p. 1933-1936. dez. 2008.
- PENG, X.S. et al. Synthesis of oxygen-deficient indium-tin-oxide (ITO) nanofibers. **Chemistry Of Materials**, Washington, DC, v. 14, n. 11, p. 4490-4493. nov. 2002.
- PIRES, F.I. et al. Microwave-assisted hydrothermal synthesis of nanocrystalline SnO powders. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 62, n. 2, p. 239-242. jan. 2008.

- PONCE, M.A. et al. Impedance spectroscopy analysis of TiO₂ thin film gas sensors obtained from water-based anatase colloids. **Sensors And Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 139, n. 2, p. 447-452. jun. 2009.
- POOLE, C.P.; OWENS, F.J. **Introduction to nanotechnology**. Hoboken: John Wiley & Sons, 2003.
- PRADES, J.D. et al. The effects of electron–hole separation on the photoconductivity of individual metal oxide nanowires. **Nanotechnology**, Philadelphia, v. 19, n. 46, p. 465501-1– 465501-7. nov. 2008.
- RAO, C. N. R.; MULLER, A.; CHEETHAM, A. K. **The chemistry of nanomaterials: synthesis, properties and applications**. Weinheim: Wiley-VCH Verlag Gmbh & Co., 2004.
- RAO, C.N.R. et al. Inorganic nanowires. **Progress In Solid State Chemistry**, Amsterdam, v. 31, n. 1-2, p. 5-147. abr. 2003.
- ROSOFF, M. **Nano-surface chemistry**. New York: Marcel Dekker, Inc., 2002.
- SAVU, R. et al. The effect of cooling rate during hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **Journal Of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 311, n. 16, p. 4102-4108. ago. 2009.
- SAVU, R.; JOANNI, E. Effect of processing conditions on the nucleation and growth of indium-tin-oxide nanowires made by pulsed laser ablation. **Journal of Materials Science**, Dordrecht, v. 43, n. 2, p. 609-613. jan. 2008.
- SAVU, R.; JOANNI, E. Influence of ambient gas on the growth and properties of porous tin-doped indium oxide thin films made by pulsed laser deposition. **Thin Solid Films**, Amsterdam, v. 515, n. 20-21, p. 7813-7819. jul. 2007.
- SAVU, R.; JOANNI, E. Low-temperature, self-nucleated growth of indium–tin oxide nanostructures by pulsed laser deposition on amorphous substrates. **Scripta Materialia**, Amsterdam, v. 55, n. 11, p. 979-981. dez. 2006.
- SHEN, G. et al. Devices and chemical sensing applications of metal oxide nanowires. **Journal Of Materials Chemistry**, Philadelphia, v. 19, n. 7, p. 828–839. 2009.
- SOCI, C. et al. ZnO nanowire UV photodetectors with high internal gain. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 7, n. 4, p. 1003-1009. abr. 2007.
- SRINIVASAN, G. et. al. Influence of post-deposition annealing on the structural and optical properties of ZnO thin films prepared by sol–gel and spin-coating method. **Superlattices And Microstructures**, Amsterdam, v. 43, n. 2, p. 112-119. fev. 2008.
- TANAKA, I.; MIZUNO, M.; ADACHI, H. Electronic structure of indium oxide using cluster calculations. **Physical Review B**, New York, v. 56, n. 7, p. 3536-3539. ago. 1997.

- TANG, Q. et al. Size-controllable growth of single crystal $\text{In}(\text{OH})_3$ and In_2O_3 nanocubes. **Crystal Growth & Design**, Washington, DC, v. 5, n. 1, p. 147-150. jan. 2005.
- TIEMANN, M. Porous metal oxides as gas sensors. **Chemistry - A European Journal**, Weinheim, v. 13, n. 30, p. 8376 – 8388. out. 2007.
- UCHIYAMA, H.; OHGI, H.; IMAI, H. Selective preparation of SnO_2 and SnO crystals with controlled morphologies in an aqueous solution system. **Crystal Growth & Design**, Washington, DC, v. 6, n. 9, p. 2186-2190. set. 2006.
- ULLMANN, M.; FRIEDLANDER S.K.; SCHMIDT-OTT A. Nanoparticle formation by laser ablation. **Journal Of Nanoparticle Research**, Dordrecht, v. 4, n. 6, p. 499-509, dez. 2002.
- VAYSSIERES, L. Growth of arrayed nanorods and nanowires of ZnO from aqueous solution. **Advanced Materials**, Weinheim, v. 15, n. 5, p. 464-466. mar. 2003.
- VOMIERO, A. et al. Controlled growth and sensing properties of In_2O_3 nanowires. **Crystal Growth & Design**, Washington, DC, v. 7, n. 12, p. 2500-2504. dez. 2007.
- WALKER, G.W. et al. Quantum-dot optical temperature probes. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 83, n. 17, p. 3555– 3557. oct. 2003.
- WAN, Q. et al. Single-crystalline tin-doped indium oxide whiskers: synthesis and characterization. **Applied Physics Letters**, Melville, v. 85, n. 20, p. 4759– 4761. nov. 2004.
- WANG, J. et al. Carbon-assisted synthesis of aligned ZnO nanowires. **Materials Letters**, Amsterdam, v. 59, n. 21, p. 2710-2714. set. 2005.
- WANG, J.X. et al. Synthesis and characterization of $\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$ hetero-junction beaded nanowires. **Journal Of Crystal Growth**, Amsterdam, v. 284, n. 1-2, p. 73– 79. out. 2005.
- WANG, N.; CAI, Y.; ZHANG, R.Q. Growth of nanowires. **Materials Science And Engineering R**, Amsterdam, v. 60, n. 1-6, p. 1-51. mar. 2008.
- WANG, Z. et al. Large-scale fabrication of tower-like, flower-like, and tube-like ZnO arrays by a simple chemical solution route. **Langmuir**, Washington, DC, v. 20, n. 8, p. 3441-3448. abr. 2004.
- WEI, A. et al. Growth mechanism of tubular ZnO formed in aqueous solution. **Nanotechnology**, Philadelphia, v. 17, n. 6, p. 1740-1744. mar. 2006.
- WURZINGER, O.; REINHARDT, G. CO -sensing properties of doped SnO_2 sensors in H_2 -rich gases. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 103, n. 1-2, p. 104-110. set. 2004.

XU, J.; WANG, X.; SHEN, J. Hydrothermal synthesis of In_2O_3 for detecting H_2S in air. **Sensors and Actuators B: Chemical**, Amsterdam, v. 115, n. 2, p. 642-646. jun. 2006.

YAMABI, S.; IMAI, H. Growth conditions for wurtzite zinc oxide films in aqueous solutions. **Journal Of Materials Chemistry**, Philadelphia, v. 12, n. 12, p. 3773-3778. 2002.

YAMAZOE, N.; SAKAI, G.; SHIMANOE, K. Oxide semiconductor gas sensors. **Catalysis Surveys from Asia**, Dordrecht, v. 7, n. 1, p. 63-75. abr. 2003.

YOSHIMURA, M.; BYRAPPA, K. Hydrothermal processing of materials: past, present and future. **Journal Of Materials Science**, Dordrecht, v. 43, n. 7, p. 2085-2103. abr. 2008.

ZHANG, D. et al. Detection of NO_2 down to ppb levels using individual and multiple In_2O_3 nanowire devices. **Nano Letters**, Washington, DC, v. 4, n. 10, p. 1919-1924. out. 2004.

ZHU, B.L. et al. Synthesis and gas sensitivity of In-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, New York, v. 14, n. 8, p. 521-526, ago. 2003.

ZHU, H. et al. InOOH hollow spheres synthesized by a simple hydrothermal reaction. **Journal Of Physical Chemistry B**, Washington, DC, v. 109, n. 44, p. 20676-20679. nov. 2005.

ZHU, Z. et al. Zinc oxide nanowires grown by vapor-phase transport using selected metal catalysts: A comparative study. **Chemistry Of Materials**, Washington, DC, v. 17, n. 16, p. 4227-4234. ago. 2005.