

**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL**

**ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO DE ENGENHARIA DE MINAS,
METALÚRGICA E DE MATERIAIS - PPGE3M**

**SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE ZnO POR EVAPORAÇÃO
TÉRMICA MODIFICADA E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROSTRUTURAL E DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

por

Felipe Antonio Lucca Sánchez

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre, 26 de agosto de 2013

**SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS DE ZnO POR EVAPORAÇÃO
TÉRMICA MODIFICADA E SUA CARACTERIZAÇÃO
MICROSTRUTURAL E DAS PROPRIEDADES FOTOFÍSICAS**

**Felipe Antonio Lucca Sánchez
Mestre em Engenharia**

Tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGE3M, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutorado em Engenharia.

Área de concentração: Ciências e Engenharia dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann

Banca Examinadora:

Prof. Dr. José Ramon Jurado Egea – (CSIC – Espanha)

Profa. Dra. Vânia Caldas de Sousa (PPGE3M – UFRGS)

Dra. Kétner Bendo Demétrio (DEMAT – UFRGS)

**Prof. Dr. Telmo Roberto Strohaecker
Coordenador do PPGE3M**

AGRADECIMENTOS

A concretização deste trabalho se tornou mais entusiasmante graças à colaboração de diversas pessoas. O convívio com elas me possibilitou ter um maior discernimento sobre o fantástico mundo da ciência e tecnologia dos materiais. E isto me permitirá alçar voos mais altos.

Contudo, antes de agradecer a estas pessoas quero agradecer aos alicerces da minha essência: aos meus pais e professores Danilo e Mônica, ao meu irmão Daniel, a minha amada companheira e fonte de inspiração Angela, ao meu fiel companheiro Guinness e a toda minha família e amigos que estiveram junto direta ou indiretamente vivenciando a concretização desta etapa. Sem dúvida vocês tem grande colaboração nesta jornada para alcançar meus objetivos.

Ao Professor Carlos Pérez Bergmann agradeço por ter aceitado me orientar e por ter sempre me estimulado e acreditado no meu potencial. Sem dúvida o conhecimento compartilhado foi deveras valioso.

Agradeço também aos colegas Lacerianos que me ajudaram técnica e pessoalmente sempre. Em especial aos colegas Andrea, Annelise, Alice, Álvaro, Christian, Cibele, Diogo, Fabiana, Fernando, Gisele, Luiz, Matheus, Rubens e aos bolsistas de iniciação científica com quem pude compartilhar o conhecimento adquirido e também pude aprender muitas coisas. Obrigado Bruno, Luana, Lenara, William e Heitor a vossa colaboração foi deveras importante!

Minha gratidão ao amigo Antonio Takimi pela sua disponibilidade em compartilhar seu vasto conhecimento e me incentivar no desenvolvimento deste trabalho. Ao amigo Fabiano Rodembusch agradeço por ter me mostrado o fantástico mundo da fotofísica dos semicondutores bem como pela sua dedicação em me fazer evoluir como pessoa. A amiga Lauren Carus por sua disponibilidade e preocupação em me ajudar a transformar meus rabiscos em belas figuras ilustrativas.

Agradeço aos colegas do Laboratório de Biomateriais e Cerâmicas Avançadas (Labiomat) pela receptividade e disponibilidade em me ajudar sempre. Em especial aos professores Vânia, Luis Alberto, Pepito e aos meus amigos do peito e futuros doutores Ricson e Diego. Meus agradecimentos também aos colegas alquimistas do

Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) pela ajuda na caracterização e interpretação fotofísica dos materiais desenvolvidos.

Por fim, agradeço ao povo brasileiro aqui representado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo aporte financeiro para realização desta pesquisa e a Universidade Federal do Rio Grande do Sul, por ter sido a minha segunda morada durante os anos de pós-graduando.

Espero poder retribuir a todos por sua colaboração!

“Eduquem as crianças e não será necessário castigar os homens”

(Pitágoras)

*Sigo dedicando os meus esforços às
pessoas que acreditam no meu potencial e
que me querem bem.*

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	viii
LISTA DE TABELAS	xiii
LISTA DE SÍMBOLOS	xiv
LISTA DE ABREVIações	xv
RESUMO.....	1
ABSTRACT.....	2
1. INTRODUÇÃO	3
2. OBJETIVOS.....	9
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO	10
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
4.1 Óxido de Zinco	11
4.1.1 Generalidades	11
4.1.2 Estrutura de bandas, defeitos e transições ópticas do ZnO	14
4.2.3 Propriedades e aplicações em dispositivos	20
4.2.4 Síntese de nanoestruturas de ZnO	23
4.2.3 Mecanismos de formação de partículas por evaporação térmica	30
5. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
5.1 1ª Etapa – Equipamento para síntese de ZnO por evaporação térmica.....	35
5.2 2ª Etapa – Síntese de ZnO	40
5.3 3ª Etapa – Caracterização dos pós obtidos	42
5.3.1 – Caracterização microestrutural	43
5.3.3 – Caracterização fotofísica	45
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	49
6.1 Influência do gás oxidante	56
6.1.1 Propriedades e processamento em função da variação do gás oxidante.....	68
6.2 Influência do gás inerte	71
6.2.1 Propriedades e processamento em função da variação do gás inerte	78
6.3 Influência da temperatura.....	81
6.3.1 Propriedades e processamento em função da variação da temperatura do meio reacional.....	89
6.4 Estudo de reprodutibilidade.....	92
6.4.1 Propriedades e processamento para o estudo de reprodutibilidade na síntese de ZnO	98
6.5 Propriedades fotoluminescentes.....	101
7. CONCLUSÕES	104
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	107
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	108

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 Representação esquemática para as estruturas cristalinas de ZnO. Em (a) estrutura blenda de zinco e em (b) estrutura wurtzita (adaptado de IZYUMSKAYA, 2007).	11
Figura 4.2 Representação da célula unitária hexagonal wurtzita do ZnO (adaptado de KLINGSHIRN, 2007).	12
Figura 4.3 Coletânea de imagens obtidas por MEV de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo processo de evaporação térmica (WANG, 2004a).	13
Figura 4.4 Diagrama de nível de energia mostrando os principais níveis de defeitos existentes em ZnO. Para este caso, o <i>band gap</i> do ZnO foi assumido ser de 3,36 eV. As potenciais transições energéticas estão coloridas e as letras indicam os grupos que reportaram tais transições eletrônicas. BC: banda de condução; BV: banda de valência; AS: armadilhas de superfície e EL: éxcitons livres. Adaptado de Vempati <i>et al.</i> , 2012a.	17
Figura 4.5 Em (a) esquematização do Processo Francês e em (b) imagem do equipamento em operação. Adaptado de Mahmud <i>et al.</i> , 2006.	25
Figura 4.6 Micrografia de MEV (esquerda) e de MET (direita) de ZnO comercial (fornecido pela Labsynth®) produzido pelo Processo Francês.	26
Figura 4.7 Em (a) esquematização do equipamento utilizado por Shen <i>et al.</i> (2009) para síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica. Em (b) micrografia de MEV do material obtido.	26
Figura 4.8 Diagrama esquemático do dispositivo experimental para o crescimento de nanoestruturas de óxido de ZnO pela técnica de evaporação térmica. (adaptado de Wang 2004a)	28
Figura 4.9 Esquematização do processo utilizado para obtenção de nanofios de ZnO por evaporação térmica. Adaptado de Yousefi <i>et al.</i> (2011).	29
Figura 5.1 Fluxograma da metodologia adotada para elaboração deste trabalho.	34
Figura 5.2 Equipamento desenvolvido neste trabalho para síntese de pós de ZnO por evaporação térmica.	35
Figura 5.3 Esquematização e dimensionamento do tubo de quartzo utilizado como meio reacional para a síntese de ZnO por evaporação térmica.	36
Figura 5.4 Tubo de quartzo utilizado como injetor de gás oxidante no meio reacional para a síntese de ZnO por evaporação térmica.	37
Figura 5.5 Fotografia dos rotâmetros utilizados para controlar a admissão dos gases inerte e oxidante utilizados para a síntese de ZnO por evaporação térmica.	37
Figura 5.6 Fotográfica do equipamento desenvolvido e utilizado para a síntese de ZnO por evaporação térmica.	38
Figura 5.7 Fotográfica do forno bipartido parcialmente aberto, mostrando o arranjo dos componentes do equipamento desenvolvido e utilizado para a síntese de ZnO por evaporação térmica.	39

Figura 5.8 Fotografia da matéria-prima utilizada (esquerda) e do pó de ZnO obtido através do método de evaporação térmica desenvolvido.....	40
Figura 5.9 Esquematização do posicionamento do cadinho contendo pó de Zn em relação ao injetor de gás oxidante.....	41
Figura 5.10 Espectros de reflectância difusa (esquerda) e de absorbância (direita) de uma amostra de ZnO com a ilustração de como foram determinados os valores de $BG_{\text{óptico}}$ e BG_{onset}	46
Figura 5.11 Pré-testes para determinar a faixa de comprimentos de onda com maior sinal de fotoluminescência das amostras de ZnO produzidas neste trabalho. Na inserção é apresentado o espectro de excitação da mesma amostra.....	48
Figura 6.1 Difrátogramas de raios X de amostras de ZnO sintetizadas em função da posição da matéria-prima em relação ao injetor de gás oxidante.....	49
Figura 6.2 Micrografias de MEV de amostras de ZnO sintetizadas em nos arranjos experimentais propostos.....	51
Figura 6.3 a) Difrátograma típico de uma amostra de ZnO utilizada para a determinação do tamanho dos cristalitos dos planos cristalográficos (002) de crescimento preferencial das nanoestruturas aciculares de ZnO. b) Esquematização ilustrativa do arranjo cristalino da estrutura wurtzita do ZnO, indicando o plano (002) e a direção de crescimento [002].....	53
Figura 6.4 Micrografia de MEV (esquerda) e as respectivas análises elementares por EDS em dois pontos diferentes da amostra (direita).....	53
Figura 6.5 Micrografias de MET da amostra obtida através do arranjo A proposto com diversas magnificações.....	54
Figura 6.6 Difrátogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas em função do fluxo de gás oxidante.....	57
Figura 6.7 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás oxidante (menores magnificações).....	58
Figura 6.8 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás oxidante (maiores magnificações).....	59
Figura 6.9 Imagens obtidas por MET de uma partícula da amostra Ar10-Ox10. Em detalhe à esquerda magnificações em duas regiões diferentes da nanoestrutura.....	60
Figura 6.10 Esquema ilustrativo de uma síntese realizada com deficiência de gás oxidante. Em (a). representação no início do processo evaporação de Zn. Em (b) representação do processo durante a oxidação do vapor de Zn.....	61
Figura 6.11 Esquema ilustrativo de uma síntese realizada com excesso de gás oxidante. Em (a) representação no início do processo evaporação de Zn. Em (b) representação do processo durante a oxidação do vapor de Zn.....	62
Figura 6.12 Em (a) fotografia do cadinho utilizado após a síntese Ar10-Ox1; Em (b) fotografia do pó obtido nesta condição experimental proposta.....	63
Figura 6.13 Espectros de absorbância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás oxidante.....	64

Figura 6.14 Espectro de emissão de fotoluminescência típico de uma amostra de ZnO, obtida, destacando as regiões de emissão de fotoluminescência na região UV e Vis que foram utilizadas para determinar a relação de APL_{UV} / APL_{Vis} através da integração das áreas correspondentes a emissão UV e Vis respectivamente.	66
Figura 6.15 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás oxidante.	67
Figura 6.16 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da variação do fluxo do gás oxidante.	69
Figura 6.17 Variação da área superficial específica em função do fluxo de gás oxidante.	69
Figura 6.18 Variação do tamanho de cristalito em função do fluxo de gás oxidante.	70
Figura 6.19 Valores de <i>band gap</i> medidos em função do fluxo de gás oxidante.	70
Figura 6.20 Variação da área superficial e da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função do fluxo de gás oxidante.	71
Figura 6.21 Difrátogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás inerte.	72
Figura 6.22 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás inerte (menores magnificações).	73
Figura 6.23 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás inerte (maiores magnificações).	74
Figura 6.24 Espectros de absorvância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás inerte.	76
Figura 6.25 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas em função do fluxo de gás inerte.	77
Figura 6.26 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da variação do fluxo do gás inerte.	78
Figura 6.27 Variação da área superficial específica em função do fluxo de gás inerte.	79
Figura 6.28 Variação do tamanho de cristalito em função do fluxo de gás inerte.	79
Figura 6.29 Valores de <i>band gap</i> medidos em função do fluxo de gás inerte.	80
Figura 6.30 Variação da área superficial e da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função do fluxo de gás inerte.	80
Figura 6.31 Esquematização do perfil de temperaturas medidas no meio reacional para investigar a influência da temperatura nas características dos pós de ZnO sintetizados.	82
Figura 6.32 Difrátogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas, em função da temperatura no meio reacional.	83

Figura 6.33 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função da temperatura no meio reacional (menores magnificações).....	84
Figura 6.34 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função da temperatura no meio reacional (maiores magnificações).	85
Figura 6.35 Espectros de absorbância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas, em função da temperatura do meio reacional.....	87
Figura 6.36 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas, em função da temperatura no meio reacional.....	89
Figura 6.37 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da variação da temperatura do meio reacional.	90
Figura 6.38 Variação da área superficial específica em função da variação da temperatura do meio reacional.....	90
Figura 6.39 Variação do tamanho de cristalito em função da variação da temperatura do meio reacional.....	91
Figura 6.40 Valores de <i>band gap</i> medidos em função da variação da temperatura do meio reacional.....	91
Figura 6.41 Variação da área superficial e da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função da variação da temperatura do meio reacional.	92
Figura 6.42 Micrografias de MEV de seis amostras de ZnO obtidas nas mesmas condições de processamento (Ar10-Ox10).....	94
Figura 6.43 Difractogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas nos mesmos parâmetros de síntese para estudo de reprodutibilidade.	95
Figura 6.44 Espectros de absorbância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas nas mesmas condições de síntese para o estudo de reprodutibilidade.....	96
Figura 6.45 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas nas mesmas condições de síntese para o estudo de reprodutibilidade.....	97
Figura 6.46 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.....	98
Figura 6.47 Área superficial específica em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.....	99
Figura 6.48 Tamanho de cristalito em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.....	99
Figura 6.49 Valores de <i>band gap</i> medidos em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.....	100
Figura 6.50 Área superficial e relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.	100

Figura 6.51 Compilação dos espectros de emissão de fotoluminescência de todas as amostras estudadas no trabalho desenvolvido. Em azul, destaque para o ajuste que apresenta a média de todas as curvas geradas. 101

Figura 6.52 Deconvolução gaussiana em 2 picos do espectro “média multicurvas” que representa a média dos espectros de emissão de fotoluminescência na região do visível de todas as amostras analisadas..... 102

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 Transições de banda responsáveis pela emissão de várias cores em ZnO, propostas por diferentes autores. As bandas de condução e de valência estão abreviadas da forma usual como BV e BC respectivamente.....	19
Tabela 6.1 Resultados de tamanho de cristalito e da área superficial específica de amostras de ZnO sintetizadas em condições experimentais diferentes. Influência da posição da matéria-prima em relação ao injetor de gás oxidante	52
Tabela 6.2 Relação de parâmetros investigados na síntese de nanoestruturas de ZnO pelo método de evaporação térmica desenvolvido.	55
Tabela 6.3 Relação dos parâmetros utilizados no estudo da influência do gás oxidante e a nomenclatura adota para as amostras.....	56
Tabela 6.4 Caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás oxidante.....	63
Tabela 6.5 Relação dos parâmetros utilizados no estudo da influência do gás inerte e a nomenclatura adotada para as amostras	72
Tabela 6.6 Resultados obtidos a partir da caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás inerte.....	75
Tabela 6.7 Relação dos parâmetros utilizados no estudo da influência da temperatura do meio reacional.....	81
Tabela 6.8 Informações extraídas da caracterização microestrutural e fotofísica das amostras de ZnO obtidas com variação da temperatura do meio reacional.....	86
Tabela 6.9 Relação dos parâmetros utilizados no estudo de reprodutibilidade e a nomenclatura adota para as amostras.	93
Tabela 6.10 Caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas das amostras de ZnO obtidas com as mesmas condições de síntese para o estudo de reprodutibilidade.....	95

LISTA DE SÍMBOLOS

A – ampére

atm – atmosfera

cm - centímetro

°C – graus Celsius

eV – elétronvolt

g - gramas

L – litro

LPM – litros por minuto

min – minuto

m – metro

m - mili

n - nano

ppm – partes por milhão

s – segundo

μ – micro

Θ - teta

LISTA DE ABREVIações

- BC - bandas de condução
- BV - bandas de valência
- BG_{onset} – *Band gap* onset
- BG_{óptico} – *Band gap* óptico
- CVD – Deposição química de vapores (*chemical vapour deposition*)
- CSA – Crescimento em solução aquosa
- DPR% - desvio padrão relativo
- DRX - difração de raios-X
- EDS - *Energy dispersive spectroscopy*
- ICDD - *International Center of Diffraction Data*
- LEDs - *light emission diodes*
- MBE – Epitaxia por feixe molecular (*molecular beam epitaxy*)
- MET – microscopia eletrônica de transmissão
- MEV – microscopia eletrônica de varredura
- NBE – região próxima a banda (*near band edge*)
- O_i - oxigênio intersticial
- O_{Zn} - antisítios de oxigênio
- PVD – deposição física de vapores (*physical vapour deposition*)
- PL - fotoluminescência
- UV – ultravioleta
- Vis - visível
- VLS – mecanismo de crescimento de ZnO denominado vapor-líquido-sólido
- VS – mecanismo de crescimento de ZnO denominado vapor-sólido
- Vo - vacâncias de oxigênio
- V_{Zn} - vacâncias de zinco
- Zn_i - zinco intersticial
- Zn_O - antisítios de zinco

RESUMO

Este trabalho investigou a obtenção de nanoestruturas de ZnO a partir de um método inovador e de simples operação baseado na evaporação térmica usando como precursor zinco metálico em uma atmosfera controlada pela injeção de argônio, como gás inerte, e de ar comprimido, como gás oxidante. No processo desenvolvido foram estudadas as influências da variação do fluxo do gás inerte, do fluxo do gás oxidante bem como da temperatura do meio reacional nas propriedades dos pós de ZnO obtidos. Também foi realizado um estudo de reprodutibilidade em que se verificou a estabilidade do processo em termos das propriedades estudadas nos pós sintetizados. Foram avaliados aspectos microestruturais dos pós através de difratogramas de raios X, imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão e pelas medidas de área superficial específica. As propriedades fotofísicas foram interpretadas pelas técnicas de espectrofotometria de absorção e de reflectância difusa UV-Vis e pela técnica de espectroscopia de emissão de fotoluminescência.

Foi possível desenvolver um sistema de fácil manuseio que permite obter nanoestruturas de ZnO com morfologia acicular majoritariamente na forma de nanotetrápodes. Se constatou que existem condições específicas para obtenção de pós de ZnO de elevada pureza, bem como pós com a presença de resíduos de zinco metálico, em função dos parâmetros de processo utilizados.

Com base nos resultados obtidos conclui-se que as características microestruturais e as propriedades fotofísicas são influenciadas tanto pela variação no fluxo do gás inerte, do gás oxidante e da temperatura do meio reacional. No processamento dos pós de ZnO verificou-se que, utilizando vazões de gases oxidante e inerte a 10 LPM e com a temperatura do meio reacional mantida em 900°C, que foi obtido um pó com morfologia acicular mais refinada, com área superficial específica de 24 m²/g e com a presença de uma maior concentração de defeitos intrínsecos como vacâncias de Zn e O as quais levam a emissão de fotoluminescência na região espectral do visível.

ABSTRACT

This work investigated the obtainment of nanostructures of ZnO from an innovative and simple method based on a thermal evaporation process using metallic zinc as a precursor in a controlled atmosphere by injecting argon as inert gas and atmospheric air as oxidant. In the developed process were studied the influences of the inert and oxidizing gases flow and the temperature of the reaction medium on the properties of ZnO powders obtained. Also a reproducibility study was performed to evaluate the stability of the process in terms of the properties studied in the synthesized powders. The microstructure characteristics were evaluated by X-ray diffraction, by scanning and transmission electron microscopes images and by specific surface area measurements. The photophysical properties were interpreted by absorption and diffuse reflectance UV-Vis spectrophotometry by photoluminescence emission spectroscopy.

It was possible to develop an easy handling system that allows producing ZnO nanostructures with acicular morphology mainly in the form of nanotetrapods. It was found that there are specific conditions for obtaining the ZnO powder with high purity, as well as post residues with zinc metal powders, depending on the process parameters used.

Based on the achieved results it was concluded that the microstructural characteristics and the photophysical properties are influenced by the variation in the flow of inert and oxidizing gases and by the temperature of the reaction medium as well. In the processing of ZnO powders it was found that, using 10 LPM as flow rates for both oxidizer and inert gases and temperature of the reaction medium maintained at 900 ° C, which was obtained a powder having the most refined acicular morphology with a specific surface area of 24 m² / g in the presence of a higher concentration of intrinsic defects as vacancies and Zn which lead to the emission of photoluminescence in the visible spectral region.

1. INTRODUÇÃO

Em dezembro de 1959, o prêmio Nobel Richard F. Feynman conduziu uma palestra no Instituto de Tecnologia da Califórnia, durante o encontro anual da Sociedade Americana de Física, em que afirmou: *“There’s plenty of room at the bottom”*, com tradução literária sendo “Há abundância de espaço no fundo”. Com essa afirmação, esse renomado cientista, naquele tempo, imaginava que o estudo de materiais em uma escala muito pequena poderia acarretar em um universo de novos materiais, que potencializariam a aplicação de produtos e processos inovadores. Extrapolando a partir das conhecidas leis da física, Feynman previu uma tecnologia usando a natureza como caixa de ferramentas final e modelo para construção de nanoobjetos, átomo por átomo, ou molécula por molécula. Na época, o fator limitante, afirmou Feynman, residia na tecnologia existente para manipular e controlar materiais em escalas extremamente pequenas. Essa escala era a nanométrica e, conseqüentemente, a tecnologia que surgiu para o estudo e desenvolvimento de nanomateriais fora denominada Nanotecnologia.

Cao (2004) define Nanotecnologia como sendo a fabricação, *design* e aplicação de nanoestruturas ou nanomateriais bem como o entendimento fundamental das relações entre as propriedades físicas ou fenômenos e as dimensões dos materiais. Bushmann (2004) afirma que nanotecnologia literalmente significa qualquer tecnologia conduzida na escala nanométrica que tenha aplicações no mundo real. De acordo com o *Scientific Committee on Emerging and Newly Identified Health Risks*, a definição de nanoestrutura é qualquer estrutura composta de partes funcionais discretas, seja internamente ou na superfície, que possui uma ou mais dimensões inferiores a 100 nm. Este mesmo comitê menciona que nanopartícula pode ser considerada como uma entidade discreta que possui três dimensões na ordem de 100 nm ou menos (SCENIHR, 2007).

The Royal Society and the Royal Academy of Engineering, em relatório emitido em 2004, afirma que a Nanociência e a Nanotecnologia são amplamente vistas como tendo grande potencial para trazer benefícios a várias áreas de pesquisa e decorrentes aplicações, e estão atraindo rapidamente incrementos dos investimentos dos governos e de empresas em várias partes do mundo. Ao mesmo tempo, reconhece-se que a sua aplicação pode levantar novos desafios da

segurança, novas legislações regulamentares, ponderações éticas, entre outras questões que exigirão grandes debates sociais.

A Ciência e Tecnologia abordada a partir da escala do nanômetro vêm crescendo constantemente nas últimas décadas. Segundo publicação da Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial (ABDI), em relatório apresentado pela empresa Científica Ltda. (CIENTÍFICA, 2008), a Nanotecnologia está sendo utilizada para criar novos materiais, produtos e processos por meio da manipulação de átomos e moléculas. De acordo com esse estudo, o mercado total de produtos que incorporam nanotecnologias (incluindo semicondutores e eletrônicos) atingiu U\$ 135 bilhões em 2007, alcançando algo em torno dos US\$ 693 bilhões até o final de 2012 e cerca de US\$ 2,95 trilhões em 2015. Esses números mostram a importância que o desenvolvimento da Nanotecnologia tem assumido nos últimos tempos.

No cenário mundial, são identificados dois grandes grupos tecnológicos a respeito da Nanotecnologia: aquele dos produtos auto-denominados, ou seja, nos quais o produtor / comercializador da Tecnologia a auto intitula como Nanotecnologia; e outro, a dos produtos não-denominados, nos quais há uma propriedade do produto associada a uma estratégia, porém, não há a associação do termo *nano* na divulgação do produto ou na identificação do cliente. Contudo, os chamados produtos auto-denominados correspondem ao maior esforço de consolidação da Nanotecnologia, pelo fato de apresentarem o aspecto inovador (seja radical ou incremental) em que estes produtos aparecem majoritariamente como novos mercados.

Uma fonte de referência para produtos da Nanotecnologia é o *Project of Emerging Nanotechnologies* – PEN (2009), mantido pelo *Woodrow Wilson Center for Scholars and the Pew Charitable Trusts* nos Estados Unidos, que consiste num inventário voluntário de empresas, que classificam espontaneamente seus produtos na base de dados. A análise dos dados mostra entrada regular de produtos ao longo dos cinco anos de existência da base, iniciando com 54 produtos registrados em 2005 e chegando a 1015 produtos em 2009. Das tecnologias analisadas, a grande maioria concentra-se em aplicações de nanopartículas de prata (259 produtos) e seu poder bactericida. O segundo material mais identificado é o carbono (82 produtos), incluindo suas formas alotrópicas como os nanotubos, fulerenos, grafenos entre outras. Óxido de zinco (30 produtos), silício e sílica (35 produtos), titânio e óxido de

titânio (50 produtos) e ouro (27 produtos) completam o quadro dos materiais mais mencionados. Percebe-se que esta contabilização dos materiais específicos e suas aplicações totalizam apenas 483 produtos – portanto, mais da metade dos produtos listados não foram classificados ou correspondem a outros materiais menos relevantes ou ainda em fase de desenvolvimento.

O panorama atual da Nanotecnologia aplicada ao desenvolvimento de novos materiais é promissor e desafiante, tendo em vista a necessidade em aprofundar o entendimento nos processos de síntese e caracterização dos materiais na escala do nanômetro. O desafio seguinte ao domínio das técnicas de obtenção de materiais nanoestruturados é vislumbrar o escalonamento industrial de processos nanotecnológicos, estudar os potenciais riscos a saúde e impactos ao meio ambiente que estes materiais podem apresentar para por fim introduzir no mercado os novos produtos com Nanotecnologia embutida.

Não é por outro motivo que em trabalhos de âmbito científico dentro da grande área da Ciência e Engenharia dos Materiais é cada vez mais constatado o interesse pela Nanotecnologia, em termos de processos e técnicas de obtenção e caracterização dos materiais. Nesse contexto, um óxido cerâmico que tem atraído muito interesse é o óxido de zinco (ZnO). Este material vem sofrendo uma espécie de redescobrimto.

Durante as últimas décadas, as aplicações de ZnO vem mudando consideravelmente devido às inovações tecnológicas obtidas. Por volta dos anos de 1950, o ZnO era muito utilizado como aditivo em papéis para fotocopiadoras, pigmento branco para uso em revestimentos à base de linóleo e de tintas. Neste último, residia seu maior consumo global. No final do século 20, este material já estava consolidado como um dos principais componentes da indústria da borracha sendo utilizado, juntamente com o ácido esteárico, como ativador da reticulação do enxofre no processo de vulcanização de borrachas. Além deste uso, na atualidade, o ZnO é muito utilizado na alimentação animal, como fonte de Zn; em cremes protetores ou filtros solares, pela capacidade de absorver um amplo espectro da radiação UV; em composição de revestimentos cerâmicos onde auxilia a reduzir a temperatura de fusão de esmaltes e garante maior fixação de pigmentos; em aplicações farmacêuticas por apresentar um caráter anti-séptico sendo suficientemente ativo para proteger a pele de infecções sem induzir uma reação

adversa, e também na indústria de eletrocerâmicos onde é utilizado para produção de varistores cerâmicos. Este dispositivo é capaz de suportar altas descargas de tensão sem alteração da corrente de saída, protegendo a rede elétrica. Esta última aplicação, desenvolvida há mais de 30 anos, representa uma das principais aplicações para o ZnO (SÁNCHEZ, *et al.*, 2011, International Zinc Association, 2013).

Portanto, há várias décadas o ZnO vem sendo muito utilizado em aplicações convencionais. Com o desenvolvimento da Nanotecnologia, surgiram novas técnicas para produção de ZnO com dimensões estruturais nanométricas, o que vem possibilitando explorar, principalmente suas propriedades optoeletrônicas diferenciadas, para novas aplicações com o uso cada vez mais reduzido das quantidades de matéria-prima. Novas aplicações potenciais de nanopartículas de ZnO incluem diodos emissores de luz (*light emission diodes* – LEDs), transistores transparentes, componentes para células solares, material para dispositivos de memória, carga funcional em compósitos com aplicação bactericida e fotocatalítica, componente ativo em filtros e bloqueadores solares, entre outras aplicações.

Existem inúmeras rotas de processamento de nanoestruturas de ZnO que vem sendo investigadas atualmente, principalmente em escala laboratorial. A Figura 1.1 apresenta um histórico das publicações nos últimos 10 anos versando sobre a síntese de ZnO. Entre elas, uma rota de simples execução e de relativo baixo custo é o método de evaporação térmica, ou *French Process*, o qual consiste basicamente em evaporar os precursores ricos em Zn que serão conduzidos dentro de um reator, normalmente tubular, até uma zona de oxidação controlada, onde ocorrerá a formação do ZnO. Com o controle preciso de parâmetros como temperatura do meio reacional, fluxo e pressão dos gases utilizados, é possível obter uma grande variedade de morfologias nanométricas de ZnO. Na mesma Figura 1.1, é colocado o histórico de publicações especificamente sobre a evaporação térmica de Zn metálica para a produção de ZnO de acordo com o site de busca de publicações www.sciencedirect.com.

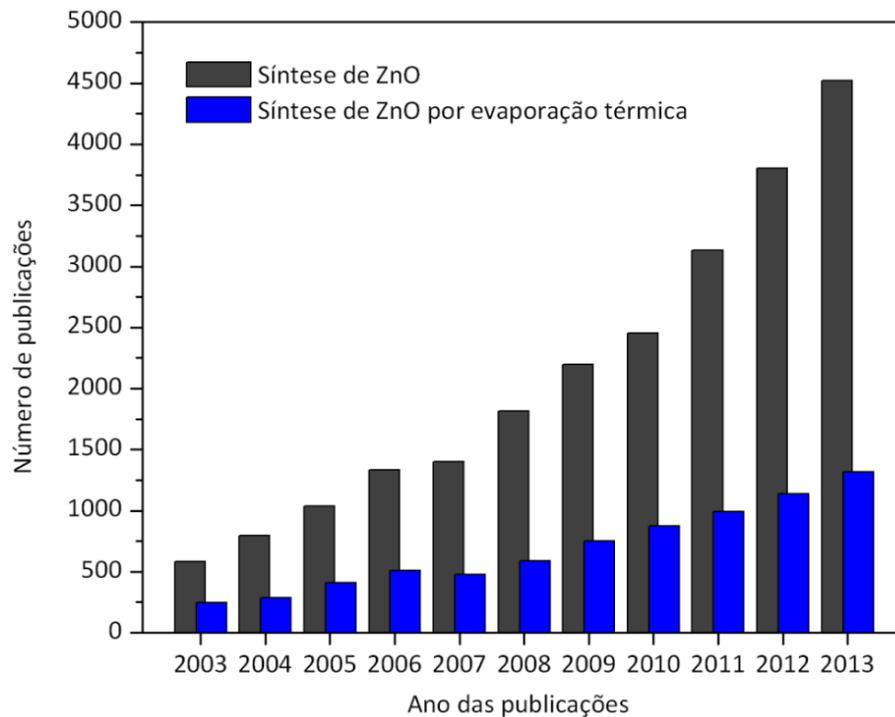


Figura 1.1 Histórico das publicações nos últimos 10 anos versando sobre a síntese de ZnO e o histórico de publicações versando especificamente sobre a evaporação térmica de Zn metálica para a produção de ZnO.(Extraído de www.sciencedirect.com em 15 de agosto de 2013)

Como pode ser visto, o ZnO é considerado uma matéria-prima essencial em muitos processos de manufatura industrial. Com os avanços tecnológicos no desenvolvimento de nanoestruturas de ZnO, filmes epitaxiais, monocristais de alta qualidade e nanopartículas, dispositivos à base de ZnO se tornarão cada vez mais funcionais e surgirão assim, novas aplicações para este semiconductor. Um fator decisivo para isso é o controle da microestrutura resultante do processo de síntese, onde a estrutura cristalina, o tipo e distribuição de defeitos no cristal de ZnO é de fundamental interesse.

Os defeitos em um cristal de ZnO são vacâncias que indicam a ausência de íons em posições regulares da estrutura cristalina; ou íons em posições intersticiais da estrutura cristalina ou mesmo os antisítios que se referem a íons de zinco ocupando posições de íons de oxigênio e vice-versa na estrutura cristalina do material. Tais defeitos influenciam as propriedades optoeletrônicas podendo alterar as transições eletrônicas entre as bandas do ZnO.

As propriedades ópticas do ZnO estão diretamente ligadas à energia do *band gap* e à estrutura de bandas presentes, as quais dependem essencialmente da

estrutura cristalina gerada no processo de oxidação do metal para formar seu óxido. Assim, verifica-se que o estudo das propriedades ópticas, avaliadas por técnicas espectroscópicas como a fotoluminescência, a absorbância UV-Vis e a reflectância difusa, são poderosas ferramentas que auxiliam a correlacionar a variação dos parâmetros do processamento de ZnO com as suas características finais e assim poder entender o processo de obtenção e formação de nanoestruturas de ZnO.

Considerando o enorme potencial científico e tecnológico apresentado pela evaporação térmica e possíveis variantes na síntese de ZnO nanoestruturado, faz-se necessário obter um maior discernimento da correlação entre os parâmetros que regem esse processo, e as características das partículas obtidas, como a morfologia final, cristalinidade (e presença defeitos) e as propriedades de interesse em aplicações tecnológicas. É nesse contexto que se insere esta tese.

2. OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivo investigar a produção e a caracterização de pós de óxido de zinco através de uma modificação inovadora da técnica de evaporação térmica tendo zinco metálico como precursor.

2.1 Objetivos Específicos

Para a obtenção dos resultados esperados, devem-se alcançar os seguintes objetivos específicos:

- Montagem de um equipamento de evaporação térmica de zinco metálico, utilizando um sistema variável para admissão de gases inerte e oxidante no meio reacional e com um sistema de coleta de pó, simples e eficiente;
- Obtenção de nanoestruturas de ZnO através do método desenvolvido;
- Investigação da influência da temperatura e do fluxo de gases inerte e oxidante nas características dos pós sintetizados;
- Caracterização da morfologia dos pós de óxido de zinco obtidos por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, difração de raios X, tamanho de cristalito e área superficial específica;
- Avaliação das propriedades fotofísicas dos materiais obtidos pelas técnicas de espectroscopia de absorvância, de reflectância difusa e de fotoluminescência;
- Verificação da reprodutibilidade do processo em termos das características e propriedades dos pós de ZnO sintetizados.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO

A investigação científica desenvolvida para a realização deste trabalho apresenta limitações quanto às características pertinentes a montagem e concepção do equipamento projetado tendo como consequência possíveis alterações das características microestruturais e nas propriedades fotofísicas dos pós de ZnO obtidos. Ou seja, uma vez que se pretenda fazer outro escalonamento dimensional do equipamento, as influências dos gases injetados e da temperatura do meio reacional podem levar a outros resultados diferentes dos que são apresentados neste trabalho.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Óxido de Zinco

4.1.1 Generalidades

Óxidos metálicos desempenham um papel muito importante em muitas áreas da Química, Físicas, e da Ciência e Engenharia dos Materiais. Os elementos metálicos podem formar uma série de compostos com diferentes estruturas geométricas com caráter metálico, semicondutor ou isolante. Entre os óxidos metálicos, destaca-se o óxido de zinco, um composto inorgânico cuja fórmula química estável é ZnO com características semicondutoras. Em níveis elevados de pureza e nas condições ambientais de temperatura e pressão, o ZnO se apresenta como um pó branco o qual é praticamente insolúvel em água e em alcoóis, porém é solúvel em soluções ácidas como o ácido clorídrico.

ZnO é um composto semicondutor binário pertencente ao grupo II-VI, cujo caráter iônico reside na fronteira entre os semicondutores iônicos e covalentes. O ZnO cristaliza sob duas estruturas principais, a wurtzita (hexagonal) e a blenda de zinco (cúbica de face centrada), como mostrado na Figura 4.1. Em ambas as estruturas, cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica garante um caráter de ligações covalentes típicas de natureza sp^3 . Contudo, esses materiais também apresentam um caráter iônico substancial que tende a aumentar a energia da banda proibida (*band gap*) além do que pode se esperar a partir das ligações covalentes.

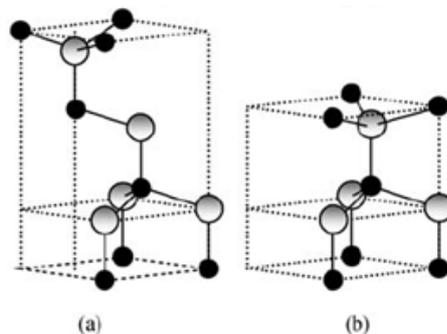


Figura 4.1 Representação esquemática para as estruturas cristalinas de ZnO. Em (a) estrutura blenda de zinco e em (b) estrutura wurtzita (adaptado de IZYUMSKAYA, 2007).

A estrutura cristalina hexagonal wurtzita do ZnO possui como valores de parâmetro de rede $a = 0,3296$ nm e $c = 0,5209$ nm e pode ser descrita como uma série de planos alternados e arranjados tetraedricamente, sendo compostos pela coordenação de íons Zn^{2+} e O^{2-} empilhados ao longo do eixo c . A Figura 4.2 apresenta o arranjo dos íons que compõem o ZnO em que se verifica que a coordenação tetraédrica faz com que cada íon de zinco esteja no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios vizinhos. Tal coordenação ou arranjo atômico, faz com que o ZnO possua propriedades inerentes de piezeletricidade e piroeletricidade. (GAO e WANG, 2005).

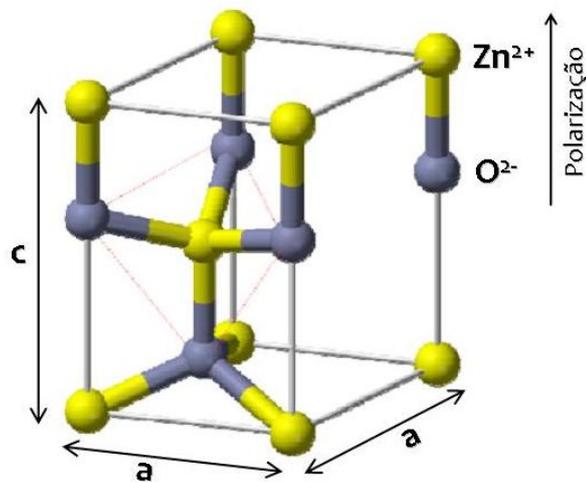


Figura 4.2 Representação da célula unitária hexagonal wurtzita do ZnO (adaptado de KLINGSHIRN, 2007).

Os íons de cargas opostas, existentes na estrutura wurtzita do ZnO, são gerados pelas superfícies positivamente carregadas $Zn_{(0001)}$ e negativamente carregadas $O_{(000\bar{1})}$ e resultam em um momento dipolar e, conseqüentemente, uma polarização ao longo do eixo c bem como uma divergência na energia de superfície ao longo das diferentes direções cristalográficas (WANG, 2004b). Geralmente, a divergência na energia superficial provoca instabilidade na estrutura cristalina e, portanto, as superfícies polares mantêm a estrutura estável, dependendo das condições de processamento. Contudo, as superfícies polares dos planos $\pm(0001)$ são estáveis sem nenhuma reconstrução superficial (GAO e WANG, 2005).

Do ponto de vista do crescimento do cristal, o ZnO apresenta 3 famílias de direções de crescimento rápido, $\langle 0001 \rangle$, $\langle 01\bar{1}0 \rangle$ e $\langle 2\bar{1}\bar{1}0 \rangle$ totalizando 13 direções preferenciais de crescimento. O resultado desse fenômeno, aliado à existência das superfícies polares, vem demonstrando que é possível obter uma ampla gama de nanoestruturas de ZnO inusitadas, as quais acabam por adquirir nomes também inusitados, tais como: nanofios, nanobastões, nanoagulhas, nanoanéis, nanomolas, nanopentes, nanotubos, nanohélices, nanofitas, nanogaiolas, entre outros, que podem ser construídas graças ao controle das taxas de crescimento nas direções cristalográficas preferenciais, acarretando em propriedades de transporte e geração de defeitos intrínsecos na matriz do semiconductor (YANG e WANG, 2003; WANG, 2004b). A Figura 4.3 apresenta uma coletânea de nanoestruturas de ZnO obtidas por WANG (2004a) e seu grupo de pesquisa através do processo de evaporação térmica.

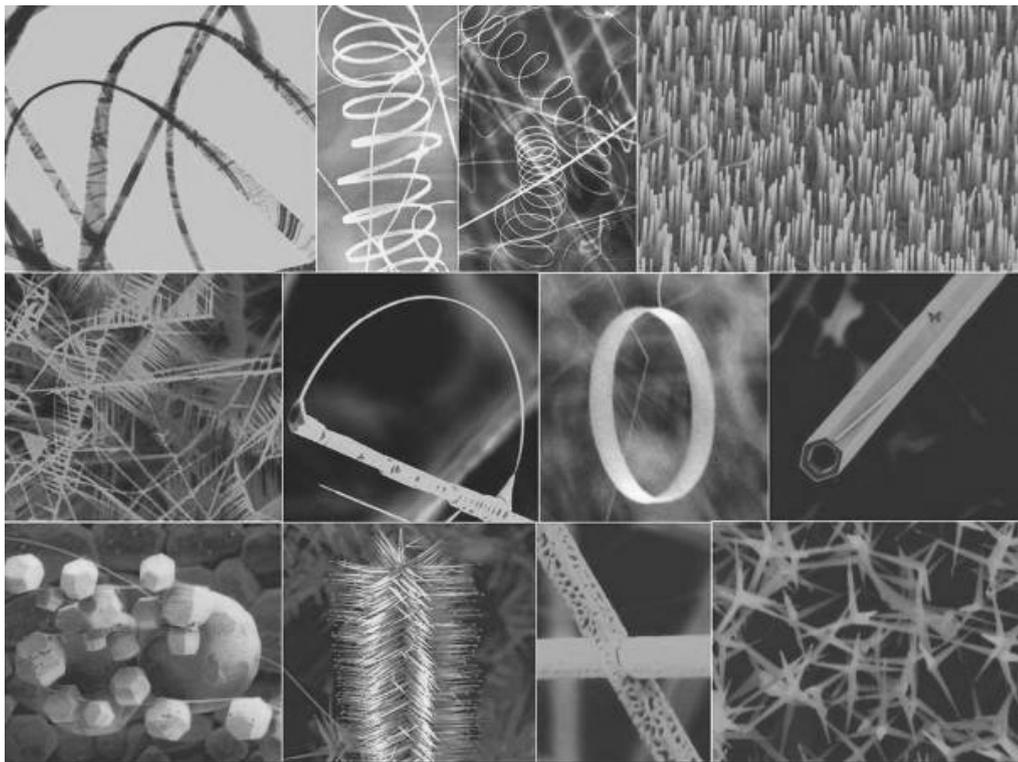


Figura 4.3 Coletânea de imagens obtidas por MEV de nanoestruturas de ZnO obtidas pelo processo de evaporação térmica (WANG, 2004a).

Devido ao arranjo cristalino e, conseqüente, interação interatômica, o ZnO apresenta características semicondutoras intrínsecas do tipo *n*. Portanto, apresenta

elétrons livres, denominados transportadores de carga que ao serem estimulados por uma fonte de energia externa (por exemplo, parte ultravioleta da radiação eletromagnética solar) com energia superior a 3,3 eV, são transportados através da estrutura de bandas intrínseca do ZnO assumindo, assim um caráter condutor.

A transição de um comportamento típico de material isolante para um material condutor confere classificar o ZnO como um material semiconductor típico. Este material semiconductor apresenta um amplo e direto *band gap* de aproximadamente 3,37 eV a temperatura ambiente e apresenta uma alta energia de ligação de seus éxcitons (60 meV), fazendo com que este estado ligado ainda esteja presente à temperatura ambiente.

O ZnO é também transparente a luz visível, porém, graças as suas características ópticas absorve amplo espectro da luz UV compreendido aproximadamente entre 200 a 380 nm (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2009). Suas propriedades ópticas estão diretamente vinculadas ao *band gap* do material bem como a estrutura de bandas, a qual, por sua vez, depende da estrutura cristalina do material.

Em trabalhos de Wang e Giles (2003) e de Yakimova (2006), estes autores afirmam que devido ao amplo *band gap* e a grande energia de ligação excitônica, o ZnO se apresenta como um excelente material semiconductor candidato a substituir outros semicondutores de amplo *band gap* como o GaN e SiC em aplicações ópticas.

4.1.2 Estrutura de bandas, defeitos e transições ópticas do ZnO

Materiais semicondutores possuem uma estrutura de banda que pode ser preenchida com vários estados de energia permitidos dos quais alguns são localizados devido a impurezas ou defeitos e os outros, como éxcitons que se movem através do cristal. As propriedades ópticas de semicondutores são, assim, o reflexo das transições de transportadores entre esses estados de energia.

As bandas de estados de energia em um sólido são formadas quando os átomos constituintes se aproximam e as funções de onda de seus elétrons começam a se sobrepor. Mesmo que não seja simples calcular a estrutura de banda de um cristal real, a existência de bandas de energia e as lacunas conhecidas como *band*

gap, como regiões de energia proibida, pode ser demonstrada utilizando alguns modelos como o de elétrons quase livres (ALTMANN, 1995; TEKE *et al.*, 2004). Por conseguinte, se verifica que nos sólidos há dois tipos de bandas de energia separadas por uma lacuna de energia, os estados de energia mais baixos da banda conhecida como a banda de valência (BV), enquanto que os estados de energia mais altos da banda são conhecidos como banda de condução (BC).

De fato, a amplitude do intervalo de energia e a disponibilidade relativa de portadores de carga (elétrons ou buracos) entre as bandas determinam as características condutoras, semicondutoras ou isolantes de um dado material e, assim, determinam suas propriedades ópticas (elétricas) e possíveis ou potenciais aplicações em determinados dispositivos optoeletrônicos. Em metais, a diferença de energia ou é muito pequena ou não existe nenhuma diferença de energia entre as bandas BV e BC. Em semicondutores, a diferença de energia pode estender-se a menos do que 4 eV, enquanto isolantes têm diferença de energia muito grande em comparação com metais e semicondutores.

A absorção de um fóton em um semicondutor pode levar à criação de um elétron na BC e um buraco ou lacuna na BV. Esses elétron e buraco podem se atrair mutuamente através de uma interação coulombiana e formar um par elétron-buraco que é conhecido como éxciton. Um éxciton livre representa então um par elétron-buraco mantido pela atração coulombiana existente. Quando a recombinação de um par elétron-buraco resulta na emissão de um fóton, esse processo é denominado recombinação radiativa. Já um processo de recombinação que não produz fótons é denominado recombinação não-radiativa em que a energia é trocada com rede cristalina na forma de calor através da emissão de fônons dentro dos defeitos existentes (MORKOÇ e ÖZGÜR, 2005).

A estrutura do ZnO é relativamente aberta, possibilitando assim, facilmente incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo cristalino o que acaba gerando defeitos denominados extrínsecos. Contudo, os defeitos também podem ser formados por processos de migração de íons do próprio composto nos interstícios do retículo cristalino e estes são denominados de defeitos intrínsecos ou defeitos intrínsecos.

A existência de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do ZnO caracteriza-o como um semicondutor não-estequiométrico do tipo *n* com excesso de metal

(GUPTA, 1990). A não-estequiometria deste material pode ser gerada tanto pela perda de oxigênio com a formação de vacâncias de oxigênio (V_o) como pelo posicionamento de zinco reduzido ou metálico nos interstícios (Zn_i) do retículo deixando em seu lugar, conseqüentemente, vacâncias de zinco. Os defeitos intrínsecos são imperfeições na estrutura cristalina que envolvem apenas os elementos constituintes, ou seja, zinco e oxigênio (LANOO e BOURGOIN, 1983).

Dessa forma, os possíveis tipos de defeitos intrínsecos presentes nos cristais de ZnO são: as vacâncias de oxigênio (V_o), vacâncias de zinco (V_{Zn}), oxigênio intersticial (O_i), zinco intersticial (Zn_i), antisítios de oxigênio (O_{Zn}) e antisítios de zinco (Zn_o). Tais defeitos intrínsecos muitas vezes, direta ou indiretamente, controlam a dopagem, a compensação, a vida de portadores minoritários e a eficiência de luminescência em semicondutores (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009).

De acordo com Willander e colaboradores (2010), os defeitos intrínsecos são frequentemente invocados para explicar o fato de o ZnO sempre exibir uma semicondutividade tipo n natural. Mesmo a dificuldade na obtenção de ZnO estável com dopagem do tipo p está estreitamente relacionada com um processo de compensação vinculado aos defeitos intrínsecos que se encontram na banda proibida do semicondutor. A Figura 4.4 apresenta um diagrama esquemático dos diferentes níveis de energia (medidos em relação à BC) dos diferentes tipos de defeitos intrínsecos reportados por diferentes grupos e adaptado do trabalho de Vempati e colaboradores (2012a).

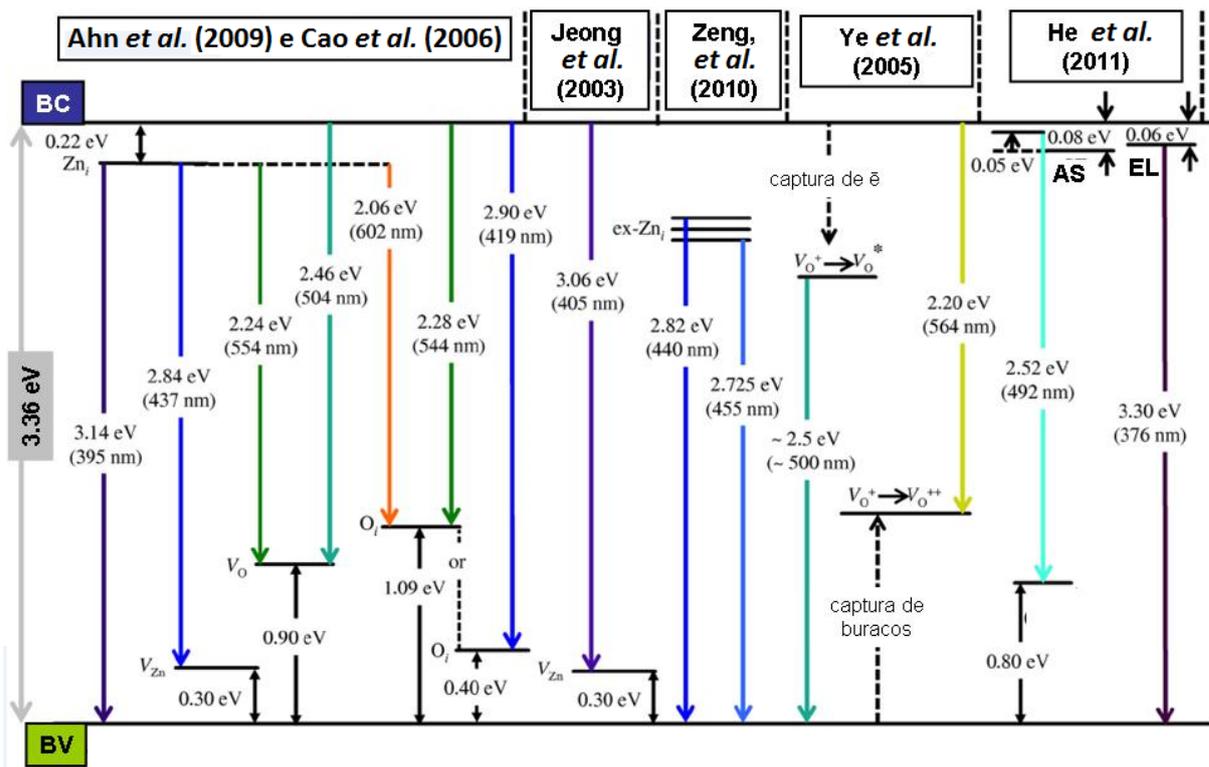


Figura 4.4 Diagrama de nível de energia mostrando os principais níveis de defeitos existentes em ZnO. Para este caso, o *band gap* do ZnO foi assumido ser de 3,36 eV. As potenciais transições energéticas estão coloridas e as letras indicam os grupos que reportaram tais transições eletrônicas. BC: banda de condução; BV: banda de valência; AS: armadilhas de superfície e EL: éxcitons livres. Adaptado de Vempati *et al.*, 2012a.

As transições eletrônicas que ocorrem no ZnO, como já foi mencionado anteriormente, são geradas pelos defeitos intrínsecos presentes no material. Tais defeitos são responsáveis por emitir luz em uma ampla faixa espectral na região do visível. Assim, as propriedades ópticas deste semiconductor são correlacionadas com os diversos tipos de defeitos presentes. As transições ópticas no óxido de zinco têm sido estudadas por uma variedade de técnicas experimentais como espectrofotometria de absorvância, transmitância e refletância, fotoreflexão, elipsometria, espectroscopia calorimétrica, catodoluminescência, fotoluminescência entre outras.

Entre as técnicas supracitadas, a espectroscopia de fotoluminescência é uma das ferramentas mais empregadas para avaliar as propriedades ópticas de semicondutores como o ZnO. Resulta muito útil para determinar a qualidade cristalina, a presença de defeitos/impurezas, bem como as estruturas excitônicas presentes (TEKE, 2004; SÁNCHEZ *et al.*, 2013). Devido a esse fato, os espectros de

fotoluminescência do ZnO realizados a temperatura ambiente apresentam dois picos principais, um pico agudo centrado em ~380 nm na região UV e outro pico mais caracterizado como uma larga banda compreendida entre ~400 nm e ~600 nm, isto é, na região do visível.

A luminescência verificada em ~380 nm está relacionada à recombinação excitônica, ou seja, a neutralização do par buraco-elétron gerado no processo de absorção da radiação UV do espectro de radiação eletromagnética. Kennakis e colaboradores (2007) afirmam que uma maior intensidade na fotoluminescência na região UV está relacionada a uma maior cristalinidade das partículas de ZnO. Já a larga banda de emissão na região do visível está relacionada com a perfeição do cristal, morfologia superficial, variações estequiométricas do material, a presença de dopantes e impurezas (KHRANOVSKYY, 2012). Assim, as transições eletrônicas geradas pelos diferentes tipos de defeitos intrínsecos do óxido contribuem individualmente para compor a referida larga banda de emissão no visível.

A Tabela 4.1 resume algumas das diversas energias, comprimentos de onda e conseqüentemente cores observadas e reportadas por diferentes autores, associando-as com os possíveis tipos de defeitos intrínsecos existentes na estrutura cristalina do ZnO. De acordo com a discussão previamente apresentada com relação às propriedades ópticas associadas às transições de bandas e reportadas na literatura, fica claro que o ZnO pode emitir luminescência em todo o espectro do visível.

É possível constatar também, que não há um consenso com relação à origem dos diferentes tipos de cores observadas nos espectros de fotoluminescência para este semiconductor. Uma das razões para essa dificuldade reside no fato de poder existir uma série de diferentes tipos de configurações e interações de defeitos que podem combinadamente gerar luminescências associadas e visíveis nos mais variados comprimentos de onda na região do visível (AHN, 2009; LI *et al.*, 2004). Mesmo assim, o fato do ZnO poder gerar emissão de luminescência em todo o espectro do visível, tem chamado a atenção da comunidade científica para o desenvolvimento de diodos emissores de luz branca a temperatura ambiente, considerando também e, especialmente, os recentes progressos no crescimento reprodutivo e controlado de nanoestruturas de ZnO através de processos dos mais variados e com potencial aplicação industrial (WILLANDER, 2009). Nesse sentido,

poder controlar a geração de um determinado tipo de defeito estrutural, que se manifesta em um determinado tipo de cor luminescente, o que poderá implicar no surgimento de novas aplicações para semicondutores tão tradicionais como o óxido de zinco.

Tabela 4.1 Transições de banda responsáveis pela emissão de várias cores em ZnO, propostas por diferentes autores. As bandas de condução e de valência estão abreviadas da forma usual como BV e BC respectivamente.

<i>Emissão de cor (nm)</i>	<i>Transições intrínsecas propostas na literatura revisada</i>
Violeta	$Zn_i \rightarrow BV$ (AHN, 2009)
Azul	$Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ ou $BC \rightarrow V_{Zn}$ (AHN <i>et al.</i> , 2009; FANG <i>et al.</i> , 2004)
Verde	$BC \rightarrow V_o$, $BC \rightarrow V_{Zn}$ ou $BC \rightarrow V_o / V_{Zn}$ (KLASON <i>et al.</i> , 2008; ZHAO <i>et al.</i> , 2005)
Amarelo	$BC \rightarrow O_i$ (ZWINGEL, 1972) ou $BC \rightarrow V_o$ (YE <i>et al.</i> , 2005)
Alaranjado	$BC \rightarrow O_i$ ou $Zn_i \rightarrow O_i$ (AHN, 2009)
Vermelho	Desordens na estrutura cristalina ao longo do eixo <i>c</i> devido aos Zn_i (GOMI <i>et al.</i> , 2003)

A fotofísica dos materiais nanoestruturados pode ser consideravelmente diferente das partículas grosseiras, ou microestruturadas. Cálculos mecânico-quânticos apresentados por Brus (1986) e observações experimentais apresentadas por Ekimov e Onuschchenko (1984) já sugeriam que o nível de energia do primeiro estado excitado do éxciton aumenta à medida que o tamanho de partícula decresce, ocorrendo assim, um aumento no deslocamento para o azul nas bandas de emissão de luminescência na região do UV. Este deslocamento ocorre pelo conhecido confinamento quântico, um fenômeno quântico que ocorre em materiais da ordem de poucos nanômetros, em que as transições de elétrons são alteradas graças à grande fração de átomos com ligações desemparelhadas na superfície. Em semicondutores sólidos, tem-se verificado que exibem um aumento pronunciado na absorção da luz quando a energia do fóton excede a energia do *band gap*.

As propriedades ópticas do ZnO estão diretamente ligadas à energia do *band gap* e à estrutura de bandas presentes, as quais dependem essencialmente da estrutura cristalina gerada no processo de oxidação do metal para formar seu óxido. A caracterização das propriedades ópticas, avaliadas por técnicas espectroscópicas

como a fotoluminescência, a absorbância UV-Vis e a reflectância difusa, são poderosas ferramentas que auxiliam a correlacionar a variação dos parâmetros do processamento de ZnO com as suas características finais e assim poder entender o processo de obtenção e formação de nanoestruturas de ZnO.

4.2.3 Propriedades e aplicações em dispositivos

O ZnO tem atraído muito a atenção da comunidade científica considerando-o como um material do futuro, embora é sabida sua utilização desde longa data. O renovado interesse neste material reside nos dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos que vem sendo vislumbrados (WANG, 2004a; ÖZGÜR *et al.*, 2005).

A vasta gama de propriedades de interesse que o ZnO tem demonstrado possuir, já são reconhecidas há um bom tempo, o que potencializa, a priori, uma série de aplicações optoeletrônicas compreendidas na região azul e UV do espectro (KLINGSHIRN, 2005). A perspectiva de tais aplicações tem sido alimentado por um impressionante progresso ao longo dos últimos anos no que se refere ao crescimento de monocristais (LOOK *et al.*, 2005 e MAEDA *et al.*, 2005), bem como a confecção de filmes finos (HEINZE *et al.*; 2007; IVE *et al.*, 2008 e DAGDAR *et al.*, 2004) e a síntese de nanoestruturas de ZnO com as mais variadas formas e propriedades (WANG *et al.*, 2004, SÁNCHEZ *et al.*, 2013). Uma lista com algumas das mais importantes propriedades que distinguem o ZnO de outros semicondutores e o habilita a tornar-se útil para variadas aplicações inclui:

Amplo e direto band gap – A energia de *band gap* do ZnO medida a temperatura ambiente é de ~3,37 eV e a baixas temperaturas é de ~3,44 eV (MANG *et al.*, 1995). Como já foi previamente mencionado esses valores possibilitam o uso do ZnO em aplicações optoeletrônicas na região espectral do azul ao UV como em fotodetectores e diodos emissores de luz e laser (ÖZGÜR *et al.*, 2005; WANG, 2004a e JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009). Bombeamento óptico de laser tem sido reportado em plaquetas de ZnO (REYNOLDS *et al.*, 1996) em filmes finos (BAGNALL *et al.*, 1997) e em nanofios de ZnO (HUANG *et al.*, 2001). Mais recentemente, Chu e colaboradores (2008) reportaram a estruturação de homojunções *p-n* de ZnO, porém ainda requerem um estudo de reprodutibilidade e estabilidade.

Elevada energia de ligação excitônica – Para se obter uma eficiente ação excitônica de um laser à temperatura ambiente, a energia de ligação da excitação deve ser maior que a energia térmica à temperatura ambiente (~26 meV). Nesse sentido, ZnO tem uma energia de ligação excitônica de cerca de 60 meV (REYNOLDS *et al.*, 1996 e BAGNALL *et al.*, 1997), significativamente maior do que a de ZnSe (~22 meV) e GaN (~26 meV) (YANG *et al.*, 2002). Uma vez que a força oscilatória dos éxcitons é tipicamente superior às transições elétron-buraco em semicondutores de *band gap* direto, tão elevada energia excitônica torna o ZnO um material promissor para dispositivos ópticos que são baseados em efeitos excitônicos (YU e CARDONA, 2003)

Elevadas constantes piezelétricas – em materiais piezelétricos uma tensão aplicada gera uma deformação na estrutura cristalina e vice-versa. Tais materiais são geralmente utilizados como sensores, transdutores e atuadores. A baixa simetria da estrutura cristalina wurtzita combinada a alto acoplamento eletromecânico do ZnO dá origem a fortes propriedades piezelétricas e piroelétricas. Filmes piezelétricos de ZnO com a espessura e a orientação uniforme têm sido desenvolvidos em vários tipos de substratos, utilizando diferentes técnicas de deposição, incluindo o processo sol-gel, *spray*-pirólise, deposição química de vapores (CVD), epitaxia por feixe molecular (MBE), entre outros (SAKURAI *et al.*, 2000; MOLARIUS *et al.*, 2003; BARNES *et al.*, 2004; e BU *et al.*, 2008).

Forte luminescência – Devido a uma forte luminescência na região visível do espectro (entre 400 a 700 nm), o ZnO é também um material adequado para aplicações eletroluminescentes. Graças à condutividade tipo *n*, o ZnO torna-se adequado para confecção de telas fluorescentes a vácuo e *displays* de emissão de campo (SHIONOYA *et al.*, 1999). A origem do centro da luminescência e o mecanismo de luminescência do ZnO não são plenamente compreendidos, sendo normalmente atribuído aos defeitos na estrutura cristalina do material (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009).

Sensível condutividade superficial na presença de espécies adsorvidas – A condutividade superficial de filmes finos de ZnO e de extrema sensibilidade à exposição de vários tipos de gases. Assim, pode ser usado como um sensor de odores de baixo custo para detectar quão frescos são os alimentos e bebidas, devido à alta sensibilidade a trimetilamina presente no odor (LV *et al.*, 2009). Embora

os mecanismos da resposta elétrica à presença de gases ainda seja mal compreendida, experiências recentes revelaram a existência de uma camada de acumulação de elétrons na superfície de monocristais de ZnO tratados termicamente a vácuo, e que estes desaparecem após exposição ao ar ambiente (SCHMIDT *et al.*, 2006). Assim Schmidt e colaboradores (2005) acreditam que esta camada pode desempenhar um papel importante na ação de sensor para gases.

Elevada resistência elétrica não-linear - Varistores à base de ZnO comercialmente disponíveis são feitos a partir de mistura de pós contendo majoritariamente ZnO e outros óxidos como Bi₂O₃, Sb₂O₃, CoO, MnO, entre outros óxidos metálicos que auxiliam na formação de uma segunda fase com elevadas características de resistividade elétrica, conferindo-lhe as propriedades de tensão-corrente não-ôhmica. A elevada resistividade elétrica não-linear é geralmente atribuída às fases constituídas nos contornos dos grãos, fases estas ricas em Bi₂O₃ e Sb₂O₃ (SOUSA *et al.*, 2002). O uso de pós nanoestruturados de ZnO tem mostrado potencial em melhorar as características resistivas das fases presentes no contorno de grão, alterando, a microestrutura e, conseqüentemente, as propriedades elétricas deste tipo de varistores (SÁNCHEZ *et al.*, 2012).

Elevada condutividade térmica - Esta propriedade faz o ZnO ser um aditivo à borracha, a fim de aumentar a condutividade térmica dos pneus. Outra potencial aplicação de filmes monocristalinos de ZnO que tem aumentado o apelo a seu uso, graças à elevada condutividade térmica, é para promover o crescimento epitaxial de GaN e outros semicondutores com arranjos cristalinos e parâmetros de rede semelhantes à estrutura wurtzita do ZnO (FLORESCU *et al.*, 2002 e ÖZGÜR *et al.*; 2006).

Possibilidade de ataques químicos – Os processos de fabricação de dispositivos semicondutores tem se beneficiado muito com a facilidade em promover ataques químicos em via úmida a baixas temperaturas ou temperaturas ambientais. Tem se demonstrado que filmes de ZnO podem ser gravados tanto com soluções ácidas bem como com misturas alcalinas. Essa possibilidade de ataque químico a baixas temperaturas acrescenta grande flexibilidade no processamento, concepção e integração de dispositivos eletrônicos e optoeletrônicos à base de ZnO (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009).

Resistência a radiações de alta energia – Essa característica é importante

para aplicações em dispositivos aplicados em grandes altitudes ou no espaço. Tem sido observado que o ZnO apresenta uma resistência excepcionalmente elevada, ainda maior que GaN, à radiação em ambientes hostis como o espaço (TUOMISTO *et al.*, 2005).

4.2.4 Síntese de nanoestruturas de ZnO

Nas últimas décadas, uma série de técnicas para síntese de nanoestruturas de ZnO incluindo CVD, MEB, métodos de eletrodeposição, deposição física de vapores (PVD) e química de via úmida, têm sido desenvolvidas com sucesso. Por exemplo, Kim *et al.* (2005) sintetizaram nanofios de ZnO pela técnica de CVD com o uso de partículas coloidais de ouro como catalisador. Tigli e Juhala (2011) demonstraram a influência da distância do material fonte até a zona de deposição para formar nanoestruturas aciculares de ZnO pelo método de PVD. Já Barnes e colaboradores (2004) produziram um filme de ZnO altamente orientado sobre um substrato de silício pela técnica de CVD assistido por plasma de alto vácuo em temperaturas inferiores a 230°C. Bu *et al.* (2008) obtiveram nanoagulhas de ZnO por meio de uma rota química de via úmida pelo crescimento das nanoestruturas ordenadas a partir de um substrato de ZnO em solução. Cao e colaboradores (2011) produziram nanoestruturas em formato de flor (*flower-like* ZnO) a partir de nitrato de zinco pela técnica de combustão assistida por microondas. No entanto, a maioria das técnicas mencionadas acima não é simples de ser realizada, necessitando uma seleção de catalisadores ou aditivos adequados que, por sua vez, possibilitam a contaminação das nanoestruturas com resíduos dessas técnicas e, assim, acabam alterando o potencial das propriedades finais do produto obtido. Portanto, além da motivação com as amplas aplicações de ZnO nanoestruturas, um método de síntese, que seja simples, eficaz e reproduzível acaba sendo necessário. Nesse sentido, a técnica de evaporação térmica tem recebido crescente atenção pela facilidade em sintetizar variedades de nanoestruturas de ZnO, que acabam recebendo nomes atrelados a suas características morfológicas, tais como nanofios, nanobastões, nanotubos, nanoanéis, nanopentes, nanotetrápodes, entre outros.

4.2.4.1 Técnica de evaporação térmica para síntese de ZnO

Em princípio, a técnica de evaporação térmica é um processo simples no qual o material fonte é evaporado com a elevação da temperatura do meio reacional e a fase vapor gerada é condensada sob determinadas condições de temperatura, pressão, tipo de atmosfera e tipo de substrato para se obter o produto desejado. Essa metodologia básica permeia uma das técnicas mais utilizadas industrialmente para obtenção em larga escala a uma dada temperatura.

O Processo Francês (*French Process*) é uma técnica com mais de 50 anos de uso para obter ZnO em escala industrial para diversas aplicações que incluem artefatos eletrônicos, indústria da borracha, de tintas, de cerâmicas eletrônicas, de fármacos e cosméticos, entre outras. Este método pode ser considerado como um processo de oxidação livre de catalisadores, pois a partir da fusão e posterior evaporação de lingotes de zinco, se obtêm o óxido de zinco com o uso apenas de uma quantidade de calor necessária.

A Figura 4.5 ilustra um esquema do funcionamento e dos componentes de um Processo Francês para obtenção de ZnO em escala industrial. De acordo com Mahmud *et al.* (2006), o processo apresentado na Figura 4.5 tem capacidade de produção de 80 a 100 kg/h.

O equipamento é constituído de um forno de aquecimento com um cadinho de grafite circundado por um revestimento refratário. O *design* do forno é do tipo no qual um queimador gera uma chama quente que aquece o exterior do cadinho por convecção e o calor é transferido para os lingotes de zinco (no interior do cadinho) por condução através do revestimento de grafite. O zinco funde a 420°C com um calor de fusão de 6,67 kJ/mol e evapora a 907°C com calor de evaporação de 114,2 kJ/mol (Lide, 1998). O cadinho é coberto com uma tampa de grafite para pressurizar o vapor de zinco gerado dentro do cadinho. Quando a tampa é removida a diferença de pressão faz com que o vapor de zinco seja purgado e instantaneamente é oxidado pelo ar atmosférico que é sugado pelo duto coletor para, por fim, se obter o pó praticamente pronto para uso.

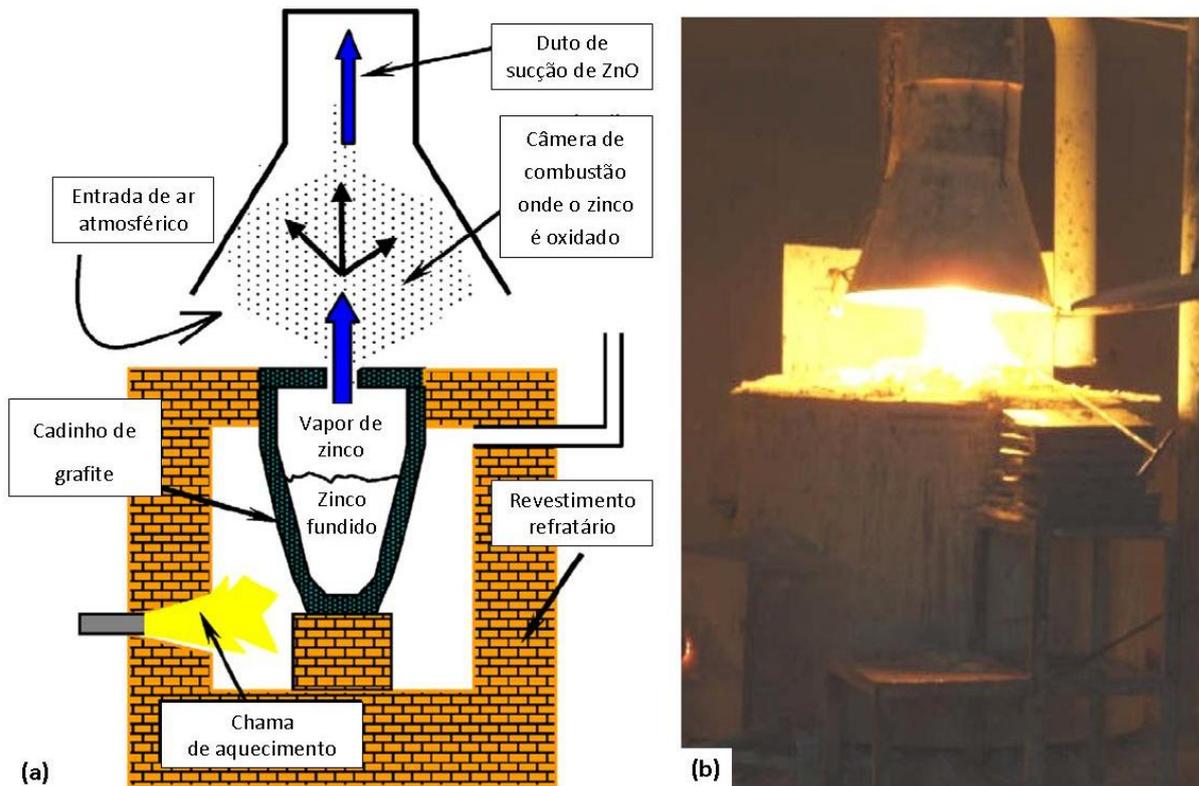


Figura 4.5 Em (a) esquematização do Processo Francês e em (b) imagem do equipamento em operação. Adaptado de Mahmud *et al.*, 2006.

A partir desse processo, é possível obter ZnO com elevada pureza, com uma morfologia variada e com valores de área superficial específica de 5 a 10 m²/g. A Figura 4.6 apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de um pó comercial de ZnO da Labsynth® o qual foi produzido por método baseado no Processo Francês. Esse pó foi analisado e caracterizado no Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS e apresentou 7,5 m²/g de área superficial específica. Conforme é visto nas micrografias, o ZnO comercial, obtido pelo Processo Francês, tende a apresentar uma morfologia poliédrica com partículas micrométricas e submicrométricas de geometria variada.

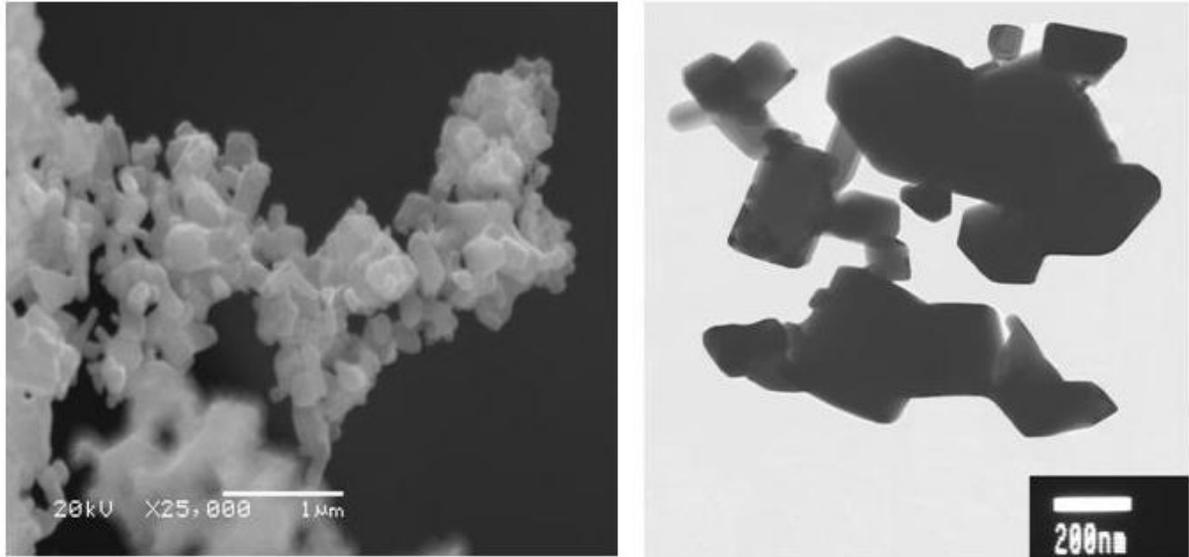


Figura 4.6 Micrografia de MEV (esquerda) e de MET (direita) de ZnO comercial (fornecido pela Labsynth®) produzido pelo Processo Francês.

A partir dos princípios do Processo Francês, diversos trabalhos científicos apresentam variantes ao processo visando um melhor controle nos parâmetros envolvidos e propondo algumas adaptações a fim de promover o crescimento controlado de nanoestruturas de ZnO. Shen e colaboradores (2009), por exemplo, propuseram um arranjo horizontal para síntese de nanoestruturas de ZnO. A Figura 4.7a apresenta um esquema do equipamento utilizado e na Figura 4.7b imagens de MEV do pó obtido.

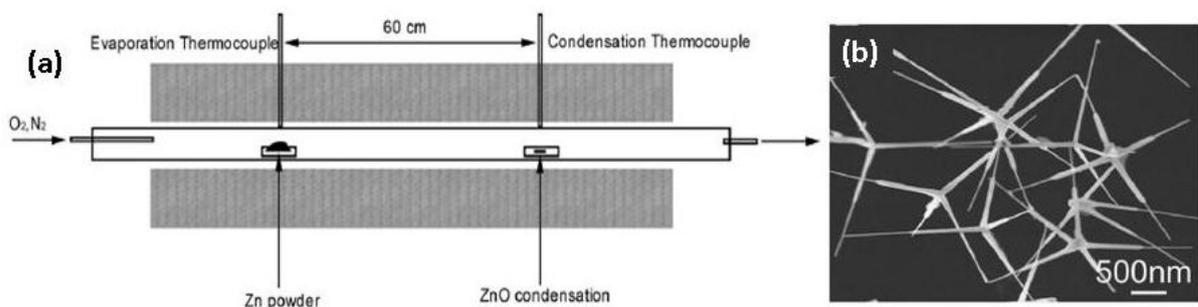


Figura 4.7 Em (a) esquematização do equipamento utilizado por Shen *et al.* (2009) para síntese de nanoestruturas de ZnO por evaporação térmica. Em (b) micrografia de MEV do material obtido.

Esse sistema utiliza um tubo de quartzo posicionado no interior de um forno tubular horizontal com duas lâminas de Si/SiO_x, posicionada em locais distantes 600 mm uma da outra, dentro do tubo de quartzo, sendo definidas assim a zona de evaporação e a zona de condensação. Em uma das lâminas de Si/SiO_x, foi posicionado pó de zinco metálico e o sistema foi purgado com nitrogênio para impedir que o precursor oxidasse precocemente. Quando as zonas de evaporação e condensação atingem as temperaturas desejadas, isto é, 700°C e 500°C, respectivamente, a atmosfera de nitrogênio foi substituída por uma mistura de nitrogênio e oxigênio na proporção molar de 4:1 e o tempo de síntese durou aproximadamente 30 min sob atmosfera oxidante.

Já Wang (2004a) apresenta um método que também ocorre em forno tubular horizontal, porém, nesse caso, o meio reacional é completamente fechado e com entrada e saída de gases precisamente controladas. A Figura 4.8 mostra uma esquematização do equipamento desenvolvido por Wang (2004a). O sistema é composto de um forno horizontal tubular, um tubo de alumina, uma bomba rotativa e um sistema de controle da admissão de gás. Uma janela de visualização está posicionada na extremidade esquerda do tubo de alumina, que é utilizado para monitorizar o processo de crescimento. A extremidade do lado direito do tubo de alumina está ligado à bomba rotativa. Ambas as extremidades são seladas por anéis de vedação de borracha. O vácuo máximo para essa configuração é de aproximadamente 2×10^{-3} Torr. O gás de transporte chega a partir da extremidade esquerda do tubo de alumina e é bombeado para fora, na extremidade direita. O material de base é posicionado em um cadinho de alumina e posicionado no centro do tubo, onde a temperatura é mais elevada e um substrato de alumina é colocado na região de baixo fluxo onde o ZnO produzido é recolhido. Com esta configuração Wang (2004a) afirma obter um elevado controle do produto final, porém em pequenas quantidades de produto formado por síntese.

A partir do arranjo apresentado na Figura 4.8, muitos autores sintetizam nanoestruturas de ZnO. Mousavi e colaboradores (2011), por exemplo, utilizam um substrato de silício monocristalino (100) para crescer nanoestruturas aciculares de ZnO em sistema fechado e com uso de uma mistura de argônio e oxigênio como gases inerte e ativo respectivamente. Nesse trabalho, Mousavi e colaboradores (2011) verificaram que a temperatura na zona de deposição do material formado é

próxima a 600°C. Foi possível obter nanoestruturas aciculares com diâmetro de 80 nm.

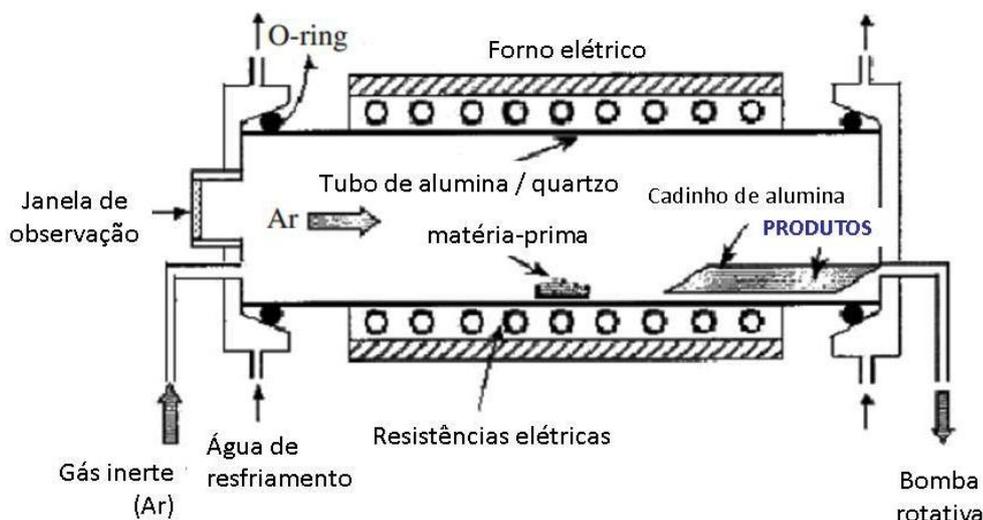


Figura 4.8 Diagrama esquemático do dispositivo experimental para o crescimento de nanoestruturas de óxido de ZnO pela técnica de evaporação térmica. (adaptado de Wang 2004a)

A obtenção de nanoestruturas aciculares de ZnO ocorre essencialmente pela evaporação de pós do óxido de zinco em elevadas temperaturas com o meio reacional sob vácuo ou em uma atmosfera de gás inerte com uma pressão negativa. As nanoestruturas tendem a se formar nas regiões de mais baixa temperatura onde o ZnO se deposita a partir da fase vapor. Acredita-se que tais nanoestruturas são geradas diretamente a partir da fase de vapor, na ausência de um catalisador de metal, e este processo é muitas vezes chamado de crescimento vapor-sólido (VS). Muitos materiais como o ZnO não sublimam em atmosferas normais e para a geração da fase de vapor a partir do material fonte (por exemplo, ZnO comercial) é comum fazer uso de carbono que reage com o ZnO para formar Zn em fase vapor que posteriormente é oxidado de forma controlada.

Yousefi *et al.* (2011) utilizaram um reator conforme é apresentado na Figura 4.9 para produzir nanofios de ZnO sobre um monocristal de silício (100) fazendo uma mistura de ZnO comercial com grafite. Nesse arranjo, um tubo de quartzo de menor diâmetro foi posicionado com o material precursor, no caso, uma mistura de grafite com ZnO comercial em uma zona com temperatura de 1050°C e o substrato

em uma zona com temperatura de 650°C. Após sua formação, a fase vapor foi conduzida pela admissão de nitrogênio gasoso até a zona menos quente onde o substrato se encontra para a deposição e crescimento dos nanofios de ZnO.

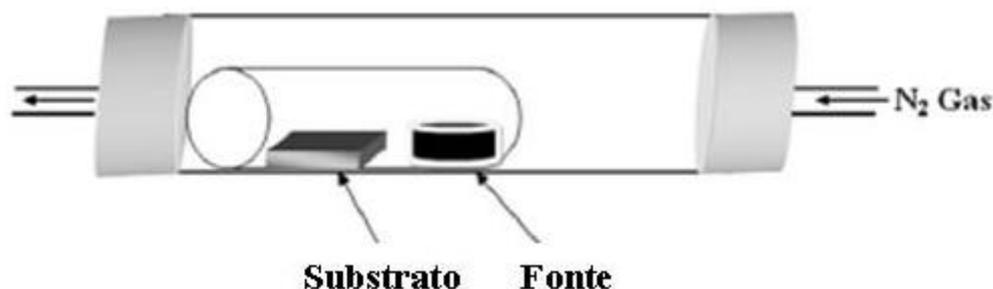


Figura 4.9 Esquematização do processo utilizado para obtenção de nanofios de ZnO por evaporação térmica. Adaptado de Yousefi *et al.* (2011)

Outra maneira encontrada por vários autores para realizar o crescimento de nanoestruturas alinhadas de ZnO é a partir do uso de um substrato de silício ou alumina com pontos de ouro depositados por litografia para obtenção de uma máscara em que o ouro serve como catalisador para crescimento alinhado das nanoestruturas (WANG *et al.*, 2004a e WANG *et al.*, 2008). A partir da ideia de utilizar um substrato cristalino para promover o crescimento orientado de ZnO, alguns substratos com a mesma orientação cristalina hexagonal do ZnO podem ser utilizados como, por exemplo, GaN, AlGaIn e AlN (SONG *et al.*, 2005) na tentativa de não utilizar os catalisadores metálicos que podem acabar sendo fontes de contaminação dos pós obtidos.

Como se verifica, mesmo sendo uma técnica simples, a evaporação térmica apresenta um potencial de variar uma série de parâmetros tanto do processo, quanto dos precursores utilizados para a obtenção de variadas morfologias de ZnO. Entretanto, a maioria desses métodos de evaporação térmica adaptados não apresenta potencial de dimensionamento industrial, pois os catalisadores e substratos empregados são de alto valor e possibilitam a produção de pequenas quantidades sobre os substratos em longos períodos de tempo. Em virtude disso, torna-se um grande fator motivacional buscar o desenvolvimento de um processo que alie a simplicidade do Processo Francês com a tecnologia empregada para controlar o crescimento de nanoestruturas de ZnO que potencializam seu uso em novas aplicações como material optoeletrônico.

4.2.3 Mecanismos de formação de partículas por evaporação térmica

O entendimento dos mecanismos de formação e crescimento de nanoestruturas de ZnO é fundamental para ter um melhor controle sobre os produtos almejados. A obtenção de nanoestruturas de ZnO baseadas em processos de transporte em fase vapor ou baseados em processos de evaporação térmica são governados tipicamente por dois mecanismos propostos: o mecanismo vapor-líquido-sólido (VLS) e o mecanismo vapor-sólido (VS) que se diferenciam essencialmente pelo uso ou não de catalisadores durante o processo de evaporação térmica.

Ainda existe um terceiro tipo de mecanismo de crescimento de ZnO denominado crescimento em solução aquosa (CSA) que serve para explicar o crescimento de nanoestruturas por métodos químicos de via úmida como o hidrotermal, sonoquímico, eletroquímico entre outros (JI e YE, 2008). Contudo é de comum acordo na comunidade científica que o crescimento de nanoestruturas aciculares de ZnO obtidas por métodos de evaporação térmica podem ser essencialmente explicados pelos mecanismos VS e VLS (WAGNER e ELLIS, 1964; XIA *et al.*, 2003; LEE *et al.*, 2003 e ZHANG *et al.*, 2005).

Em termos de morfologias de pós de ZnO obtidos, o maior sucesso na síntese deste tipo de nanoestruturas foram realizados por Wang e colaboradores (2004a, 2004b, e 2008) e são explicados pelos mecanismos VS e VLS. Eles têm sistematicamente sintetizado a maior família de nanoestruturas conhecidas, incluindo nanofios de ZnO (nanobastões), nanofitas, nanoplaquetas, nanotubos, nanopentes, nanoanéis, nanomolas, nanotetrápodes, nanohélices, nanocastelos, e assim por diante. Em seus trabalhos, Wang afirma que a polaridade da estrutura cristalina do ZnO desempenha um papel chave para formação dessas nanoestruturas não-convencionais em consequência da minimização da energia de formação pela neutralização das cargas positivas e negativas presentes na superfície deste material (WANG *et al.*, 2004a, 2004b, e 2008).

4.2.3.1 Mecanismo VLS

O conceito do mecanismo VLS foi inicialmente introduzido por Wagner e Ellis (1964) a partir de um estudo detalhado da morfologia e crescimento de *whiskers* de Si. Desde então, muitos estudos têm reportado o crescimento de nanoestruturas 1D (uma dimensão nanométrica), também denominadas nanoestruturas aciculares ou simplesmente nanofios, a partir do mecanismo VLS. Neste processo, um catalisador metálico é racionalmente escolhido a partir do diagrama de fases pela seleção de um metal que se encontra no estado líquido na temperatura de crescimento dos nanofios desejados. Este metal no estado líquido serve como local para a adsorção dos compostos formados, mas não deve formar uma solução sólida com o nanofio, portanto, apresentam fases separadas na frente de crescimento dos nanofios.

A gota do metal líquido serve como um local preferencial para a absorção do reagente em fase gasosa. O crescimento dos nanofios inicia-se após o líquido se tornar supersaturado dos reagentes e continua enquanto o catalisador metálico permanecer no estado líquido e haja disponibilidade de reagente. Durante o crescimento, a gota de catalisador conduz a direção de crescimento dos nanofios e define o diâmetro dos mesmos. Em última análise, o crescimento termina quando a temperatura estiver abaixo da temperatura eutética da liga metálica do catalisador, ou quando o reagente já não estiver mais disponível (DING *et al.*, 2004).

Partículas metálicas, tais como Au, Fe e Co são eficazes para o crescimento de nanofios de acordo com trabalhos apresentados por Wang e colaboradores (2004a) e Wang e colaboradores (2008) em que usaram substrato de silício com pontos de Au depositados para promover o crescimento de nanofios de ZnO.

Atribui-se, geralmente, que a partícula metálica (catalisador) é uma gotícula líquida durante o crescimento dos nanofios, e a sua estrutura cristalina pode não ter qualquer influência sobre a estrutura cristalina das estruturas aciculares que assim crescem. Como resultado, os nanofios obtidos a partir do processo de VLS apresentam, tipicamente, uma nanopartícula de catalisador sólido nas extremidades com tamanhos comparáveis ao diâmetro dos nanofios. De modo geral, este mecanismo de crescimento é majoritariamente caracterizado pela presença ou existência de nanopartículas metálicas recobertas.

4.2.3.2 Mecanismo VS

O mecanismo VS foi inicialmente proposto por Burton e colaboradores (1949) e posteriormente elaborado por Sears (1955). A partir de então, muitos metais e semicondutores têm sido sintetizados através desse mecanismo.

O crescimento de nanoestruturas de ZnO 1D pode ser feito sem o uso de catalisador metálico e neste caso o mecanismo VS é utilizado para explicar o fenômeno da estruturação do óxido. Por meio desse mecanismo, o crescimento prossegue sem o uso de uma gotícula metálica (liga ou metal puro) para orientar o crescimento do óxido, em vez disso, o material cresce essencialmente auxiliado pelos defeitos existentes na estrutura cristalina primária, como discordâncias espirais, falhas de empilhamento, cristais gêmeos e distorções da rede cristalina. Como o próprio nome indica, uma fase no estado de vapor e outra fase no estado sólido são envolvidos no crescimento das nanoestruturas 1D.

O crescimento prossegue geralmente através da evaporação de um precursor sólido com uma conseqüente condensação da fase gasosa (vapor) tornando-se novamente uma fase sólida. Semelhante ao mecanismo VLS, os defeitos também agem como locais eficazes para captura de átomos oriundos da fase vapor, locais estes nos quais o crescimento prossegue preferencialmente. Contudo, os defeitos não são tão eficazes, como o catalisador metálico do mecanismo VLS, na captura de átomos da fase gasosa bem como na orientação do crescimento das nanoestruturas aciculares 1D.

Uma conseqüência desse fato é que a taxa de crescimento em processos VLS é superior à taxa de crescimento em processos VS e estruturas com mais perfeição cristalográfica podem ser obtidas com o uso do mecanismo VLS. Pelo modelo VLS, uma nanoestrutura 1D crescerá principalmente em uma orientação cristalográfica favorável o que não significa dizer que seja a melhor configuração termodinâmica. Enquanto que para um crescimento VS, a orientação cristalográfica será calculada de acordo com uma distribuição estatística, o que significa que, sob o crescimento pelo mecanismo VS, o equilíbrio termodinâmico tem um papel importante na determinação da taxa de crescimento e morfologia nas nanoestruturas obtidas (JI e YE, 2008).

Xia e colaboradores (2003) afirma que tendo um controle adequado no nível de supersaturação de precursores da atmosfera reacional é possível, pelo mecanismo VS, produzir uma rica gama de variedades de nanoestruturas 1D como nanofios, nanoagulhas, nanofitas e nanobastões em relativas grandes quantidades.

Yi *et al.* (2005) afirmam que na obtenção de nanoestruturas de ZnO 1D pelo mecanismo VS a principal razão para o crescimento anisotrópico do cristal, isto é com uma direção preferencial de crescimento, deve-se à energia anisotrópica na superfície de nucleação dos cristais de ZnO os quais estão correlacionados com as características cristalinas da estrutura wurtzita que se forma no processo de evaporação térmica. Os mesmo autores alegam que o fluxo de gases em regime laminar de alta velocidade, em uma determinada condição de processamento, pode induzir um fluxo turbulento entre as nanoestruturas, o que gera uma alta taxa de adsorção dos gases reagentes, por exemplo, um gás oxidante, apenas sobre a ponta das nanoestruturas 1D. Assim, como as pontas das nanoestruturas aciculares são altamente reativas a taxa de crescimento é maior nas pontas do que nos lados, levando a uma maior presença de nanoestruturas aciculares. Por outro lado, Wang (2004b) afirma que a quantidade de oxigênio presente no meio reacional influencia não somente a volatilidade do material fonte e estequiometria da fase vapor, como também na formação e no aspecto dos produtos gerados, levando em consideração que se trata de um sistema de evaporação térmica fechado.

Dai *et al.* (2003), Wang (2004a) e Wang (2004b) concluíram em seus trabalhos que nos processos baseados na evaporação térmica existem vários parâmetros de processamento, tais como a temperatura e pressão do meio reacional, o tipo e a taxa de vazão dos gases empregados, o tipo de substrato bem como o tempo de evaporação, os quais podem ser controlados e precisam de ser corretamente selecionados antes e durante a vaporização térmica.

5.3.1 – Caracterização microestrutural

5.3.1.1 – Análise morfológica por microscopia eletrônica de varredura e transmissão

Para as análises de MEV, uma pequena quantidade de pó, como obtido, foi espalhada sobre uma fita de carbono já fixa ao porta-amostras metálico. Para um melhor detalhamento das imagens, as amostras foram recobertas com uma fina camada de ouro por uma técnica de deposição física de vapores, o que torna as amostras mais condutoras de elétrons e possibilita maior detalhamento na análise. O equipamento utilizado foi um microscópio JEOL modelo JSM 6060 operando a 20 kV, pertencente ao Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Um segundo MEV, este de bancada, e com menor resolução, porém com uma microsonda para análise por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) através da fluorescência de raios X, foi utilizado para fazer uma análise qualitativa de alguns pós que revelaram a existência de gotículas de zinco resolidificado e remanescente em algumas condições experimentais realizadas. Este microscópio é da marca Hitachi modelo TM3000 e a microsonda acoplada é da marca Oxford Instrument modelo Swift ED, pertencente ao Laboratório de Design e Seleção de Materiais (LDSM) da UFRGS. Nestas análises não foi necessário fazer o recobrimento das amostras com filme condutor, pois o equipamento possui uma atmosfera relativamente condutora.

Para as análises por MET, uma pequena quantidade de pó (aproximadamente 10 mg) foi dispersa em 25 mL de isopropanol com auxílio de um ultra-som (Cole-Parmer CP-750) durante 10 minutos para reduzir a aglomeração das partículas. Uma gota dessa dispersão foi posteriormente depositada sobre uma tela de cobre com filme de carbono da marca *Electron Microscopy Sciences* que são empregadas como suporte para amostras particuladas em MET. Foram utilizados dois microscópios localizados no CME. Um deles da marca JEOL modelo JEM 1220 ExII operando a 80 kV, para visualizar com melhor detalhamento as características morfológicas de alguns dos pós obtidos. O segundo microscópio também da marca JEOL modelo JEM 2010 operando a 200 kV foi empregado para obter imagens de alta resolução que possibilitaram observar a cristalinidade das nanoestruturas aciculares de ZnO. Vale ressaltar que as técnicas de MET não foram utilizadas para todas as amostras obtidas, por se tratar de uma técnica relativamente onerosa e de

baixa amostragem. Contudo, foram muito úteis para elucidar aspectos morfológicos e estruturais das amostras de ZnO analisadas.

5.3.1.2 – Determinação da área superficial específica

Os pós como obtidos tiveram a sua área superficial específica determinada a partir de isotermas de adsorção pela técnica de Branauer, Emmett e Teller (1938). O equipamento utilizado foi o Autosorb Quantachrome (modelo Nova 1200). Esse instrumento calcula a área da superfície total da amostra através do nitrogênio adsorvido (m^2), a partir do volume de gás adsorvido (V) em função da pressão relativa (P/P_0). A área superficial é então medida e dividida pelo peso total da amostra testada (g), a fim de se obter a área superficial específica em m^2/g . Antes das análises, aproximadamente 25 mg de cada amostra foi mantida na temperatura de 300 °C durante 3 horas para remoção de umidade.

5.3.2.1 – Análise por difração de raios X

A análise por difração de raios X foi empregada para determinar as fases cristalográficas presentes nas amostras produzidas. Esta análise foi realizada no difratômetro de raios X da marca PHILIPS, modelo X'PERT, operando a 40 kV e 40 mA, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($CuK\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e uma velocidade de varredura de $0,05^\circ$ por segundo na faixa 2θ entre 25 e 75° , faixa esta que abrange os principais picos característicos de estruturas cristalinas de ZnO.

4.3.1.2 – Determinação de tamanho de cristalitos

O tamanho de cristalito foi determinado para a família de planos cristalográficos em que o crescimento dos cristais de ZnO forma estruturas aciculares. Dessa forma, foi escolhido o pico que representa os planos (002) localizados no ângulo 2θ em aproximadamente $34,70^\circ$ que apresenta o crescimento preferencial das estruturas aciculares de ZnO. O cálculo do tamanho de cristalito desse pico foi realizado a partir da fórmula de Scherrer da Equação 5.1. O *software* Winfit 1.2 foi empregado para fazer uma aproximação matemática do pico escolhido utilizando uma função Pearson VII para análise da amplitude integral da linha de

difração ampliada através de uma abordagem de variância de uma única linha (*single line analysis*) para determinar o tamanho médio dos cristalitos de ZnO na orientação cristalográfica estabelecida.

$$D_c = \frac{0,89\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (\text{Equação 5.1})$$

Onde:

D_c é o tamanho de cristalito;

λ é o comprimento de onda dos raios X;

β é a largura do pico de difração de maior intensidade medida a meia altura;

θ é o ângulo correspondente ao pico de maior intensidade.

Esta análise foi realizada no difratômetro de raios X da marca PHILIPS, modelo X'PERT, operando a 40 kV e 40 mA, com radiação da linha $K\alpha$ do cobre ($CuK\alpha \rightarrow \lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e uma velocidade de varredura de $0,01^\circ$ por segundo na faixa 2θ entre 27 e 40° .

5.3.3 – Caracterização fotofísica

5.3.3.1 – Espectrofotometria de absorção UV-Vis e de reflectância difusa

As análises por espectrofotometria de absorção UV-Vis e de reflectância difusa foram realizadas utilizando aproximadamente 100 mg de cada pó de ZnO em um porta amostras (cilíndrico e com uma janela de quartzo) para a determinação de materiais particulados no estado sólido. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Orgânicos (LNMO) da UFRGS no espectrofotômetro da marca SHIMADZU, modelo UV2450PC, usando uma esfera integradora, modelo ISR-2200, acoplada. Os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente e uma linha de base no estado sólido foi obtida utilizando $BaSO_4$ (WakoPure Chemical Industries, Ltd.) e a faixa de medição de comprimento de onda foi de 250 nm a 750 nm.

A partir dos espectros de absorbância foi possível determinar o *band gap onset* (BG_{onset}) o qual indica as mínimas energias necessárias para que ocorra uma transição eletrônica entre a BV e a BC. Uma reta tangente à base do espectro e outra reta tangente à inclinação do espectro foram traçadas e no ponto de

intersecção destas retas foi encontrado o comprimento de onda correspondente λ_{onset} . O BG_{onset} foi então determinado a partir da Equação 5.2 conforme apresentado em trabalhos de Liang *et al.*, (2010) e Sánchez *et al.*. (2013).

$$BG_{onset} = \frac{c \cdot h}{\lambda_{onset}} \quad (\text{Equação 5.2})$$

Onde:

c é a velocidade da luz em m/s ($\sim 3 \times 10^8$ m/s) e

h é a constante de Plank ($6,63 \times 10^{-34}$ J.s)

A partir da primeira derivada dos espectros de reflectância difusa ($dR/d\lambda$) foi possível determinar o comprimento de onda em (nm) onde ocorre a máxima transição eletrônica entre as bandas BV e BC. As curvas ($dR/d\lambda$) geradas apresentam um ponto máximo denominado $\lambda_{\text{óptico}}$. Esse valor máximo é a representação matemática do referido ponto de máxima transição eletrônica entre bandas (MAROTTI *et al.*, 2004 e SÁNCHEZ *et al.*, 2013). Convertendo os valores de comprimento de onda (nm) para energia (eV), e utilizando a fórmula da Equação 5.2, substituindo os valores de λ_{onset} pelos valores de $\lambda_{\text{óptico}}$, foi possível obter os valores do denominado *band gap* óptico ($BG_{\text{óptico}}$). A Figura 5.10 ilustra como foram feitas as medidas de $BG_{\text{óptico}}$ e BG_{onset} .

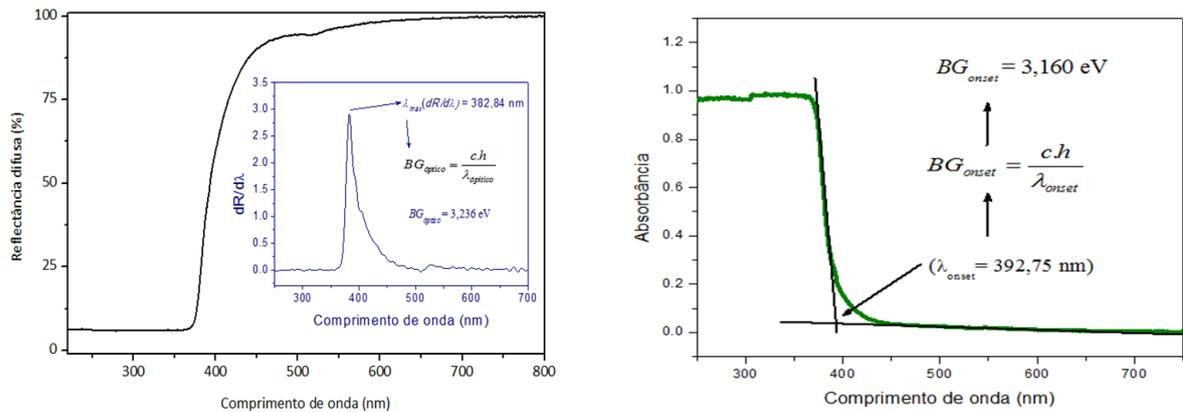


Figura 5.10 Espectros de reflectância difusa (esquerda) e de absorbância (direita) de uma amostra de ZnO com a ilustração de como foram determinados os valores de $BG_{\text{óptico}}$ e BG_{onset} .

Srikant e Clarke (1998), Basca *et al.* (2007), Janotti e Van de Walle (2009), Willander *et al.* (2010) entre outros autores apresentam diversos métodos para determinar o *band gap* de pós de ZnO baseados em técnicas de espectrofotometria

de absorção, transmissão e reflexão UV-Vis. Uma consequência disso é encontrar na literatura valores de *band gap* variados, atrelados tanto ao método escolhido quanto à preparação das amostras. Contudo, como o objetivo deste trabalho é avaliar e comparar as propriedades dos pós de ZnO obtidos em função das variáveis do processo estabelecidos, não são feitas comparações de valores de *band gap* obtidos pelas diferentes técnicas propostas na literatura. Por conseguinte, são feitas comparações entre os valores de *band gap* encontrados empregando a mesma metodologia.

5.3.2.2 – Espectroscopia de fotoluminescência

As análises por espectroscopia de fotoluminescência foram realizadas com o objetivo de avaliar o comportamento fotofísico dos pós sintetizados em termos das bandas de energia relacionadas à recombinação excitônica, correspondendo à emissão próxima ao *band gap*, bem como às recombinações dos buracos fotogerados com estados de carga ionizados vinculadas aos defeitos intrínsecos da estrutura do semicondutor. Foram utilizadas aproximadamente 100 mg de cada pó de ZnO em um porta-amostras apropriado para a determinação de materiais particulados em estado sólido e com um arranjo projetado para limitar a reflexão do feixe de excitação sobre o monocromador de emissão. As medidas foram realizadas no LNMO da UFRGS no espectrofluorofotômetro da marca Shimadzu, modelo RF 5301PC. Este equipamento possui uma lâmpada de xenônio com monocromadores que possibilitam trabalhar em comprimentos de onda de excitação de 220 a 750 nm. O tamanho das fendas de emissão e excitação utilizadas em todas as medidas de fotoluminescência foi de 5 nm. Um estudo prévio foi feito para encontrar o melhor sinal de fotoluminescência em função do comprimento de onda de excitação. Para isso foi feita uma varredura com comprimentos de onda de excitação de 300 nm a 360 nm conforme apresentado na Figura 5.11.

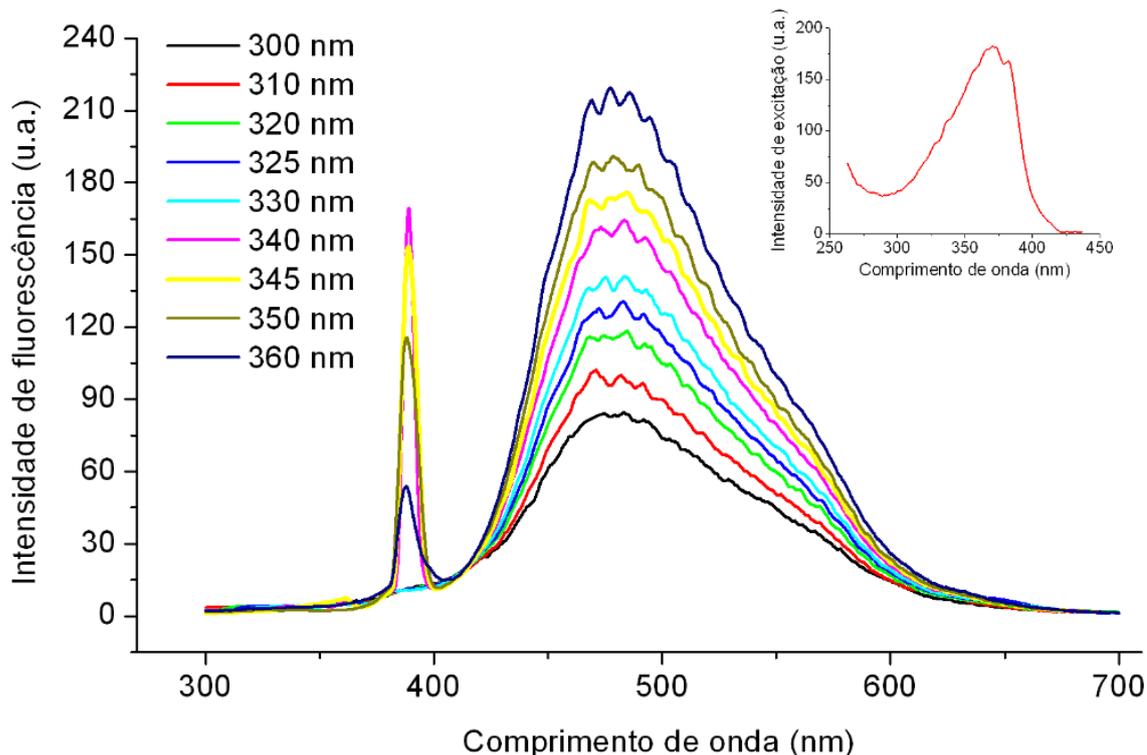


Figura 5.11 Pré-testes para determinar a faixa de comprimentos de onda com maior sinal de fotoluminescência das amostras de ZnO produzidas neste trabalho. Na inserção é apresentado o espectro de excitação da mesma amostra.

No que diz respeito à localização do máximo de excitação observada nesta amostra (inserção da Figura 5.11), esta pode ter relação com o máximo de absorção, bem como os diferentes comprimentos de onda de excitação apresentados em trabalhos como o de Shalish *et al.*, (2004), Vlasenko e Watkins, (2005), Basca *et al.*, (2007), Wang *et al.*, (2008), Willander *et al.*, (2010) e Chen *et al.*, (2012), por exemplo. Assim, o comprimento de onda de excitação usado para adquirir os espectros de fotoluminescência neste trabalho foi de 345 nm, pois a emissão de fluorescência nas regiões UV e Vis podia ser observada com uma boa relação sinal / ruído.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6.1 apresenta os difratogramas das amostras sintetizadas segundo os arranjos propostos para o estudo preliminar. É possível observar que apenas no arranjo A, em que o cadinho se encontrava posicionado à esquerda do injetor de gás oxidante e distante deste 300 mm, é que ocorreu a obtenção de um material essencialmente constituído de óxido de zinco na forma mineralógica da zincita, segundo a ficha cristalográfica ICDD (*International Center of Diffraction Data*) número 36-1451. Esta ficha corresponde à estrutura cristalina hexagonal denominada wurtzita para o ZnO.

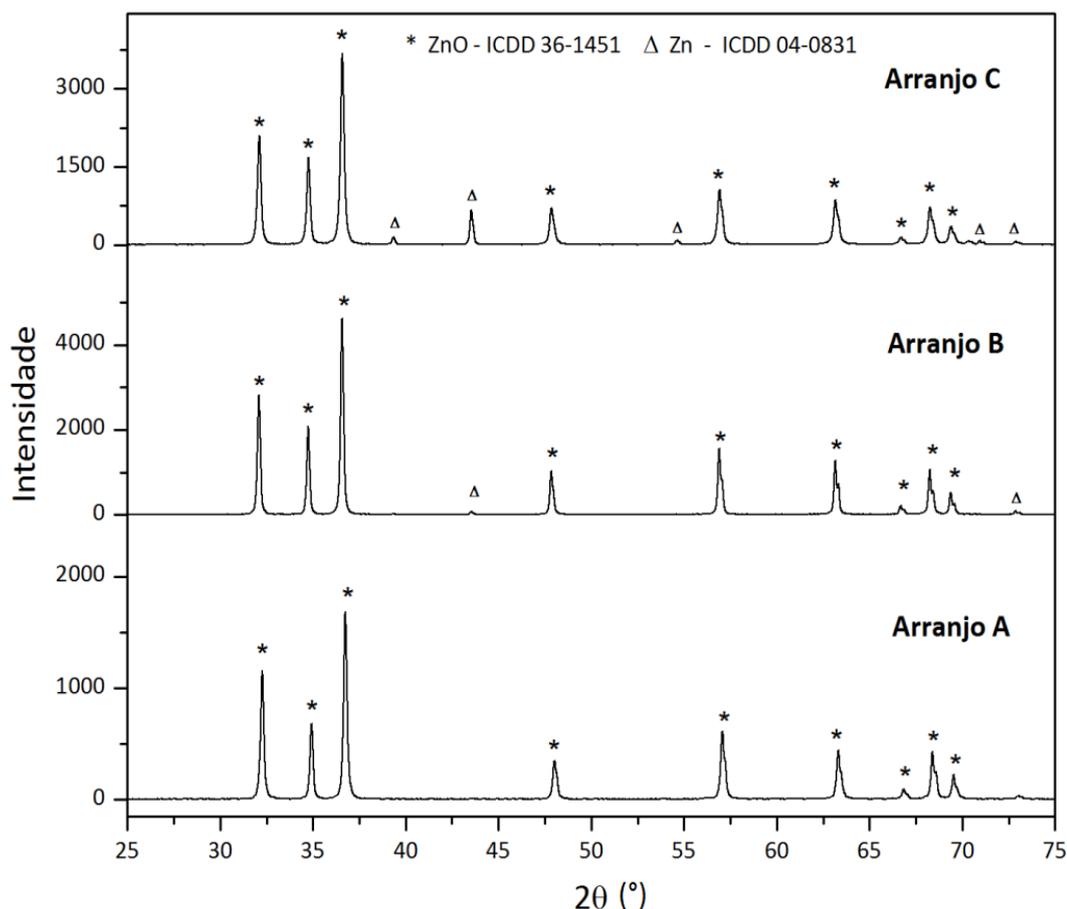


Figura 6.1 Difratogramas de raios X de amostras de ZnO sintetizadas em função da posição da matéria-prima em relação ao injetor de gás oxidante.

Os arranjos B e C também revelaram a presença de ZnO na fase wurtzita, porém apresentaram também picos cristalográficos característicos da fase mineralógica elementar do zinco (ICDD número 04-0831) com estrutura hexagonal.

Isto indica que nesses arranjos o processo de evaporação térmica e oxidação dos vapores de zinco não foram totalmente completados.

De fato, as imagens obtidas por MEV apresentadas na Figura 6.2 indicam a presença de grânulos de zinco metálico com forma esférica, sem reagir com o oxigênio durante a evaporação nos arranjos experimentais propostos. É possível notar que o arranjo A propiciou condições mais favoráveis a produção de estruturas aciculares mais finas de ZnO, indicando que o processo de obtenção de nanoestruturas tende a ser favorecido quando a frente de fluxo do gás oxidante vai de encontro à frente de gás inerte o qual arrasta o vapor de zinco gerado.

Assim, pode-se concluir que na configuração proposta no arranjo A, são criadas condições de um regime turbulento favorável a uma homogeneização mais eficiente dos gases presentes no meio reacional, ou seja, a frente fluxo de gás inerte que se mistura com o vapor de zinco vem em um sentido e se misturam com a frente de fluxo de gás oxidante que vem em sentido oposto.

A Tabela 6.1 apresenta os resultados de tamanho de cristalito, área superficial específica, massa de ZnO obtida e o tempo de cada síntese. Esses resultados corroboram com o que pode ser visto a partir das micrografias de MEV da Figura 6.3 onde fica evidente que a morfologia do pó obtido no arranjo A apresenta uma estrutura mais refinada e com mais características aciculares. Os valores de área superficial específica dão suporte a essa constatação e um valor maior para o pó obtido no arranjo A, em relação aos arranjos B e C, está relacionado à presença de zinco metálico remanescente da síntese destes dois últimos casos. Isto acaba por reduzir a área superficial do pó pela presença de estruturas micrométricas (microesferas de Zn) somadas a microestrutura mais grosseira do próprio ZnO gerado naquelas condições (arranjos B e C).

Com relação à massa de ZnO obtido, era esperado que a partir de 10 g de Zn fossem obtidos 12,5 g de ZnO, no entanto essa condição não foi observada em nenhuma das situações propostas, em parte, por verificar que uma certa quantidade do material obtido ficara incrustado nas paredes do reator e parte do material ficara retido no filtro do aspirador de pó. Contudo a diferença de algumas gramas de material obtido entre os arranjos propostos está diretamente relacionada às condições de evaporação e de oxidação as quais o material foi exposto.

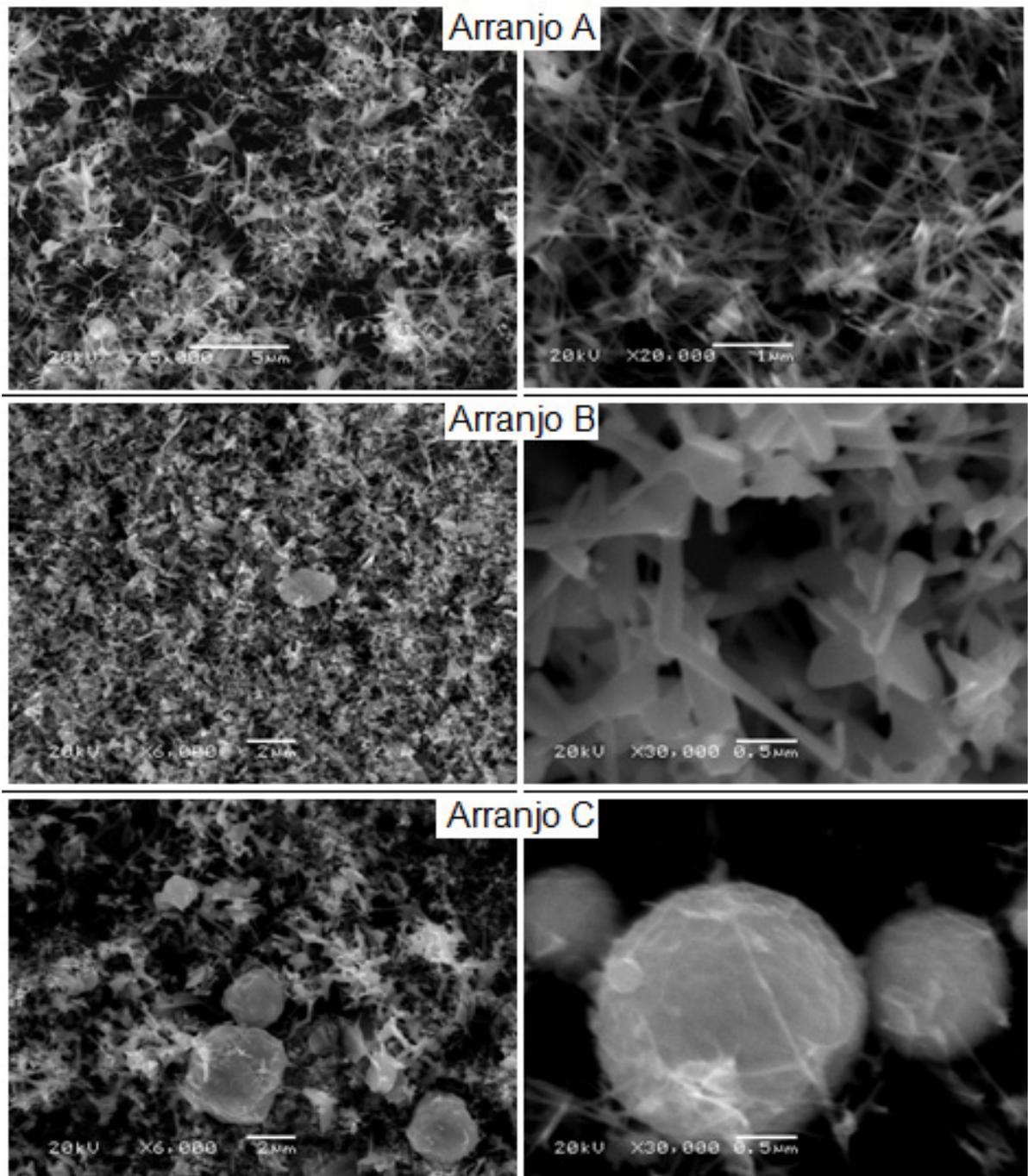


Figura 6.2 Micrografias de MEV de amostras de ZnO sintetizadas em nos arranjos experimentais propostos

Tabela 6.1 Resultados de tamanho de cristalito e da área superficial específica de amostras de ZnO sintetizadas em condições experimentais diferentes. Influência da posição da matéria-prima em relação ao injetor de gás oxidante

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Massa de ZnO obtida (g)	Tempo de síntese (min)
Arranjo A	62,2	20,31	11,491	14,53
Arranjo B	81,2	13,85	8,195	14,02
Arranjo C	99,1	8,14	6,258	12,63

Por exemplo, na síntese do arranjo C (sem o uso do injetor de oxidante) verificou-se que o rápido resfriamento do vapor de zinco formado. A deficiência de um ambiente oxidante próximo à zona de evaporação do material levou à deposição de zinco nas paredes da região mais fria do reator o que acaba por reduzir a quantidade de matéria-prima disponível para oxidação. Já no arranjo B, a mistura prévia dos gases inerte e oxidante antes de atingir a zona de evaporação sobre o cadinho, levou à formação de uma crosta de ZnO formada no interior do cadinho o que impediu a completa evaporação do zinco e diminuiu a quantidade de material oxidado como produto final.

A Figura 6.3 apresenta um difratograma típico obtido para as amostras de ZnO (em a) e uma esquematização que ilustra o sentido de crescimento dos planos (002) na direção [002] sobre o eixo c da estrutura cristalina wurtzita, o qual representa a orientação cristalográfica de crescimento das estruturas aciculares de ZnO.

Para comprovar a existência de zinco nos pós sintetizados uma análise elementar por microsonda EDS acoplada a um MEV foi realizada para a amostra obtida a partir do arranjo C. A Figura 6.4 apresenta os resultados obtidos na qual se constata que as estruturas esféricas visualizadas nas micrografias de MEV da Figura 6.2 correspondem a grânulos de zinco (linha pontilhada vermelha na Figura 6.4) que resolidificaram e foram transportadas até o coletor de pó junto com o pó de ZnO obtido (linha pontilhada verde na Figura 6.4).

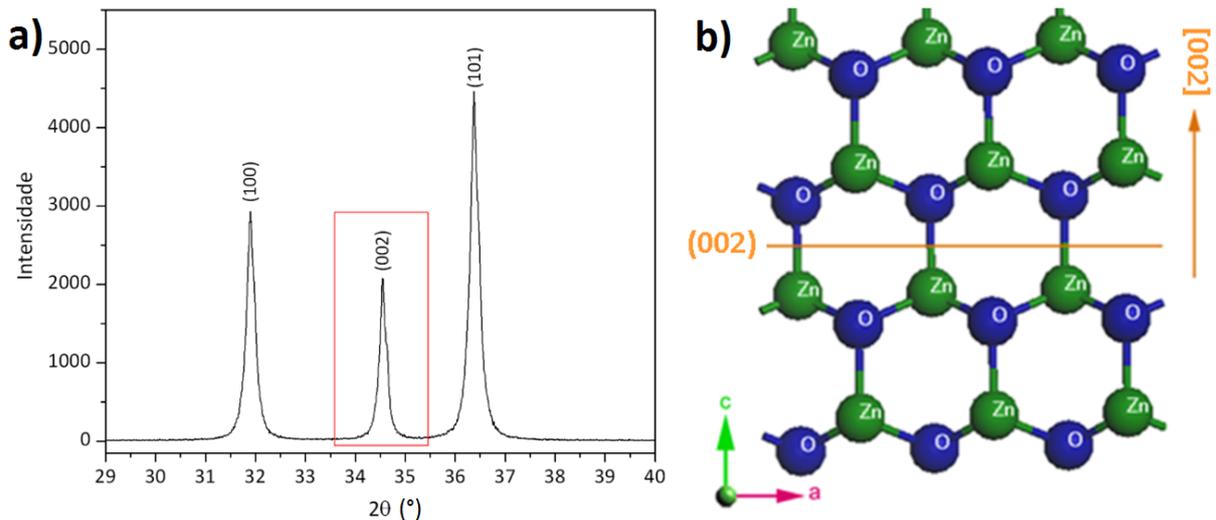


Figura 6.3 a) Difratograma típico de uma amostra de ZnO utilizada para a determinação do tamanho dos cristalitos dos planos cristalográficos (002) de crescimento preferencial das nanoestruturas aciculares de ZnO. b) Esquematização ilustrativa do arranjo cristalino da estrutura wurtzita do ZnO, indicando o plano (002) e a direção de crescimento [002].

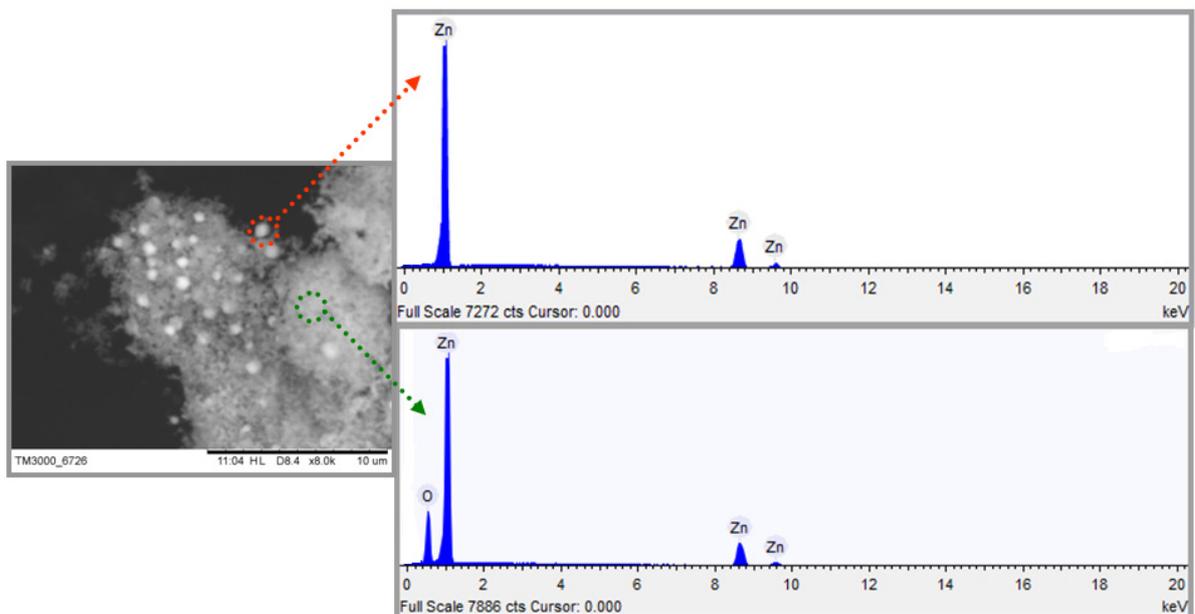


Figura 6.4 Micrografia de MEV (esquerda) e as respectivas análises elementares por EDS em dois pontos diferentes da amostra (direita).

Na Figura 6.5 é possível observar as micrografias de MET da amostra sintetizada no arranjo A, em que se nota a tendência dos cristais de ZnO produzidos crescerem formando estruturas aciculares. Nas Figuras 6.5c e 6.5d são apresentadas nanoestruturas de ZnO isoladas as quais apresenta uma estrutura na forma de um tetrátopo, cujas extremidades têm dimensões variando entre ~20 nm e

~50 nm, e de certa forma são semelhante às morfologias apresentada nos pós sintetizados por Wang (2004a), Basca e colaboradores (2007), Shen e colaboradores (2009) e Khan e colaboradores (2010).

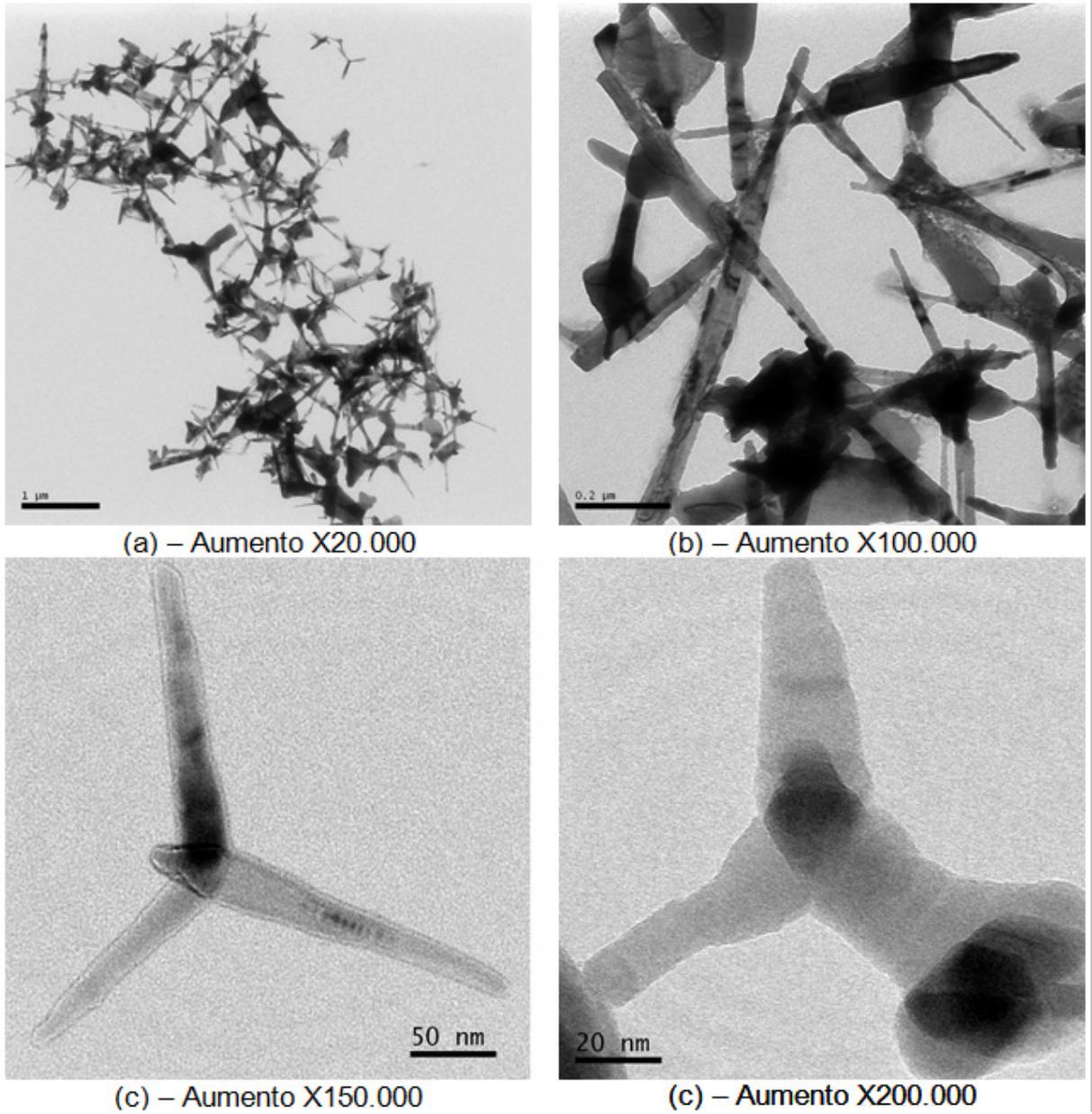


Figura 6.5 Micrografias de MET da amostra obtida através do arranjo A proposto com diversas magnificações

A partir dos resultados até aqui apresentados é possível constatar que o processo desenvolvido para produção de ZnO, baseado na evaporação térmica de precursor metálico cumpre com seu objetivo principal que é obter estruturas de ZnO com dimensões nanométricas e comprova-se que através do processo de

evaporação térmica o crescimento estrutural das partículas tende a gerar estruturas aciculares como tem sido demonstrado na literatura correlata.

Com base nessas informações preliminares foram propostos os experimentos apresentados na Tabela 6.2 que serviram para investigar a influência dos parâmetros intrínsecos ao processo desenvolvido, como a variação no fluxo dos gases inerte e oxidante e a temperatura do meio reacional, nas propriedades dos produtos obtidos. Em todas as sínteses apresentadas nos estudos a seguir foi utilizado o arranjo A previamente discutido, sendo que a temperatura da 2ª zona de aquecimento permaneceu em 700°C, pois estudos preliminares revelaram ser esta condição favorável à obtenção de nanoestruturas de ZnO.

Tabela 6.2 Relação de parâmetros investigados na síntese de nanoestruturas de ZnO pelo método de evaporação térmica desenvolvido.

<i>Tipo de estudo</i>	<i>Fluxo de gás inerte</i>	<i>Fluxo de gás oxidante</i>	<i>Temperatura da 1ª zona de aquecimento</i>	<i>Temperatura da 2ª zona de aquecimento</i>
Varição do gás oxidante	Gás mantido constante em 10 LPM com a variação do gás oxidante.	1 LPM 2,5 LPM 5 LPM 10 LPM 15 LPM 20 LPM	Mantida constante em 900°C	Mantida constante em 700°C
Varição do gás inerte	1 LPM 2,5 LPM 5 LPM 10 LPM 15 LPM	Gás mantido constante em 10 LPM com a variação do gás inerte.	Mantida constante em 900°C	Mantida constante em 700°C
Varição da temperatura	Gás mantido constante em 10 LPM	Gás mantido constante em 10 LPM	750°C 800°C 850°C 900°C 950°C 1000°C	Mantida constante em 700°C
Estudo de reprodutibilidade	Gás mantido constante em 10 LPM	Gás mantido constante em 10 LPM	Mantida constante em 900°C	Mantida constante em 700°C

6.1 Influência do gás oxidante

A influência da injeção do gás oxidante no equipamento para produção de nanoestruturas de ZnO foi avaliada conforme mostra a Tabela 6.3 com as condições operacionais e a nomenclatura adotada para as amostras. Foram mantidos constantes a temperatura do meio reacional, nas duas zonas de controle, bem como o fluxo do gás inerte injetado no sistema durante as sínteses.

Tabela 6.3 Relação dos parâmetros utilizados no estudo da influência do gás oxidante e a nomenclatura adota para as amostras.

Fluxo de gás oxidante (LPM)	Fluxo de gás inerte (LPM)	Temperatura da 1ª zona de aquecimento (°C)	Temperatura da 2ª zona de aquecimento (°C)	Nomenclatura da amostra
1	10	900	700	Ar10-Ox1
2,5				Ar10-Ox2,5
5				Ar10-Ox5
10				Ar10-Ox10
15				Ar10-Ox15
20				Ar10-Ox20

Considerando um sistema de evaporação térmica fechado para produção de ZnO, no qual são inseridos 10 g (0,153 mols) de zinco e uma quantidade suficiente de oxigênio para promover a completa transformação do metal ao seu óxido. Como visto, seriam necessárias 2,43 g (0,0765 mols) de oxigênio para obtenção final de 12,45 g (0,153 mols) de ZnO.

Supondo ainda que esse sistema opera nas condições ideais de pressão e temperatura, isto é a 1 atm e 25°C. De acordo com a lei dos gases ideais seria necessário 1,87 L de oxigênio. Fazendo uma analogia à metodologia deste trabalho, considerando que, por ser um reator com uma das extremidades abertas, o sistema opera com pressão atmosférica de 1 atm e a temperatura de injeção do gás oxidante no meio seja a temperatura ambiente ~25°C. Aplicando-se a lei dos gases ter-se-ia que considerar a necessidade de fornecer 1,87 L de oxigênio puro ao sistema ou 8,9 L de ar comprimido (considerando o oxigênio como sendo 21% da composição do ar atmosférico utilizado) para a completa oxidação das 10 g de zinco evaporado.

Mesmo nas condições experimentais propostas de mais baixo fluxo de gás oxidante (1 LPM), em que a admissão de ar comprimido ocorreu por aproximadamente 16 min, teriam passado pelo meio reacional cerca de 16 L de ar

comprimido o que corresponde a 3,36 L de oxigênio, logo fica claro que há um excesso de oxigênio necessário para a completa oxidação do material metálico.

Contudo, conforme pode ser constatado nos difratogramas de raios X da Figura 6.6, bem como nas imagens de MEV da Figura 6.7 e 6.8, nas amostras Ar10-Ox1 e Ar10-Ox2,5 identificou-se a presença de zinco metálico remanescente após síntese.

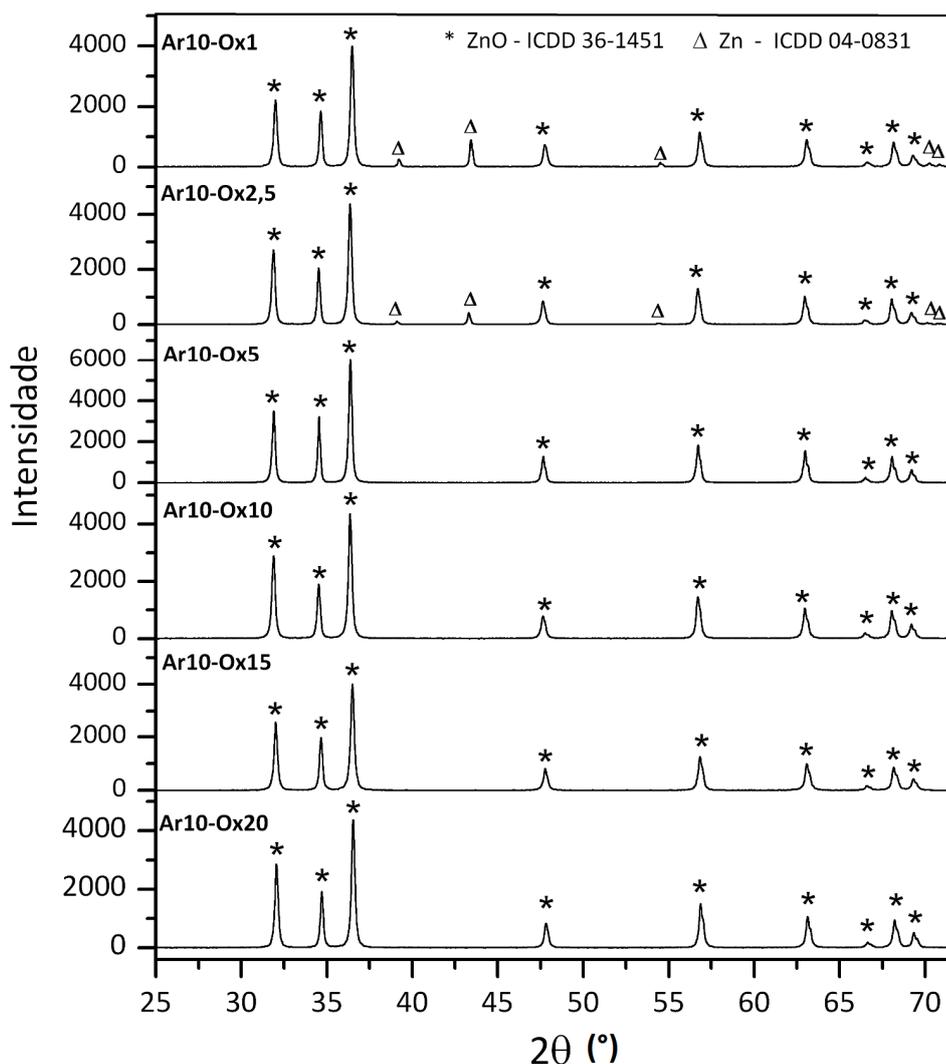


Figura 6.6 Difratogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas em função do fluxo de gás oxidante.

Em termos morfológicos, observa-se que a tendência em gerar nanoestruturas aciculares é mantida para todas as variações de fluxo de gás oxidante propostas. Pela análise das imagens de MEV, pode-se dizer que à medida que aumenta o fluxo de gás oxidante, há um discreto aumento no tamanho das nanoestruturas aciculares.

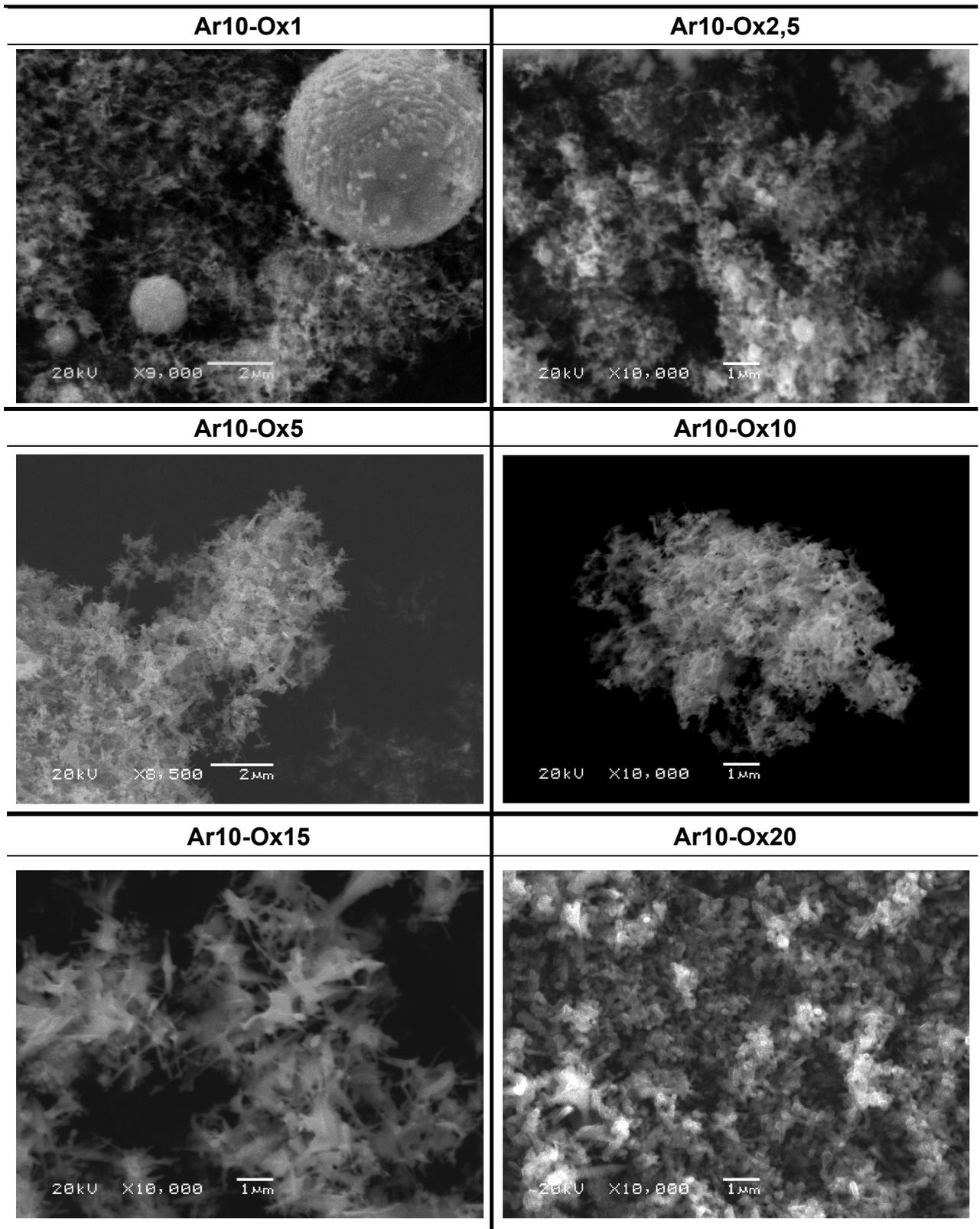


Figura 6.7 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás oxidante (menores magnificações).

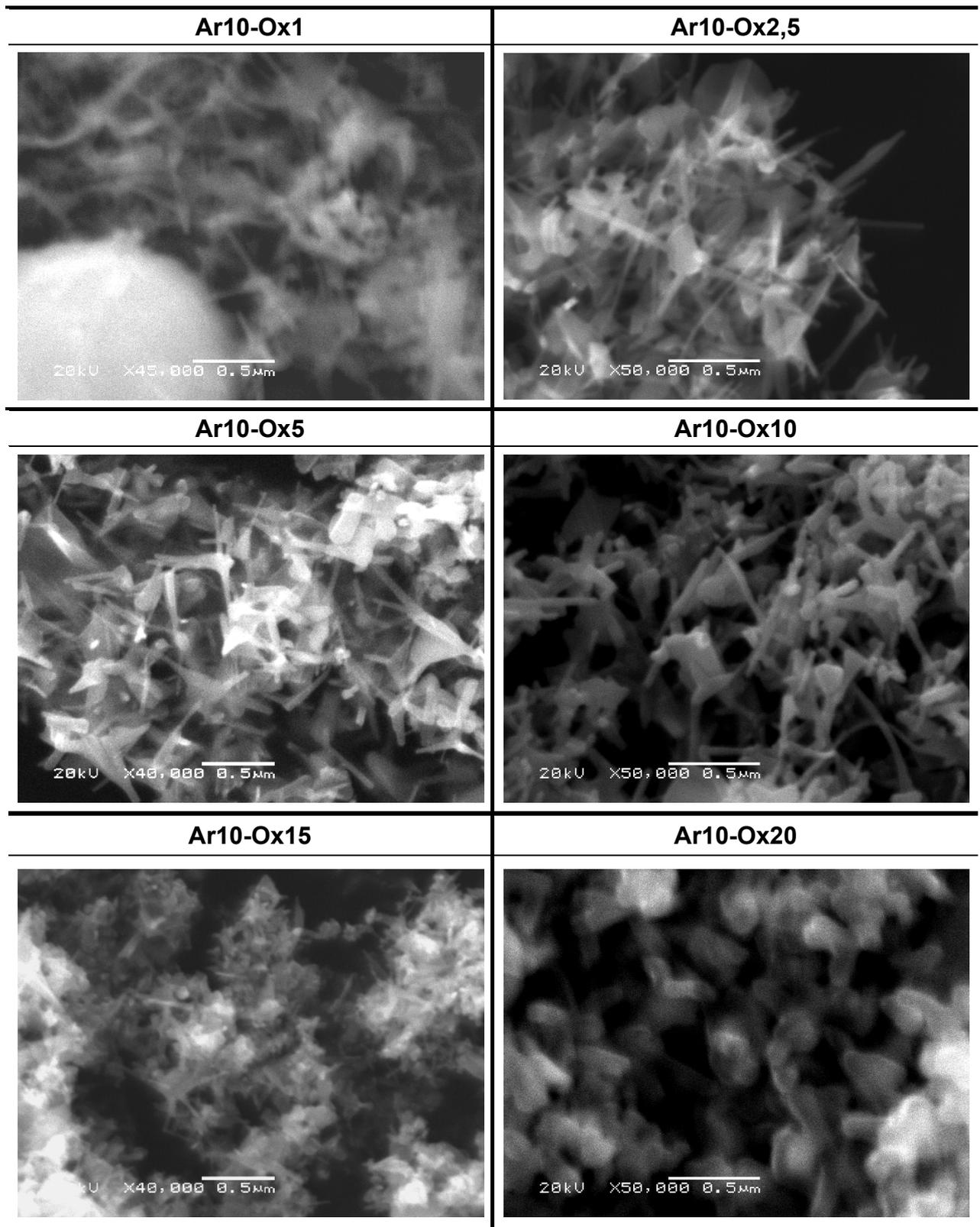


Figura 6.8 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás oxidante (maiores magnificações).

As imagens obtidas por MET apresentadas na Figura 6.9 sugerem que o crescimento preferencial das extremidades dos tetrápodes ocorre na direção preferencial [002], como nanoestruturas monocristalinas. Isso está de acordo com o que foi proposto por pesquisadores como Ding *et al.* (2004), Shen *et al.* (2006), Feng *et al.* (2010), Xu *et al.* (2012).

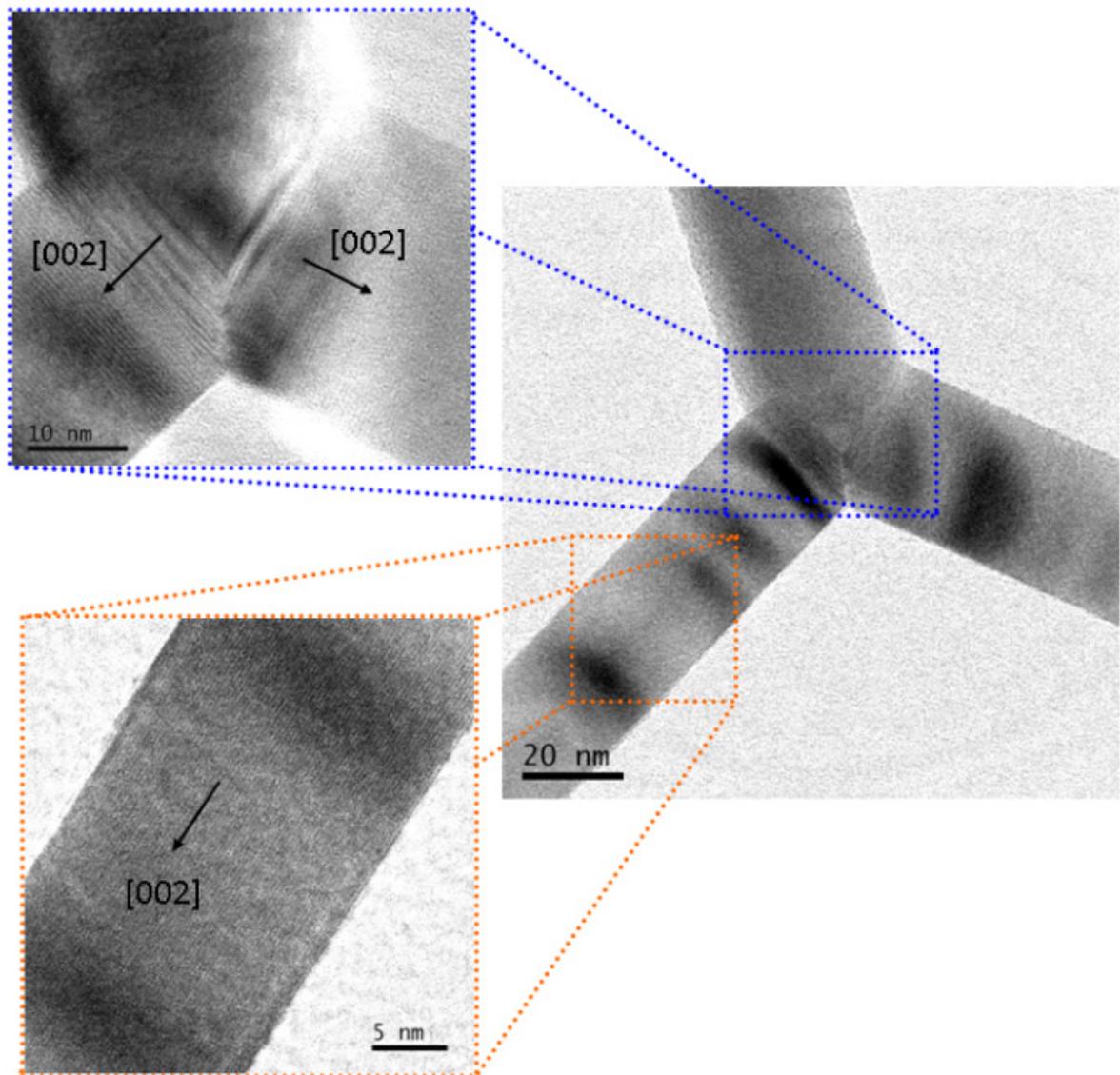


Figura 6.9 Imagens obtidas por MET de uma partícula da amostra Ar10-Ox10. Em detalhe à esquerda magnificações em duas regiões diferentes da nanoestrutura.

A presença de zinco metálico nas amostras Ar10-Ox1 e Ar10-Ox2,5, mesmo sendo sintetizadas com excesso de oxigênio, pode ser explicada a partir da esquematização apresentada nas Figuras 6.10 e 6.11. Em condições de baixo contra fluxo de gás oxidante, por exemplo, 1 LPM e 2,5 LPM, a vazão do gás inerte

mantida em 10 LPM impossibilita uma efetiva mistura de todo o oxigênio presente com o vapor de zinco criado. Após a oxidação parcial do vapor de zinco, uma parte restante de oxigênio e zinco já resolidificado são arrastados pela vazão, se misturam com o ZnO gerado e acabam por ser recolhidos pelo sistema de coleta dos pós.

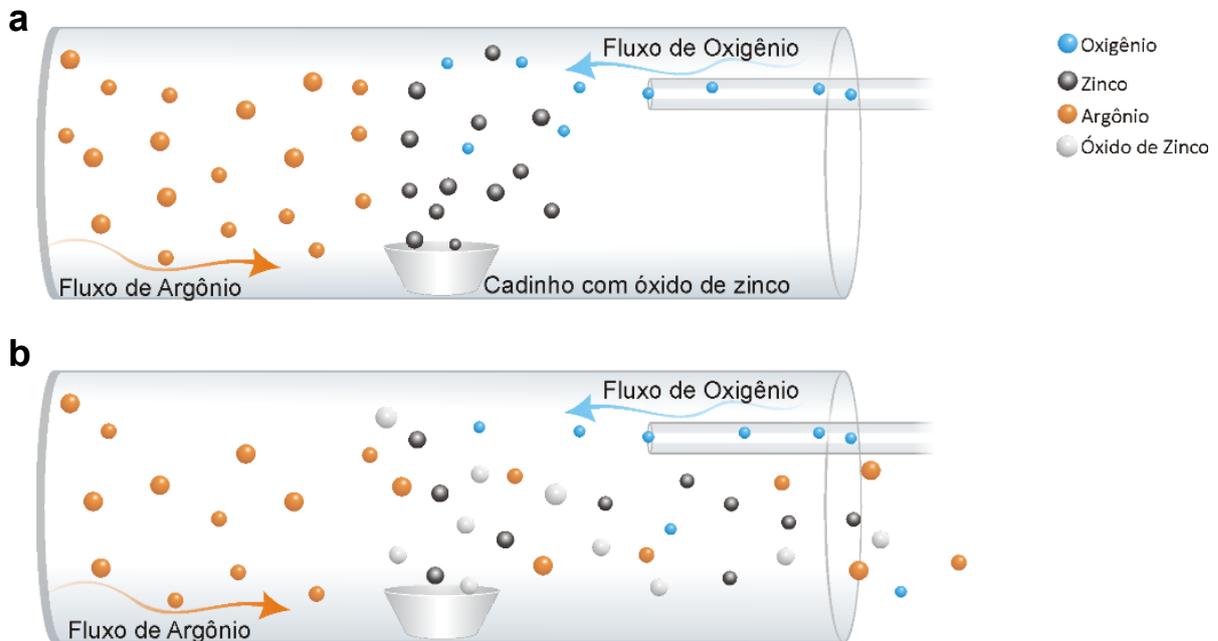


Figura 6.10 Esquema ilustrativo de uma síntese realizada com deficiência de gás oxidante. Em (a). representação no início do processo evaporação de Zn. Em (b) representação do processo durante a oxidação do vapor de Zn.

Já nas situações em que a quantidade de gás oxidante foram superiores aos 5 LPM, verificou-se uma completa transformação do zinco evaporado em seu óxido, conforme é sugerido pela ilustração da Figura 6.11, em que o excesso de gás oxidante foi suficiente para promover a completa oxidação do material. Entretanto, vale salientar que não se descarta a hipótese de que mesmo nas condições de excesso de gás oxidante (> 5 LPM) uma quantidade muito pequena de zinco possa estar presente formando um núcleo de zinco revestido por seu óxido, o qual eventualmente não tenha sido detectado pelas técnicas de análise disponíveis.

A Tabela 6.4 apresenta uma coleção dos dados obtidos a partir das técnicas de caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas utilizadas. É possível constatar que o tamanho de cristalito de todas as amostras se manteve abaixo dos 100 nm e que a área superficial específica variou de 14,12 m^2/g a 24,15 m^2/g . Baseado nessas informações em conjunto com a análise das micrografias de MEV pode-se dizer que a síntese Ar10-Ox10 é a que apresenta as condições mais

favoráveis à obtenção de partículas com microestrutura mais refinada. A Tabela 6.4 ainda apresenta um valor médio das características morfológicas e fotofísicas mensuradas, bem como o desvio padrão e o desvio padrão relativo (*DPR%*) que são utilizados

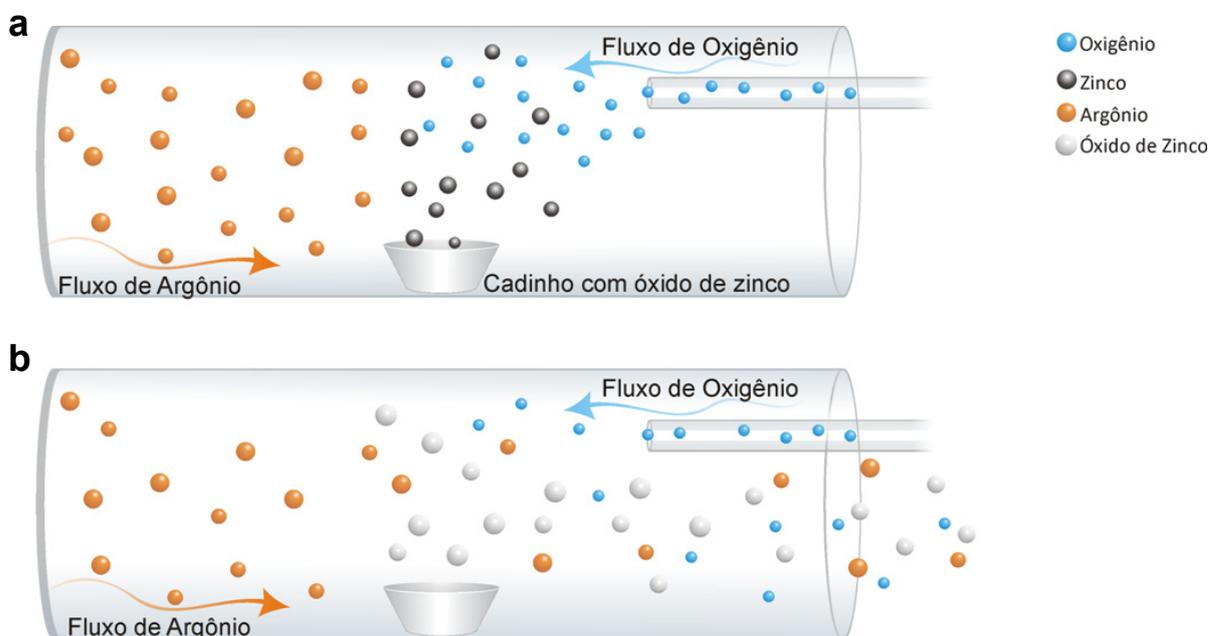


Figura 6.11 Esquema ilustrativo de uma síntese realizada com excesso de gás oxidante. Em (a) representação no início do processo evaporação de Zn. Em (b) representação do processo durante a oxidação do vapor de Zn.

Em termos do tempo de síntese e da massa de ZnO obtida, embora não representam medidas com relativa boa confiabilidade, fica claro que a síntese Ar10-Ox1 é a menos eficiente, por ter levado mais tempo para ser concluída, ter gerado uma menor quantidade de pó e por apresentar resíduos de Zn metálico. A Figura 6.12 apresenta imagens fotográficas do cadinho após a síntese da amostra Ar10-Ox1, onde pode ser observado uma quantidade expressiva de material residual (1,137 g) e o aspecto acinzentado do pó coletado.

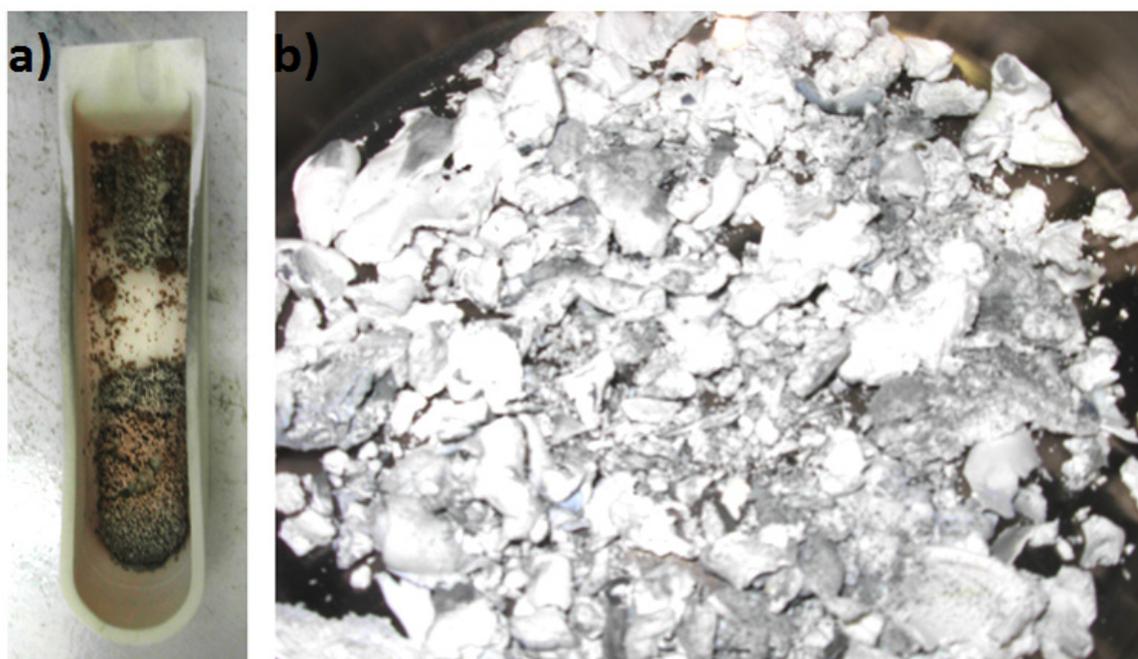


Figura 6.12 Em (a) fotografia do cadinho utilizado após a síntese Ar10-Ox1; Em (b) fotografia do pó obtido nesta condição experimental proposta.

Tabela 6.4 Caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás oxidante.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Band gap _{onset} (eV)	Band gap _{óptico} (eV)	$A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$	Massa de ZnO obtida (g)	Tempo de síntese (min)
Ar10-Ox1	75,7	16,04	3,199	3,254	0,190	8,312	16,08
Ar10-Ox2,5	53,5	14,12	3,207	3,246	0,171	10,886	14,55
Ar10-Ox5	80,1	14,64	3,145	3,237	0,121	11,955	14,63
Ar10-Ox10	64,8	24,15	3,160	3,243	0,070	11,623	13,67
Ar10-Ox15	60,5	18,10	3,138	3,236	0,099	11,712	12,98
Ar10-Ox20	65,5	19,96	3,158	3,242	0,115	11,996	13,93
Média	66,7	17,84	3,168	3,243	0,128	11,081	14,307
Desvio Padrão	±9,8	±4,12	±0,027	±0,004	±0,037	±0,447	±0,679
DPR%*	±14,7%	±23,1%	±0,85%	±0,12%	±28,9%	±4,03%	±4,74%

* DPR% = (Desvio padrão / Média) x 100 .

Com relação às propriedades fotofísicas avaliadas por espectrofotometria de absorção UV e de reflectância difusa, a Figura 6.13 apresenta os espectros obtidos

na faixa de 220 a 800 nm. Como pode ser observado, em ambas as análises as amostras Ar10-Ox1 e Ar10-Ox2,5 apresentam um comportamento muito diferenciado com valores de absorbância negativos e de reflectância difusa superiores a 100%. Isso pode ser atrelado à presença de impurezas, isto é, resquícios de zinco metálico, que afetam a absorbância e a reflectância difusa e levam a discretos incrementos nos valores do BG_{onset} e do $BG_{óptico}$, quando comparados aos valores das demais amostras.

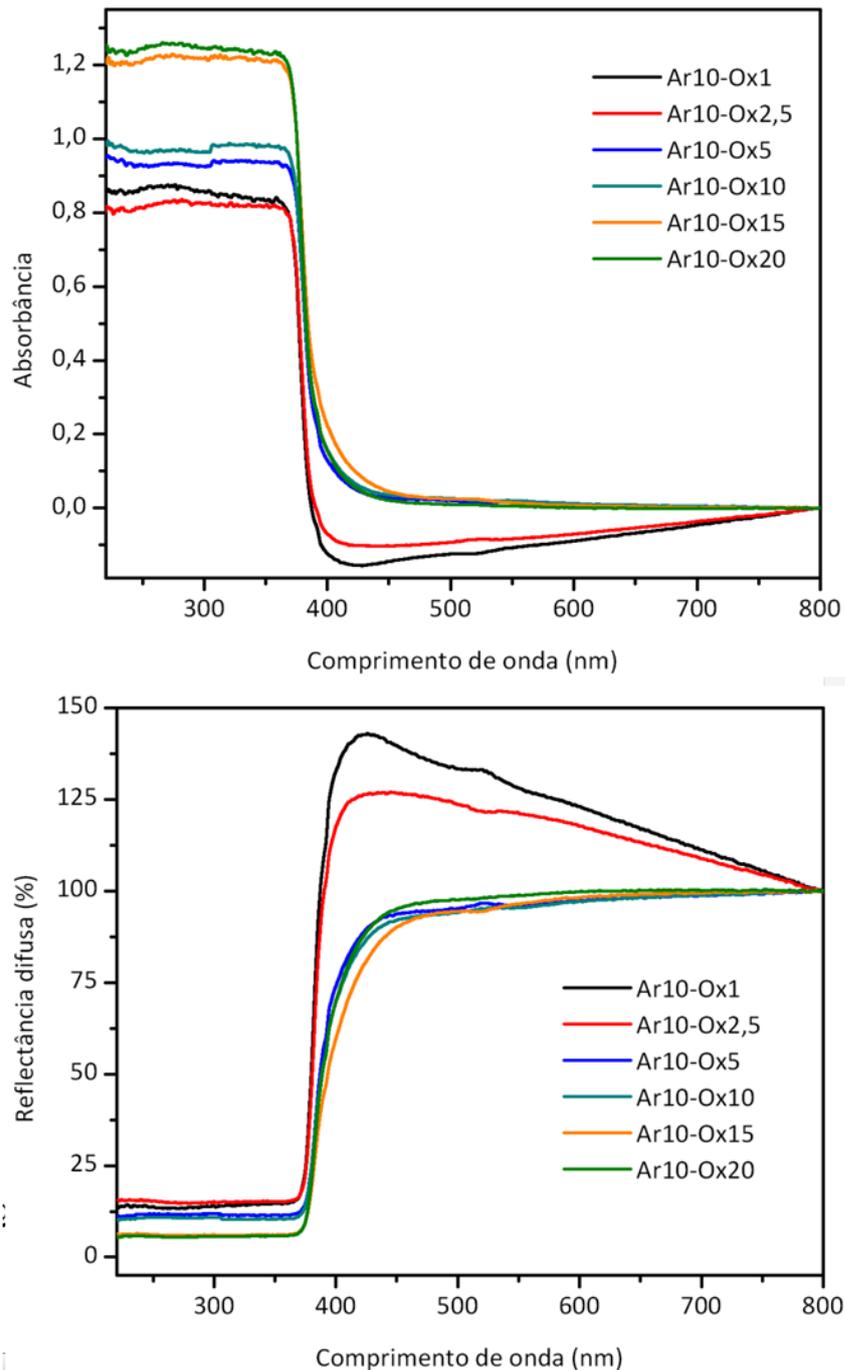


Figura 6.13 Espectros de absorbância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás oxidante.

Os espectros de fotoluminescência (PL) de ZnO normalmente apresentam duas bandas de emissão luminosa características, uma localizada na região do UV e outra verificada na região do visível. A emissão de PL no UV, a qual é bem conhecida, ocorre devido à denominada NBE (*near band edge*) ou luminescência na região próxima a banda, que ocorre pela recombinação de éxcitons através de um processo de colisão éxciton - éxciton característica da estrutura cristalina de ZnO semiconductor tipo *n*, conforme ao anteriormente relatado em trabalhos como os de Janotti e Van de Walle (2009), Wei *et al.* (2010) e Farag *et al.* (2011).

Já a banda de emissão de luminescência no visível, localizada principalmente na região do azul e do verde pode ser atribuída à presença de defeitos intrínsecos pontuais na estrutura do ZnO. Esses defeitos podem ter sido gerados pela recombinação de buracos ou lacunas fotogeradas, com estados de carga ionizada isolados em defeitos intrínsecos, tais como vacâncias ou interstícios ocupados por íons de oxigênio, bem como vacâncias ou interstícios ocupados por íons de zinco, ou ainda impurezas presentes (WILLANDER *et al.*, 2010 e DJURISIC *et al.*, 2006).

Embora a identificação específica dos tipos de defeitos que levam à geração da fotoluminescência na região do visível seja difícil e um tanto controversa na literatura, vale ressaltar o comportamento diversificado nos espectros PL do óxido de zinco investigado. E para fazer uma análise comparativa adequada é interessante trabalhar com a relação da integração das áreas referentes à fotoluminescência no UV ($A_{PL_{UV}}$) pela área de fotoluminescência no visível ($A_{PL_{Vis}}$) conforme é ilustrado na Figura 6.14 de um espectro típico de uma das amostras obtidas pela metodologia proposta.

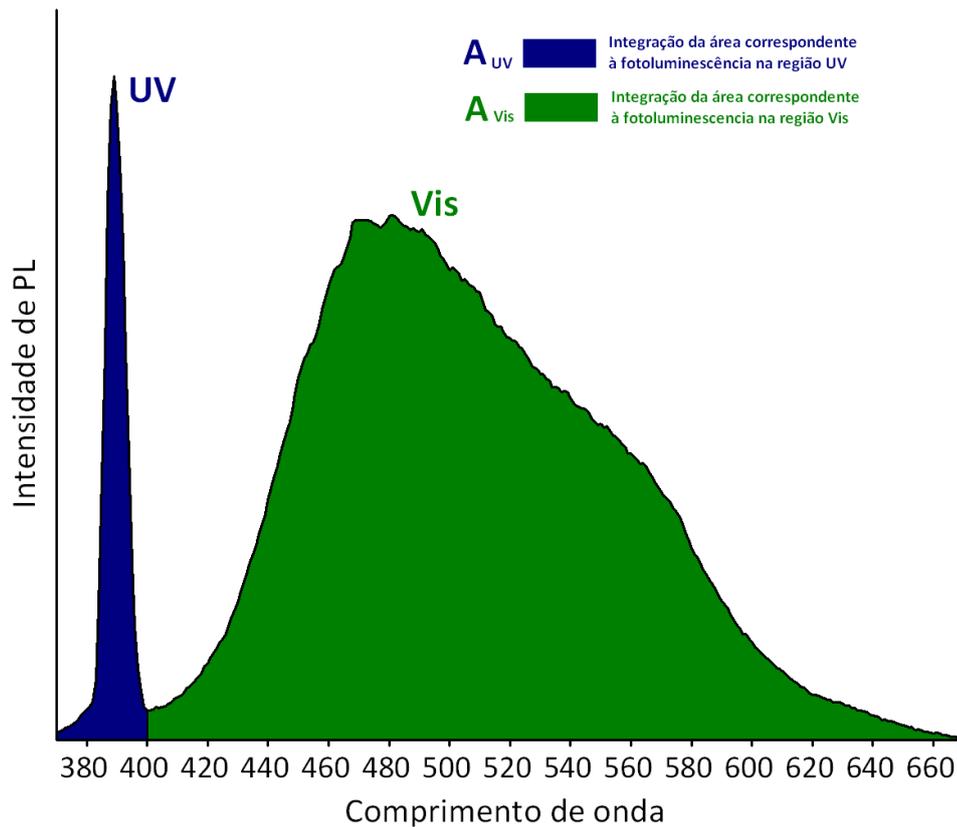


Figura 6.14 Espectro de emissão de fotoluminescência típico de uma amostra de ZnO, obtida, destacando as regiões de emissão de fotoluminescência na região UV e Vis que foram utilizadas para determinar a relação de $A_{PL_{UV}} / A_{PL_{Vis}}$ através da integração das áreas correspondentes a emissão UV e Vis respectivamente.

Portanto, utilizando a razão entre as áreas de PL no UV-Vis, isto é, $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$,

é possível atribuir uma maior ou menor concentração de defeitos intrínsecos na estrutura dos pós de ZnO produzidos, as quais são diretamente relacionadas com as condições de processamento avaliadas. Assim, quanto menor for o valor da razão

$A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ maior será a concentração de defeitos intrínsecos na estrutura no material

obtido (DEM'YANETS *et al.*, 2006; KENANAKIS *et al.*, 2007 e JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009). De fato, analisando os dados calculados e apresentados na Tabela 6.4, é possível comprovar a existência de uma condição favorável à formação de uma estrutura com maior concentração de defeitos intrínsecos na condição

experimental da amostra Ar10-Ox10 na qual o valor de $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ foi de 0,07

enquanto que na condição Ar10-Ox1 o valor dessa relação foi de 0,19, o maior entre as amostras sintetizadas com variação do fluxo de gás oxidante.

A Figura 6.15 apresenta os espectros de PL empilhados das amostras sintetizadas com variação do gás oxidante em que se observam as variações nas emissões de PL na região UV e Vis em função da variação do fluxo de gás oxidante. O pico de PL UV das amostras, embora tenha intensidade diferentes, está centrado em ~390 nm e a banda de PL Vis apresenta um ponto máximo ~480 nm e uma contribuição para o alargamento das bandas localizada em ~520 nm, indicando a possibilidade de haver defeitos estruturais nas amostras realizadas com variação do gás oxidante.

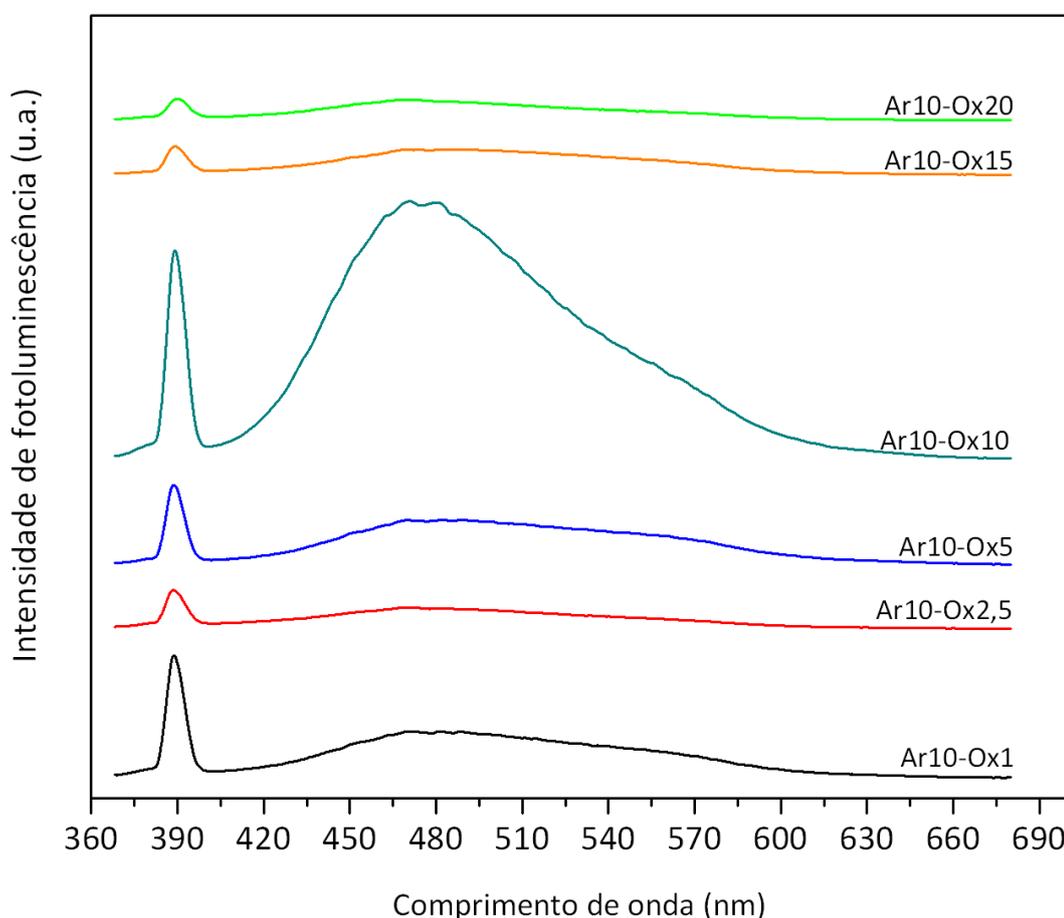


Figura 6.15 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás oxidante.

Os valores do *DPR%* apresentados na Tabela 6.4 podem ser úteis para verificar quais são as variações percentuais em relação à média dos valores

medidos a partir das características morfológicas e fotofísicas avaliadas, em função do incremento do gás oxidante. Assim sendo, é comprovado que a variação no fluxo do gás oxidante nas condições propostas influencia fortemente a criação de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina, podendo-se dizer que à medida que ocorre um aumento no fluxo de gás oxidante, há uma tendência em promover uma maior geração de defeitos na estrutura cristalina dos pós de ZnO. É possível notar que a amostra que possui uma maior área superficial apresenta a menor relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$.

Isso indicaria que uma estrutura acicular mais refinada favorece a criação de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do ZnO, sendo que a amostra sintetizada com o uso de 10 LPM de gás oxidante (Ar10-Ox10) propicia preferencialmente essa condição.

6.1.1 Propriedades e processamento em função da variação do gás oxidante

A partir dos resultados experimentais obtidos nos estudos da influência do gás oxidante, torna-se importante correlacionar às características microestruturais e as propriedades fotofísicas em função das variações dos parâmetros processuais experimentados. Por conseguinte, os gráficos apresentados a seguir são uma tentativa de ilustrar as possíveis correlações existentes entre as propriedades investigadas e as variantes do processo utilizadas. A mesma correlação é apresentada nos sub capítulos que versam sobre o estudo da influência do gás inerte (6.2), da temperatura do meio reacional (6.3) bem como no estudo de reprodutibilidade (6.4).

Uma correlação entre a massa de ZnO obtida e o tempo de síntese em função dos parâmetros do processo estudados podem revelar a influência destes no rendimento das sínteses, visto que o rendimento ou a eficiência do processo podem ser vinculados ao tempo e a quantidade de material obtidos. Levando em conta essa pressuposição, é possível afirmar que a variação de gás oxidante, nas condições experimentais propostas, exerce uma influência na eficiência do processo e, à medida que o fluxo de gás oxidante aumenta há uma evolução no rendimento da reação de oxidação do vapor de zinco para obtenção do seu respectivo óxido. Esse

fato é observado até o fluxo de 5 LPM, pois com fluxos superiores o rendimento tende a ser estabilizado conforme mostra a Figura 6.16.

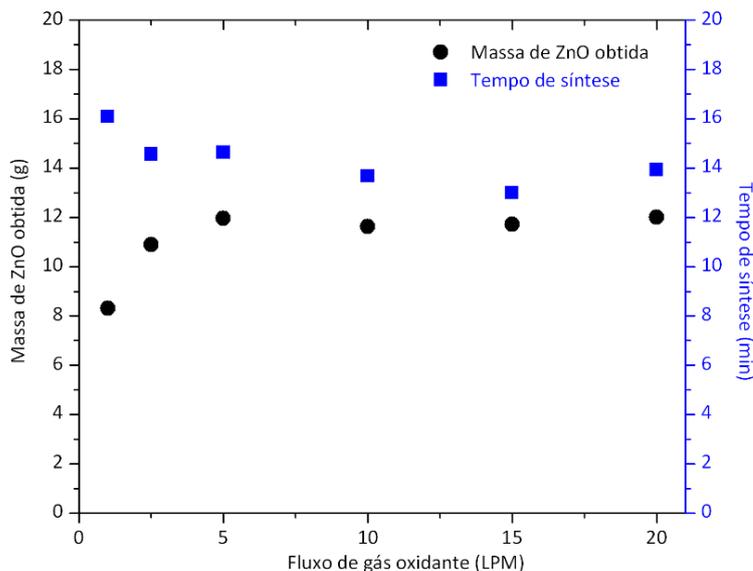


Figura 6.16 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da variação do fluxo do gás oxidante.

A Figura 6.17 mostra que a área superficial específica é discretamente alterada com o incremento do fluxo de gás oxidante. Se observa que não há uma relação totalmente direta no aumento da área superficial com o incremento no fluxo de gás oxidante. Contudo, se constata que há uma condição preferencial para se obter um pó com maior área superficial específica que ocorre quando se utiliza um fluxo de 10 LPM.

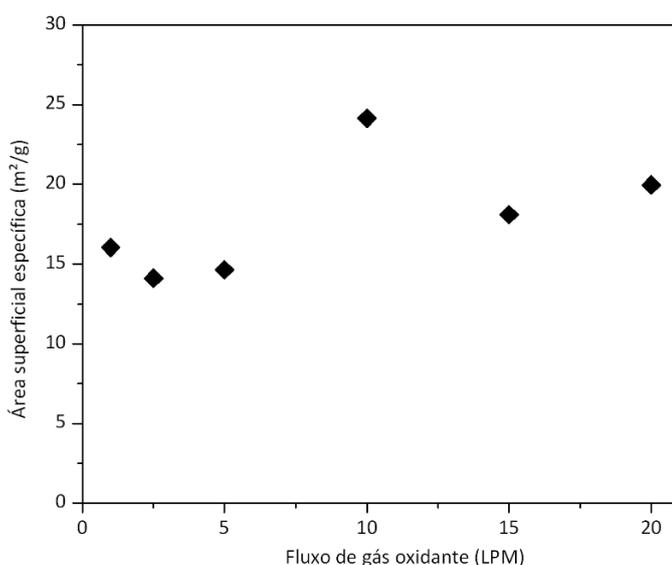


Figura 6.17 Variação da área superficial específica em função do fluxo de gás oxidante.

Todas as amostras obtidas variando-se a admissão do gás oxidante apresentaram tamanhos de cristalitos compreendidos na escala nanométrica, conforme apresenta a Figura 6.18. Nenhuma relação direta dessa característica foi constatada em função da variação do gás oxidante.

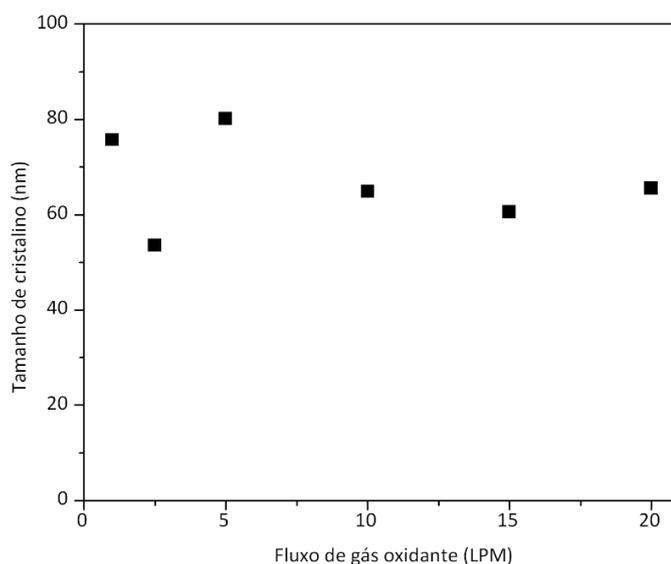


Figura 6.18 Variação do tamanho de cristalito em função do fluxo de gás oxidante.

Os valores medidos para o BG_{onset} e o $BG_{óptico}$ nas amostras sintetizadas com variação do fluxo de gás oxidante são apresentadas na Figura 6.19 em que se nota que o aumento na quantidade de oxigênio presente durante o processo de evaporação térmica não contribui para gerar variações nos valores de *band gap* mensurados.

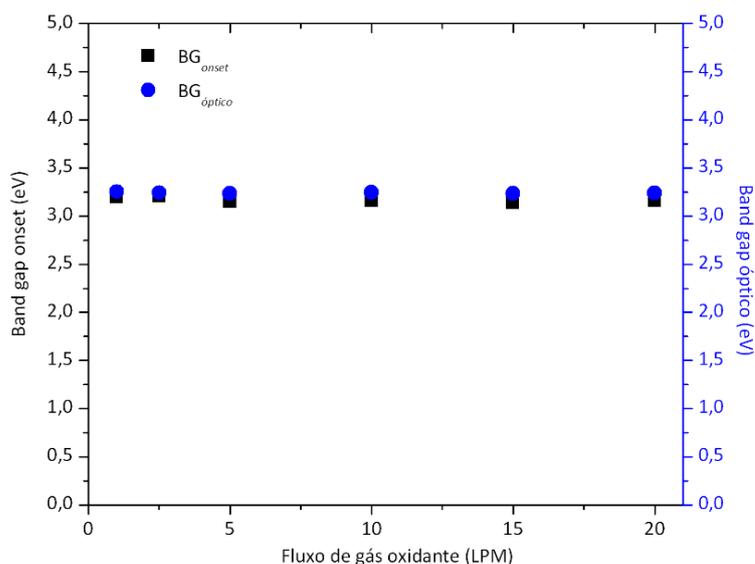


Figura 6.19 Valores de *band gap* medidos em função do fluxo de gás oxidante.

Já na Figura 6.20 em que é apresentada uma correlação entre os valores de área superficial específica e a relação existente entre a emissão de PL no UV e no Vis ($A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$). Comparativamente valores baixos calculados para $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ indicam uma maior presença de defeitos nativos na estrutura cristalina dos pós de ZnO e valores maiores indicam uma menor concentração de defeitos nativos. Assim, fica evidente que existe uma condição preferencial para a geração de um maior número de defeitos (pelos menores valores observados na relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$) e que nessa condição também se verifica uma maior área superficial.

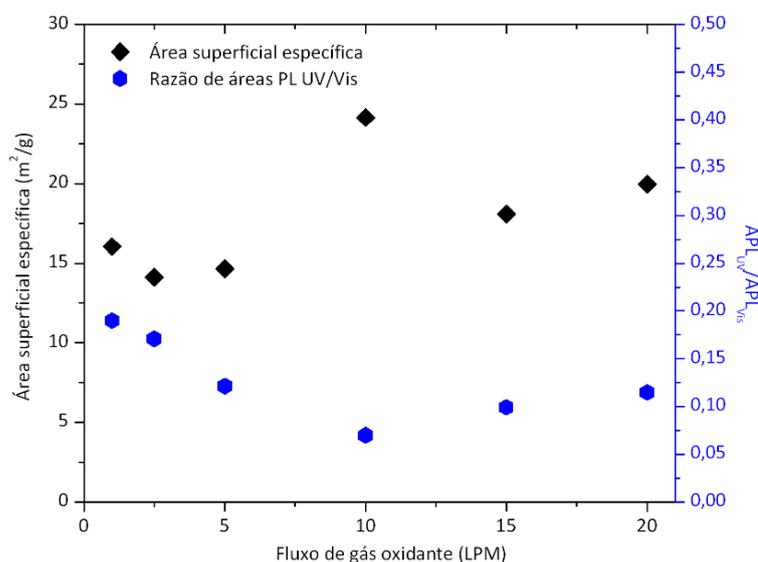


Figura 6.20 Variação da área superficial e da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função do fluxo de gás oxidante.

6.2 Influência do gás inerte

A influência do gás inerte no equipamento de evaporação térmica foi avaliada mantendo os demais parâmetros constantes, conforme mostra a Tabela 6.5, com as condições operacionais e a nomenclatura adotada para cada amostra produzida. Foram mantidos constantes a temperatura do meio reacional, nas duas zonas de controle, bem como o fluxo do gás oxidante admitido no sistema durante as sínteses.

Tabela 6.5 Relação dos parâmetros utilizados no estudo da influência do gás inerte e a nomenclatura adotada para as amostras

Fluxo de gás oxidante (LPM)	Fluxo de gás inerte (LPM)	Temperatura da 1ª zona de aquecimento (°C)	Temperatura da 2ª zona de aquecimento (°C)	Nomenclatura da amostra
10	1	900	700	Ar1-Ox10
	2,5			Ar2,5-Ox10
	5			Ar5-Ox10
	10			Ar10-Ox10
	15			Ar15-Ox10

Na Figura 6.21, são apresentados os difratogramas de raios X das amostras sintetizadas com variação do gás inerte, pelos quais foi possível constatar que a variação do gás inerte não acarreta na presença de fases cristalinas vinculadas à presença de zinco metálico remanescente nas sínteses propostas.

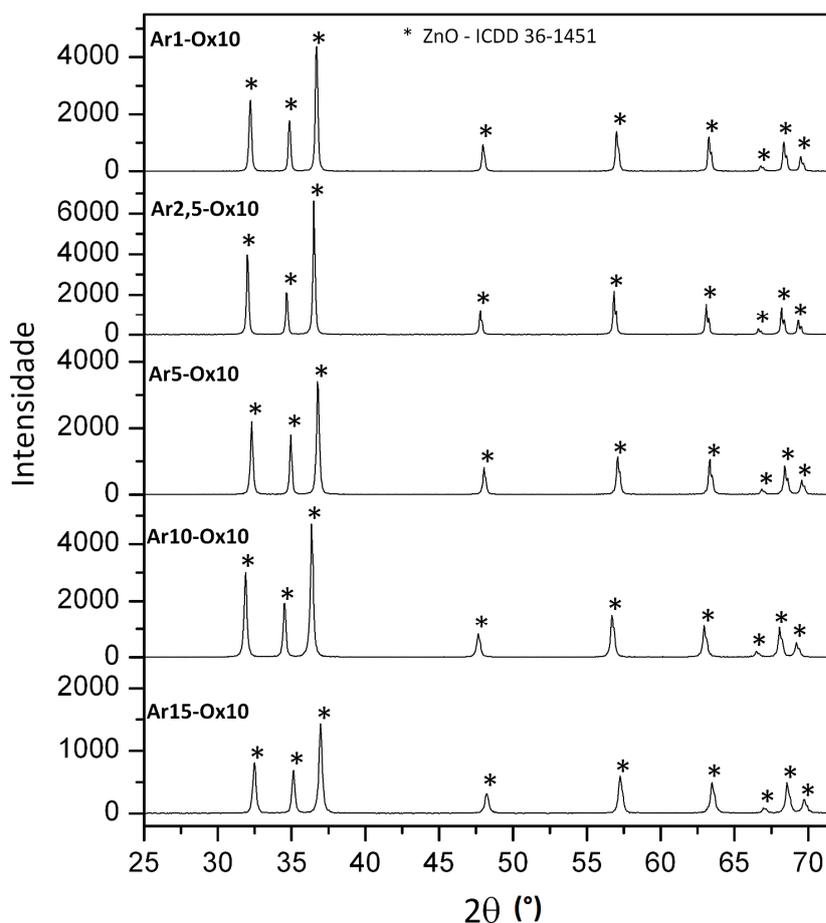


Figura 6.21 Difratogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás inerte.

De fato, em análise mais detalhada de imagens por MEV, não foram encontradas estruturas esféricas nas amostras observadas, como é característica

indicativa da presença de zinco metálico remanescente. E, de acordo com as imagens de MEV da Figura 6.22 e 6.23, verifica-se a tendência do ZnO cristalizar de forma acicular nanoestruturada.

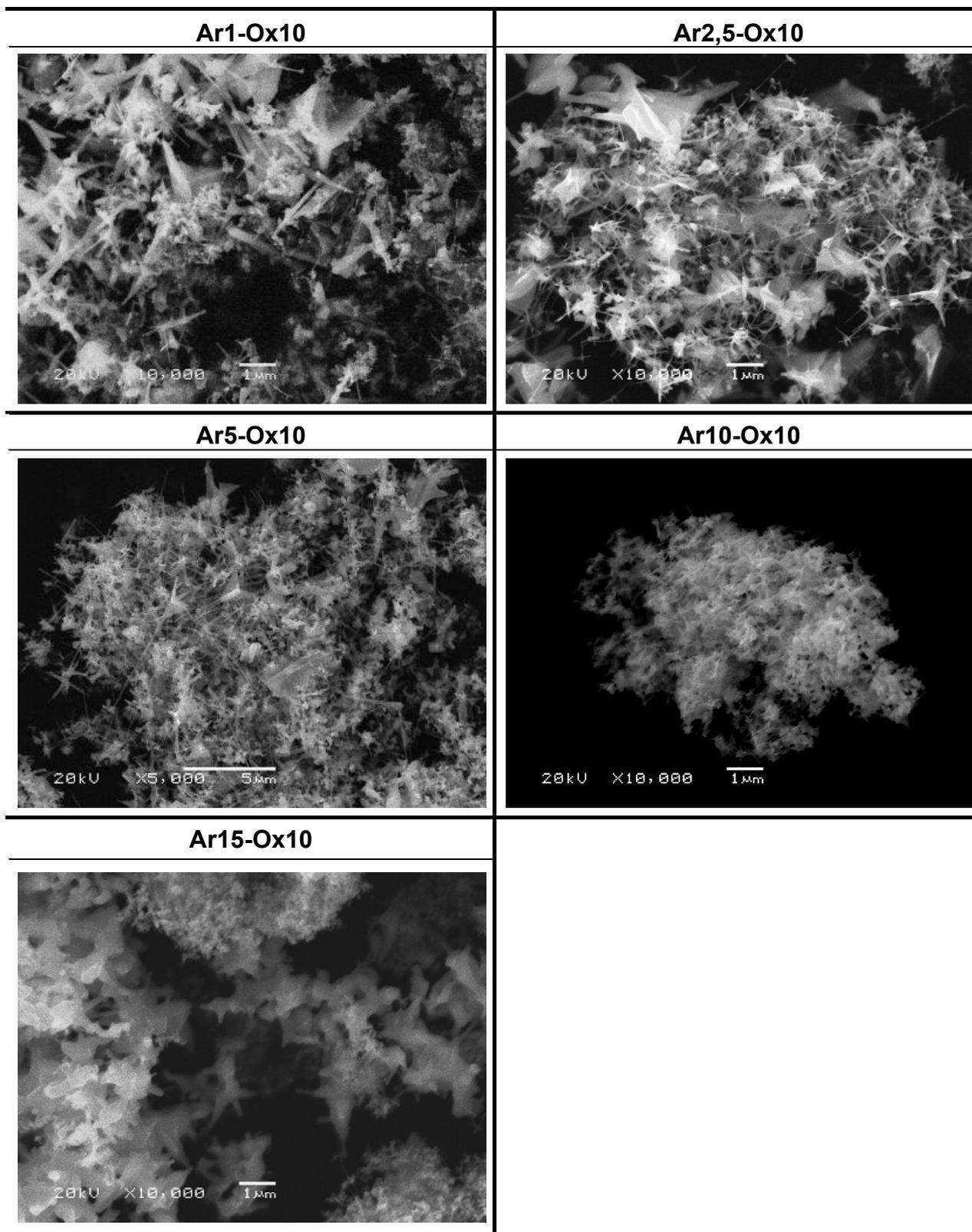


Figura 6.22 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás inerte (menores magnificações).

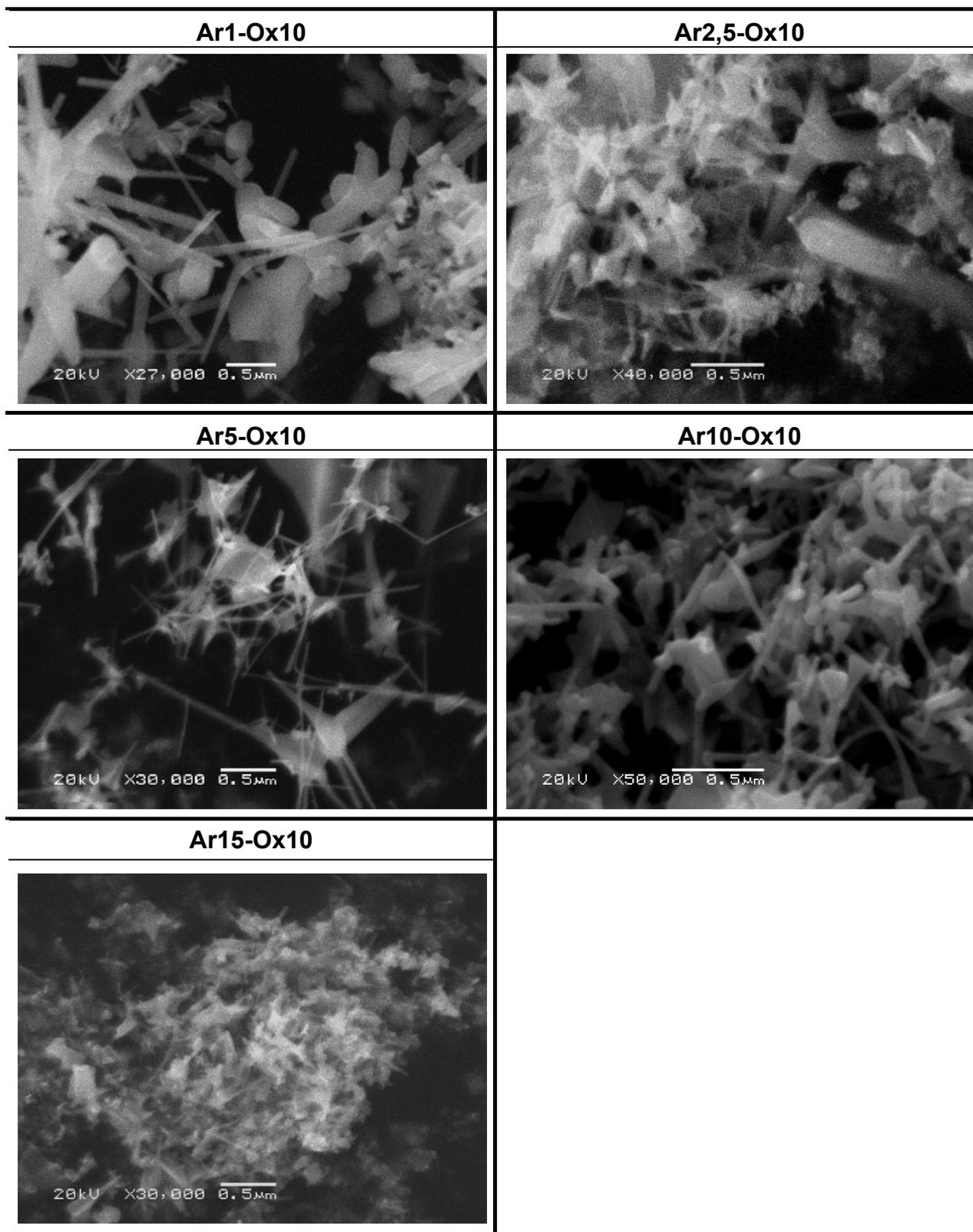


Figura 6.23 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás inerte (maiores magnificações).

A Tabela 6.6 apresenta os resultados coletados do estudo microestrutural e fotofísico realizados nas amostras produzidas com variação do gás inerte. Verifica-se que a massa de ZnO obtida e o tempo de síntese não sofreram consideráveis variações, indicando que o rendimento destas sínteses não sofre influência com o incremento do gás inerte admitido neste processo de evaporação térmica.

Adicionalmente, se nota que o tamanho de cristalito sofre uma discreta tendência a diminuir em função do aumento no fluxo do gás inerte. Esse fato pode ser atribuído a um regime mais turbulento sendo criado à medida que ocorre um aumento na vazão de um dos fluxos que operam em direção contrária. Contudo, acredita-se que como existe uma única saída para os gases injetados no reator, ocorre um aumento na velocidade na saída dos gases e, conseqüentemente, nas partículas criadas durante a oxidação. Isto que leva a um resfriamento mais brusco e, por conseguinte, a uma interrupção no crescimento do cristalito. Não foi possível observar uma influência do fluxo de gás inerte durante a síntese de ZnO na área superficial específica dos pós.

Tabela 6.6 Resultados obtidos a partir da caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas das amostras de ZnO sintetizadas, em função do fluxo de gás inerte.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Band gap _{onset} (eV)	Band gap _{óptico} (eV)	$A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$	Massa de ZnO obtida (g)	Tempo de síntese (min)
Ar1-Ox10	80,3	9,47	3,184	3,229	0,607	11,958	15,83
Ar2,5-Ox10	81,4	8,18	3,176	3,224	0,165	11,672	14,88
Ar5-Ox10	86,5	13,38	3,161	3,237	0,191	12,004	15,85
Ar10-Ox10	64,8	24,15	3,153	3,246	0,070	11,623	13,67
Ar15-Ox10	60,9	16,17	3,138	3,237	0,058	11,267	14,22
Média	74,8	14,27	3,162	3,235	0,218	11,705	14,89
Desvio Padrão	±11,2	±6,37	±0,018	±0,008	±0,225	±0,297	±0,97
DPR%*	±14,9%	±44,6%	±0,57%	±0,25%	±103,2%	±2,54%	±6,51%

* DPR% = (Desvio padrão / Média) x 100.

Os espectros de absorvância e de reflectância difusa ilustrados na Figura 6.24 mostram que o comportamento óptico dos pós é mantido com uma intensa absorção da radiação a partir dos 390 nm, abrangendo todo o espectro do UV analisado. Os valores de *band gap*, tanto o BG_{onset} quanto o $BG_{\text{óptico}}$ apresentados na Tabela 6.6 não mostraram significativas variações, conforme revelam os baixos valores do *DPR%*.

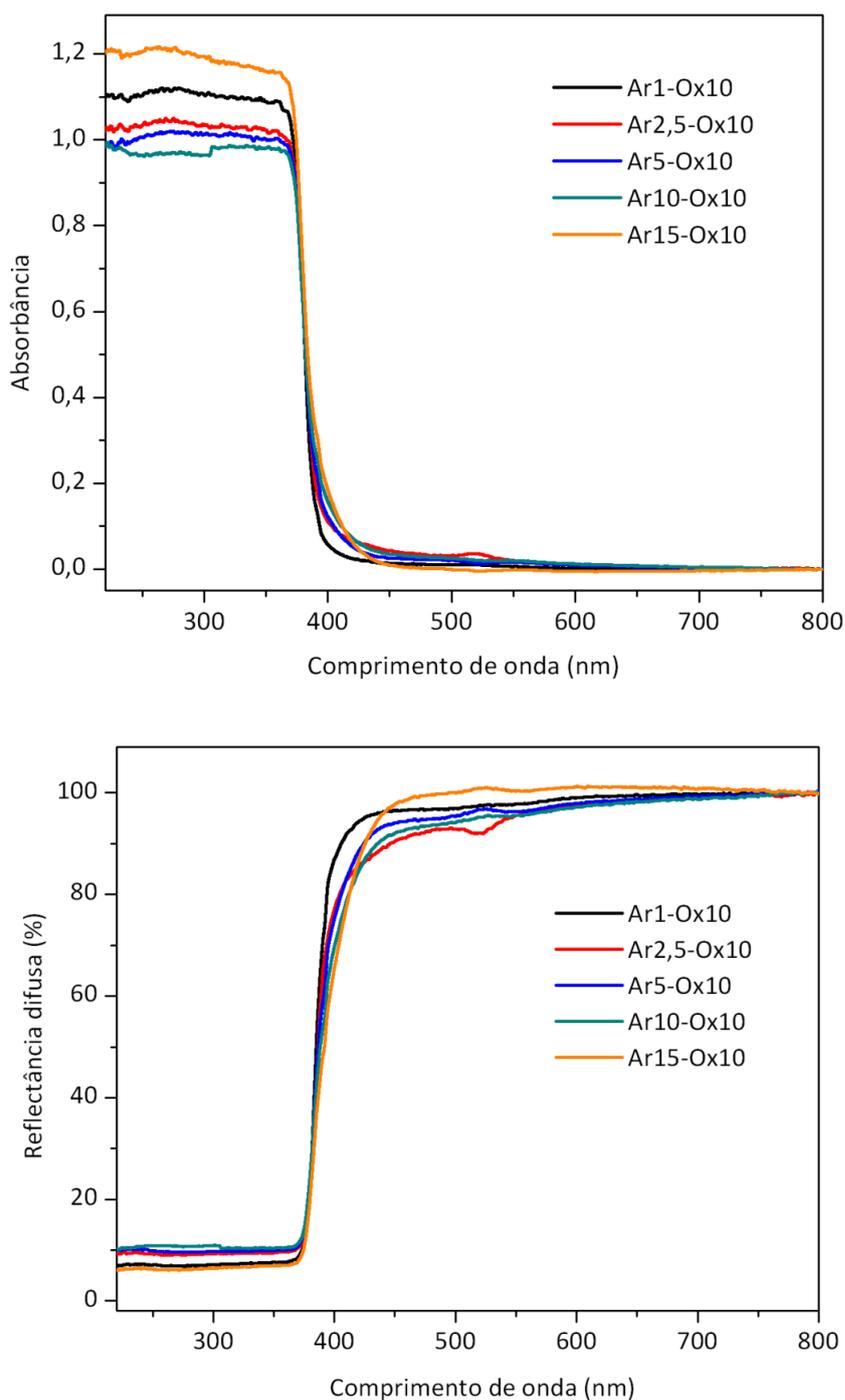


Figura 6.24 Espectros de absorvância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas, em função do fluxo de gás inerte.

Já pela interpretação dos espectros de fotoluminescência apresentados na Figura 6.25, somada aos valores da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ apresentados na Tabela 6.6, fica evidenciada uma intensificação na emissão de luminescência na região espectral do visível à medida que ocorre um aumento no fluxo do gás inerte injetado no meio reacional. O valor do *DPR* de 103,2% desta relação sugere que há uma grande variação influenciada pela quantidade de gás inerte injetada. Esse fato é atribuído à grande perturbação criada no interior do reator quando ocorre o encontro de duas frentes de fluxo em sentidos opostos. À medida que uma das frentes de fluxo aumenta, eleva-se a velocidade com que a mistura de gases e óxido formado saem do reator. Como consequência disso, ocorre uma rápida passagem para uma zona de baixas temperaturas localizadas na saída livre do reator e, por conseguinte, na coifa do aspirador de pós.

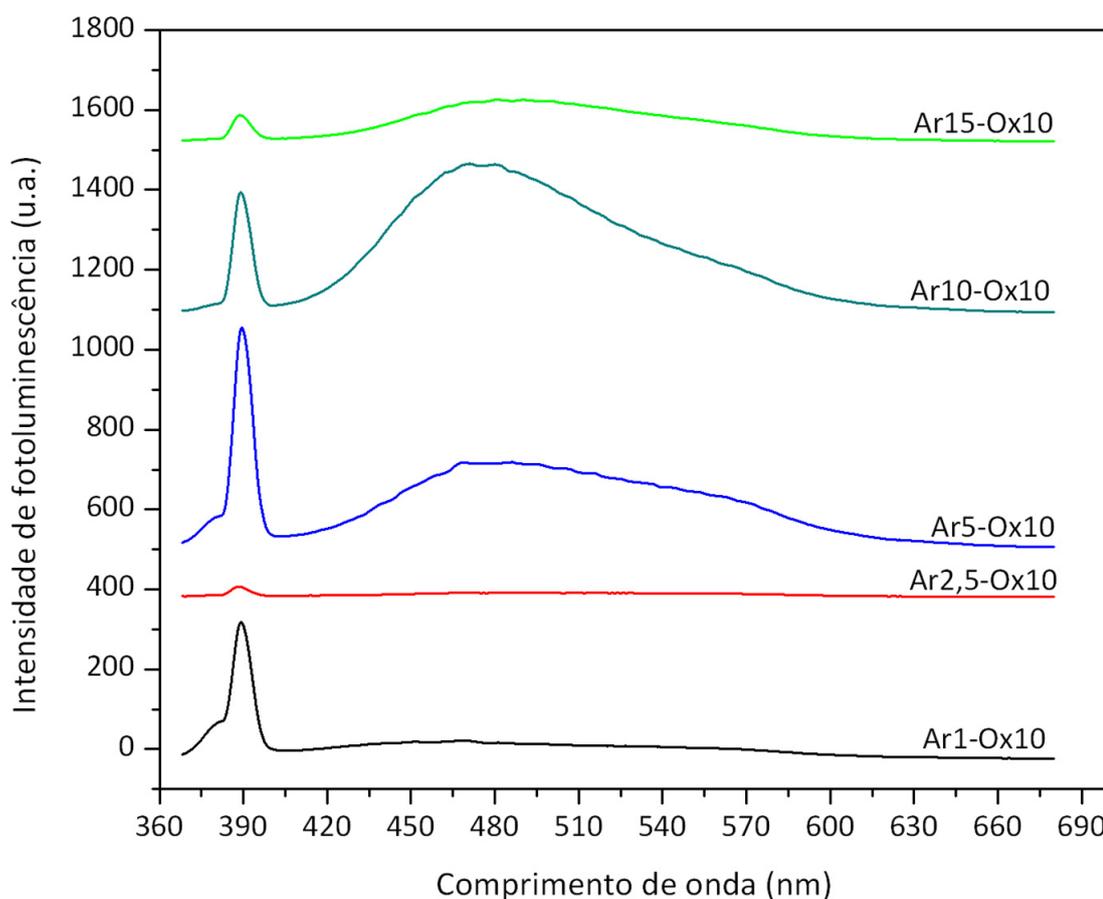


Figura 6.25 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas em função do fluxo de gás inerte.

Assim, acredita-se que a drástica redução de temperatura durante o processo de crescimento dos cristais de ZnO leva ao congelamento da estrutura cristalina com uma maior densidade de defeitos nativos. E esse fato pode estar relacionado com a redução no fornecimento de energia (no caso, energia térmica) para consolidar plenamente um arranjo cristalino mais perfeito levando à criação de defeitos os quais são observados pela emissão de fotoluminescência na região visível. Atribui-se tal redução da temperatura das partículas primárias de ZnO geradas no interior do reator, a uma maior velocidade que estas adquirem enquanto ocorre um incremento do gás inerte injetado no meio reacional. Isto leva a sua saída mais rápida em direção ao coletor de pós, onde as temperaturas são mais baixas.

6.2.1 Propriedades e processamento em função da variação do gás inerte

Analisando a relação de massa de ZnO obtida e o tempo das sínteses em que houve uma variação no fluxo do gás inerte, verifica-se que não há perda ou ganho no rendimento ou eficiência da obtenção de ZnO nas condições propostas, conforme ilustram os pontos quase que constantes apresentados na Figura 6.26.

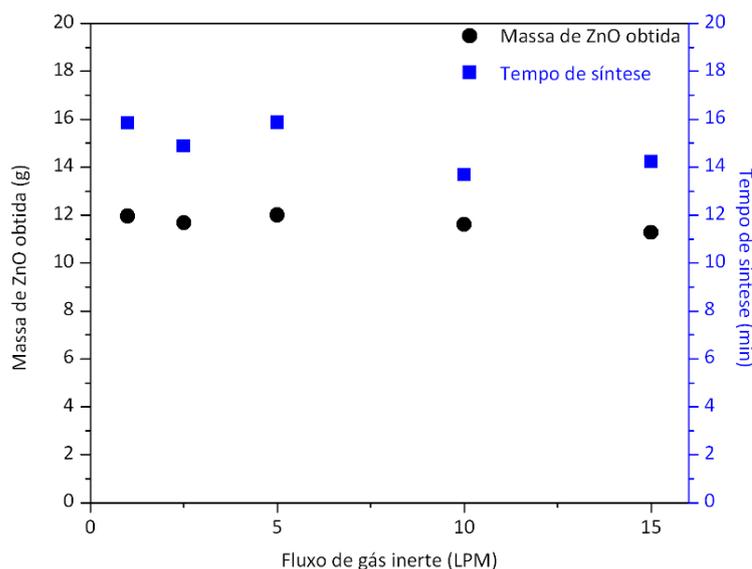


Figura 6.26 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da variação do fluxo do gás inerte.

Por outro lado, os valores da área superficial específica dos pós avaliados nestas condições e ilustrados na Figura 6.27, mostram uma sensível variação indicando que há uma tendência em aumentar a área superficial específica com o

aumento do fluxo do gás inerte. Contudo, assim como foi percebido nas medidas dos pós obtidos com a variação do gás oxidante (Figura 6.17), se verifica que a condição Ar10-Ox10 é a que apresenta o maior valor de área superficial específica indicando ser esta uma condição favorável para obtenção de pós com essa característica

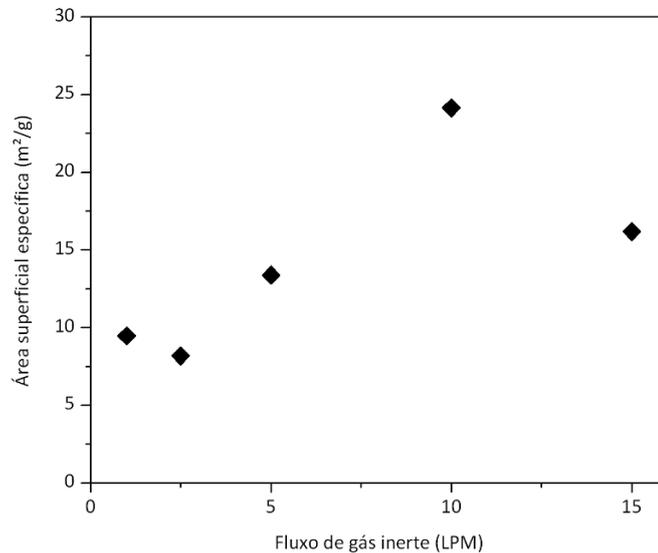


Figura 6.27 Variação da área superficial específica em função do fluxo de gás inerte.

Para os valores de tamanho de cristalito mostrados na Figura 6.28, não foram observadas grandes variações, embora se pode dizer que há uma propensão a diminuir o tamanho de cristalito à medida que o fluxo do gás inerte injetado no reator é incrementado.

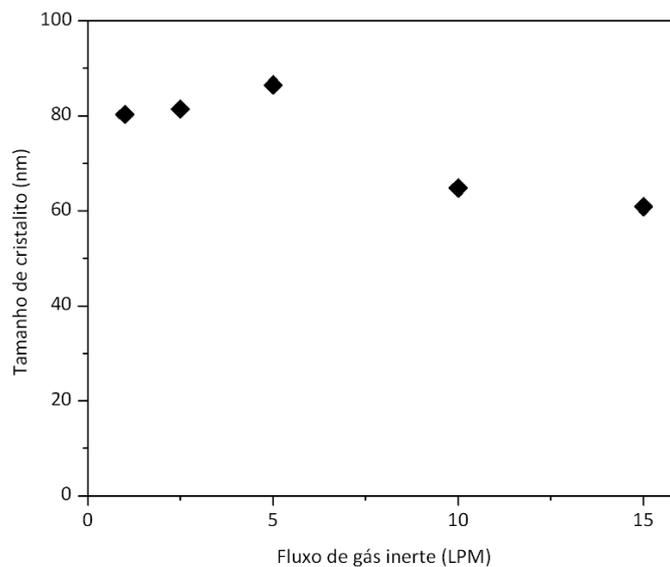


Figura 6.28 Variação do tamanho de cristalito em função do fluxo de gás inerte.

Assim como fora demonstrado que os valores medidos para o BG_{onset} e o $BG_{\text{óptico}}$ nas amostras sintetizadas com variação do fluxo de gás oxidante (Figura 6.19) não apresentam variações significativas, é verificado que o mesmo ocorre quando há uma variação do gás inerte no meio reacional (Figura 6.29).

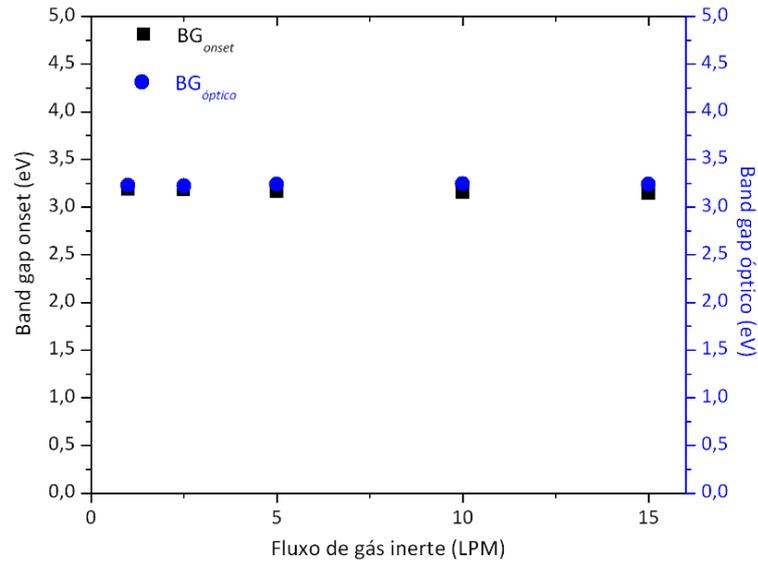


Figura 6.29 Valores de *band gap* medidos em função do fluxo de gás inerte.

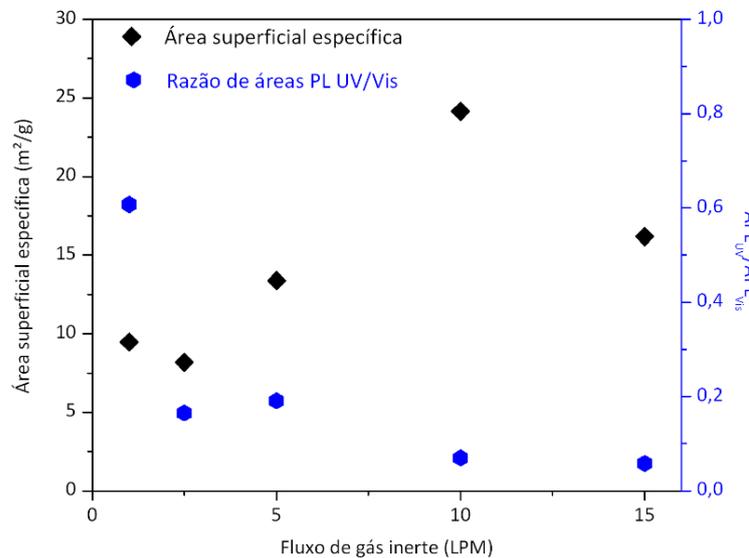


Figura 6.30 Variação da área superficial e da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função do fluxo de gás inerte.

A partir da análise das relações apresentadas na Figura 6.30 nota-se que o aumento de fluxo do gás inerte favorece a geração de nanoestruturas de ZnO com

mais defeitos nativos na sua estrutura cristalina, sendo que há uma inclinação à formação de mais defeitos nos pós que apresentam maiores valores de área superficial

6.3 Influência da temperatura

Para a avaliação da influência da temperatura que o meio reacional sobre as propriedades morfológicas e fotofísicas dos pós fabricados, foram propostas as condições experimentais apresentadas na Tabela 6.7. Nessa série de experimentos também foi utilizado o arranjo A apresentado na Figura 5.9 e discutido anteriormente.

Tabela 6.7 Relação dos parâmetros utilizados no estudo da influência da temperatura do meio reacional.

Fluxo de gás oxidante (LPM)	Fluxo de gás inerte (LPM)	Temperatura da 1ª zona de aquecimento (°C)	Temperatura da 2ª zona de aquecimento (°C)
10	10	750	700
		800	
		850	
		900	
		950	
		1000	

Na Figura 6.31 são visualizadas as curvas de temperatura medidas entre o cadinho e a saída do tubo reator onde ocorrem as sínteses. As medidas foram realizadas com um termopar de ponteira, com os fluxos de gases inerte e oxidante operando a 10 LPM para ambos. Nota-se um aumento significativo na temperatura sobre o cadinho onde se processa a evaporação térmica propriamente dita, localizada na 1ª zona de aquecimento do forno.

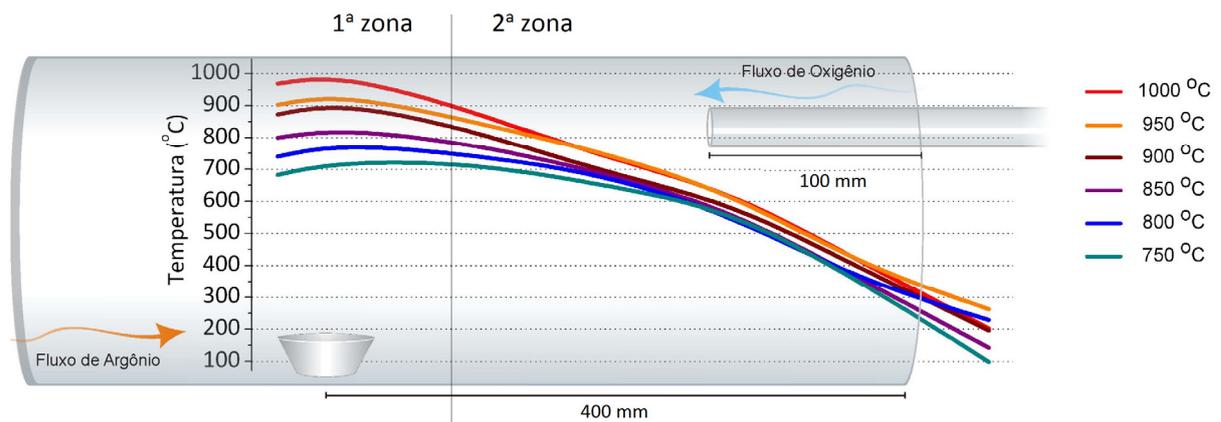


Figura 6.31 Esquemática do perfil de temperaturas medidas no meio reacional para investigar a influência da temperatura nas características dos pós de ZnO sintetizados.

Já na região que abrange a 2ª zona de aquecimento, o comportamento das curvas de temperatura segue a mesma tendência entre si, porém as temperaturas na 1ª zona de aquecimento acabam por influenciar discretamente nas temperaturas medidas na 2ª zona de aquecimento. Pode-se verificar uma variação de até 100°C na saída do reator se comparadas às curvas de maior e menor temperatura avaliadas.

Na Figura 6.32, são apresentados os difratogramas de raios X dos pós sintetizados em diferentes temperaturas. Em todos os casos, verifica-se a existência exclusiva da fase hexagonal wurtzita do ZnO.

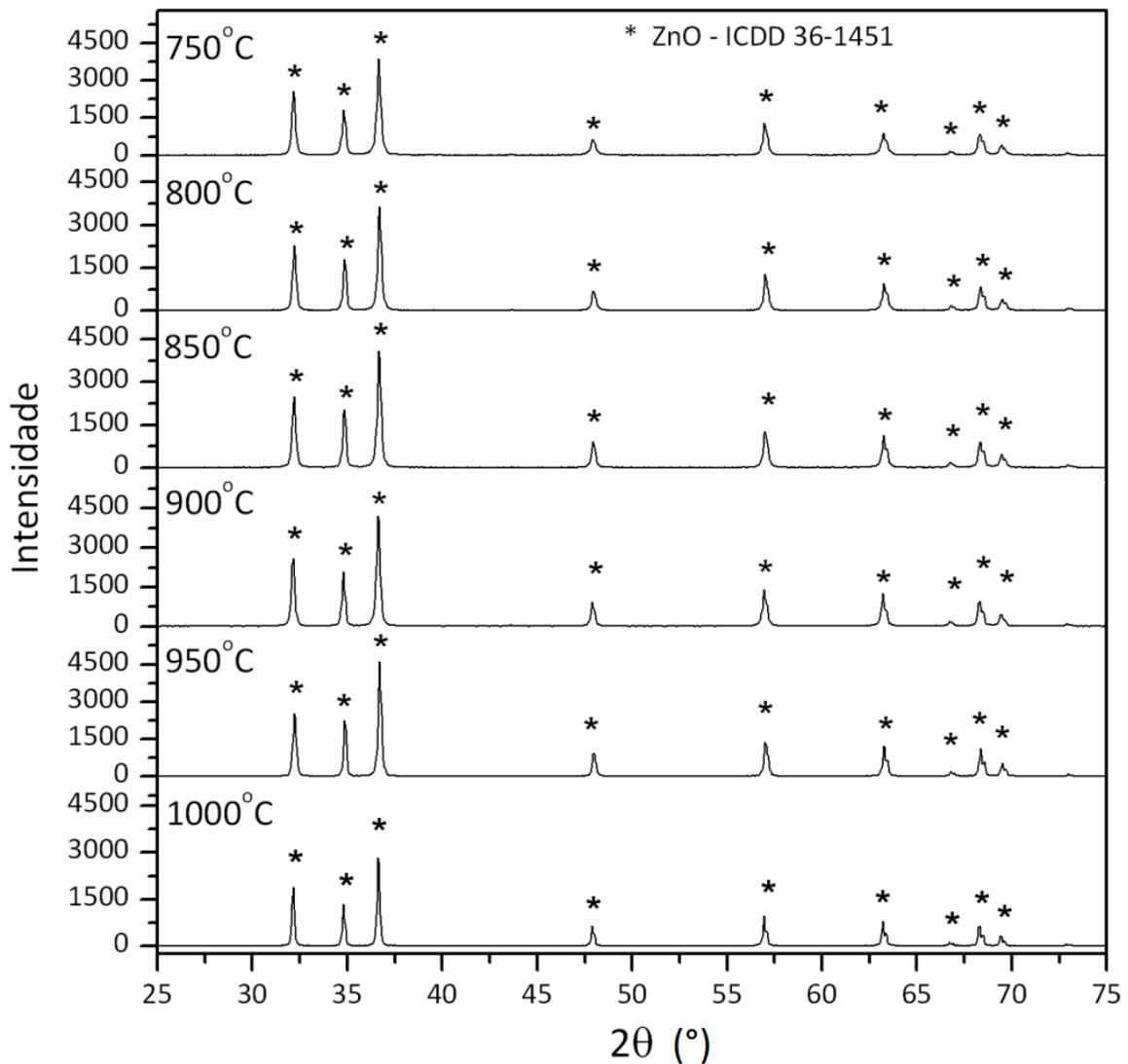


Figura 6.32 Difratogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas, em função da temperatura no meio reacional.

As imagens por MEV dos pós de ZnO sintetizados, apresentadas na Figura 6.33 e 6.34, permitem perceber que nas temperaturas de síntese de 750°C e de 800°C as partículas produzidas não apresentam muitas características aciculares embora apresentem uma estrutura refinada. À medida que ocorre uma elevação na temperatura a partir de 850°C, já é verificada a existência de nanoestruturas aciculares, como é o esperado que ocorra no processo de evaporação térmica.

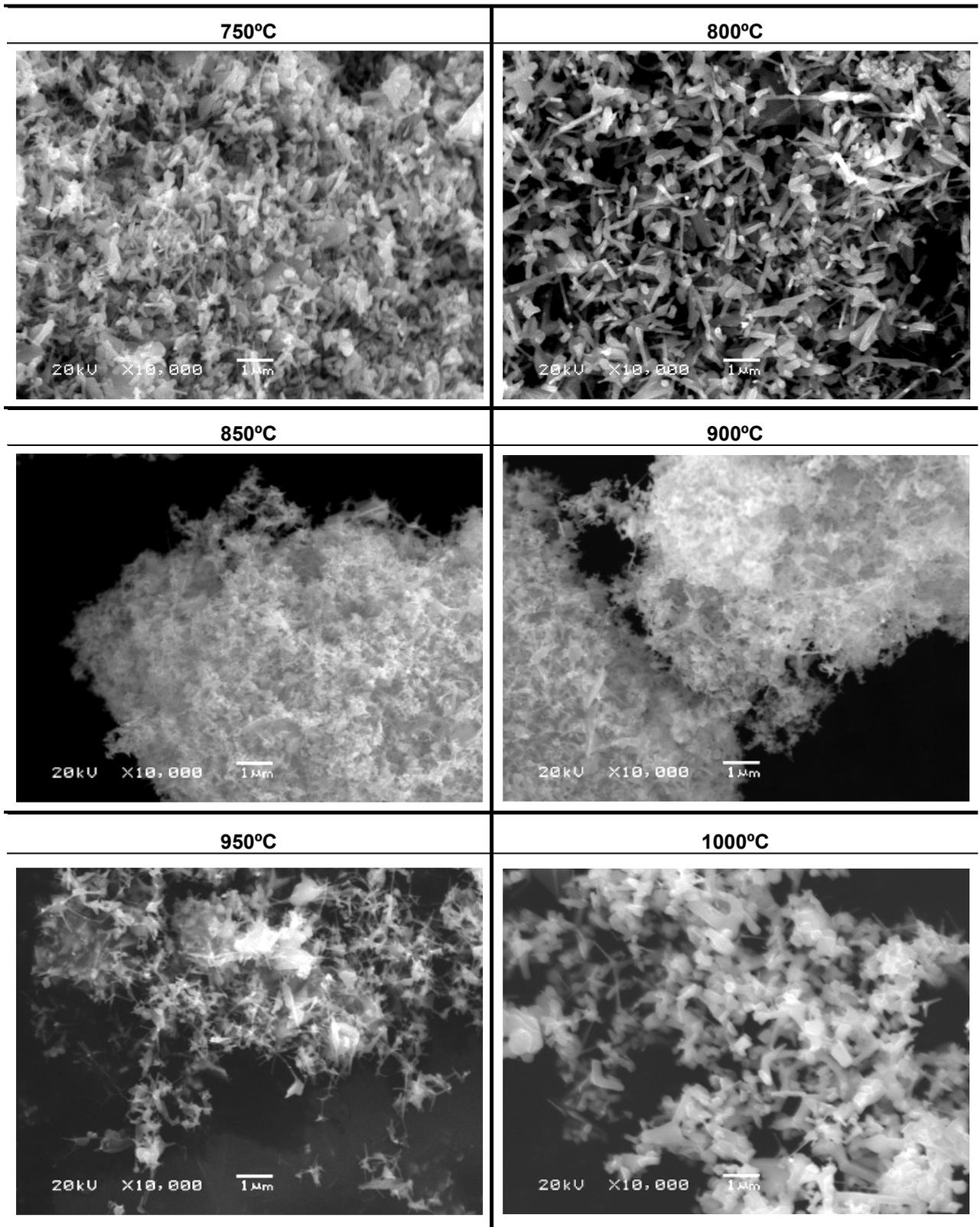


Figura 6.33 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função da temperatura no meio reacional (menores magnificações).

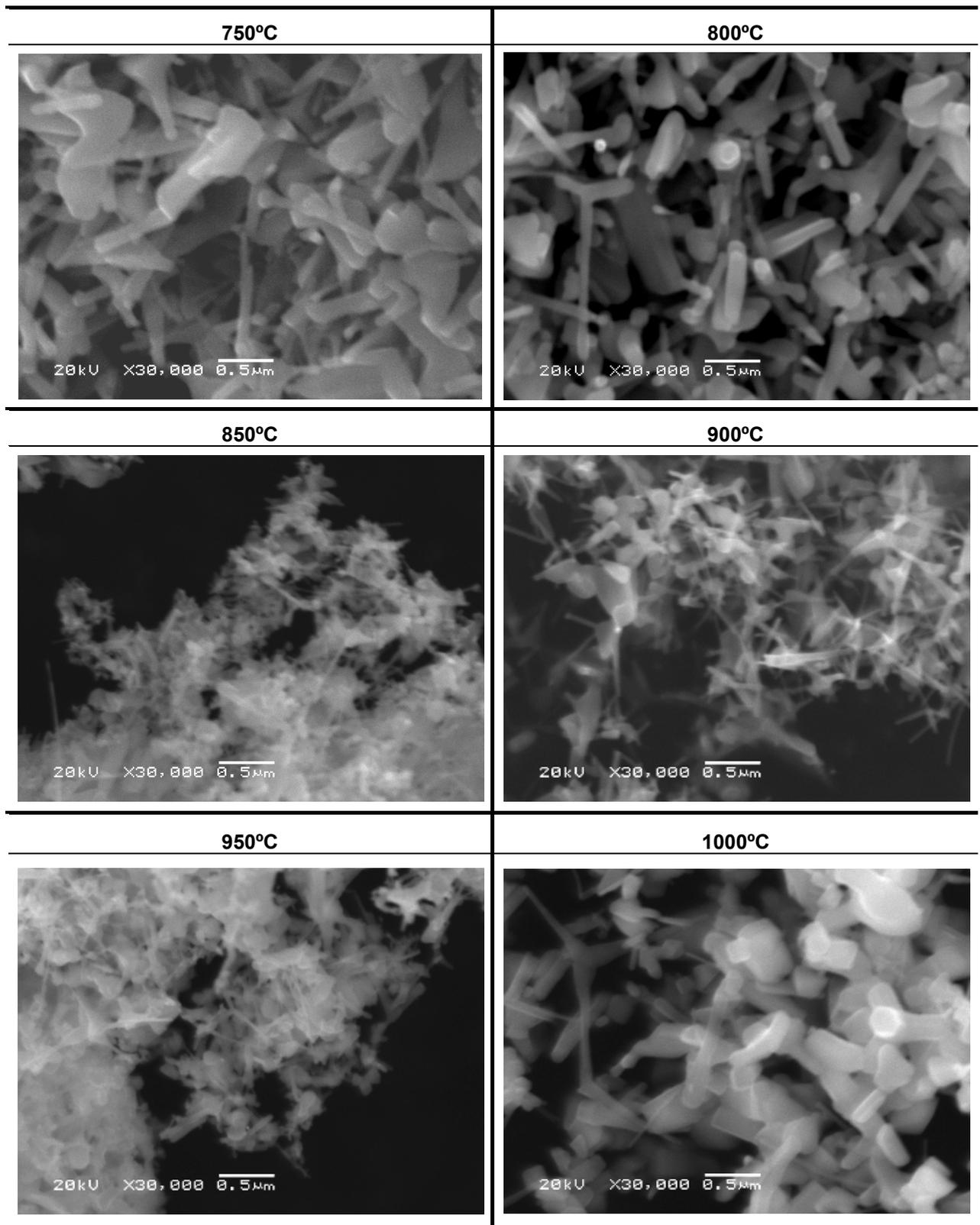


Figura 6.34 Imagens obtidas por MEV das amostras de ZnO sintetizadas, em função da temperatura no meio reacional (maiores magnificações).

Do mesmo modo, as imagens de MEV com maiores magnificações da Figura 6.34 permitem verificar que a síntese conduzida a 1000°C também gerou

nanoestruturas aciculares, porém com um aspecto mais grosseiro, se comparadas com o aspecto dos pós sintetizados a 850°C, 900°C e 950°C. Esse atributo é vinculado ao fato de uma maior temperatura favorecer o crescimento dos cristais de ZnO por existir uma maior taxa de evaporação de zinco, o que pode levar a agregação de um maior número de partículas primárias de ZnO entre si.

De fato, pela interpretação dos valores de área superficial específica, tamanho de cristalito e tempo de síntese apresentados na Tabela 6.8, pode-se perceber que o aumento na temperatura no meio reacional mostra uma tendência em aumentar o tamanho de cristalito e diminuir os valores de área superficial específica e o tempo de síntese. Ainda, é possível notar que o tempo das sínteses a 750°C e 800°C é consideravelmente superior às demais, em virtude da lenta evaporação do precursor de Zn. A 750°C, percebeu-se a presença de zinco metálico residual no cadinho, levando a uma menor quantidade de ZnO coletada.

Tabela 6.8 Informações extraídas da caracterização microestrutural e fotofísica das amostras de ZnO obtidas com variação da temperatura do meio reacional.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Band gap _{onset} (eV)	Band gap _{óptico} (eV)	$A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$	Massa de ZnO obtida (g)	Tempo de síntese (min)
750 °C	50,2	14,27	3,122	3,238	0,057	8,277	37
800 °C	70	15,92	3,130	3,238	0,079	10,846	31,33
850 °C	61,4	14,00	3,153	3,238	0,085	10,899	22,58
900 °C	64,8	24,15	3,153	3,246	0,070	11,623	13,67
950 °C	76,3	11,36	3,184	3,237	0,215	11,172	10,05
1000 °C	92,1	7,00	3,179	3,22	0,169	11,578	8,09
Média	69,1	14,45	3,154	3,236	0,113	10,733	20,45
Desvio Padrão	±14,3	±5,68	±0,025	±0,009	±0,064	±1,247	±11,86
DPR%*	±20.7%	±39.3%	±0,79%	±0,28%	±56.6%	±11,6%	±58%

DPR% = (Desvio padrão / Média) x 100 .

Em termos das propriedades fotofísicas avaliadas, os valores do $BG_{\text{óptico}}$ não mudaram significativamente como pode ser percebido pelos baixos valores do DPR% calculados e apresentados na mesma Tabela 6.8. Nos valores calculados

para o BG_{onset} das amostras, pode-se ver que as sínteses conduzidas a 750°C e 800°C apresentam valores discretamente diferenciados dos demais, o que é comprovado pelo comportamento levemente distinto dos espectros de absorbância mostrados na Figura 6.35. Entretanto, a faixa de máxima absorbância das amostras sintetizadas permanece compreendendo todo o espectro UV analisado.

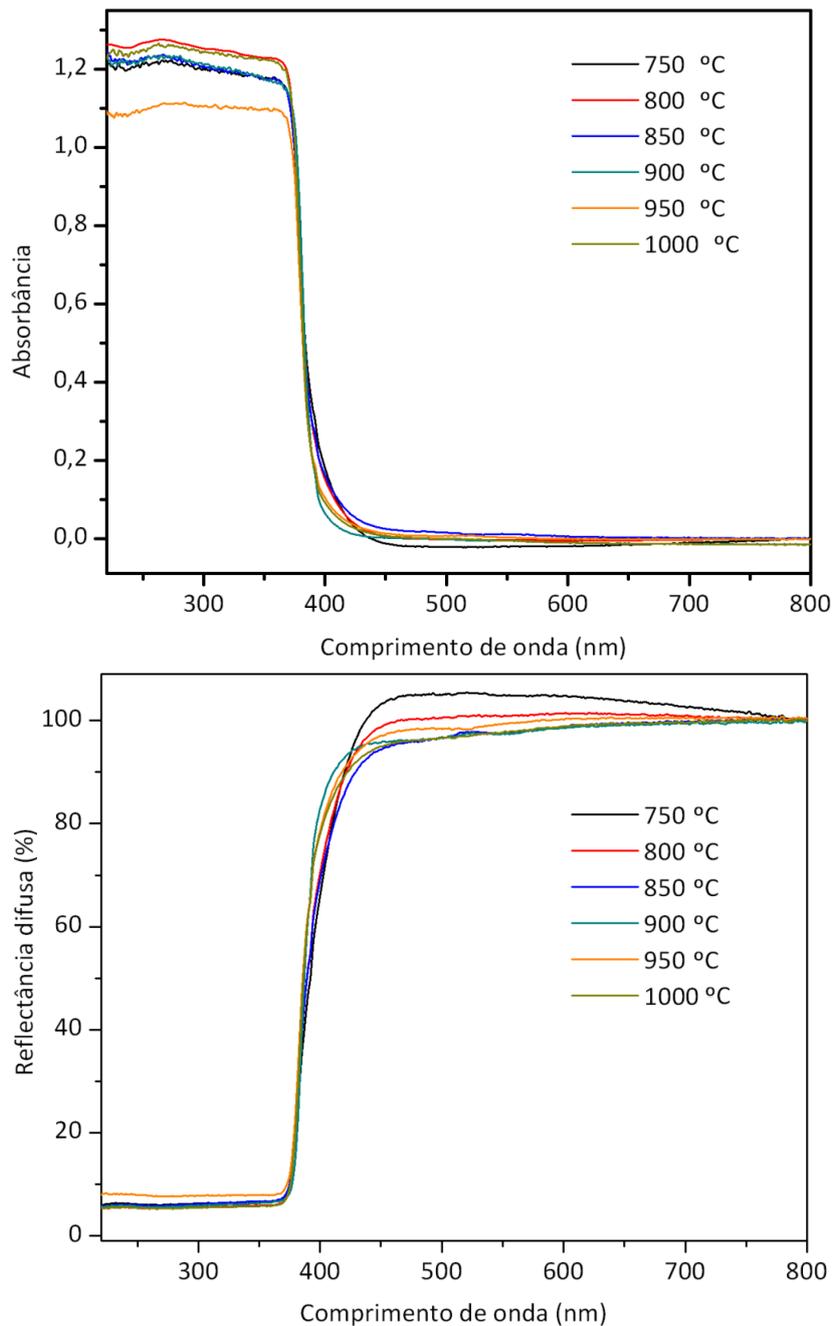


Figura 6.35 Espectros de absorbância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas, em função da temperatura do meio reacional.

Contudo, o resultado que revelou maior significância nesta série de comparativos realizados em função da temperatura do meio reacional aparece nos espectros de PL da Figura 6.36 e na relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ apresentada na Tabela 6.8. O tratamento destes dados fotofísicos sugerem como a temperatura do meio reacional influencia no arranjo cristalino nos pós de ZnO. Para temperaturas do meio reacional acima de 900°C , estão estabelecidas condições para reduzir a emissão de luminescência na região espectral do visível. Confirmando o fato de que uma maior energia térmica presente durante a formação dos cristais de ZnO favorece um arranjo cristalino com uma menor densidade de defeitos intrínsecos.

Conforme já foi comentado, com aumento da temperatura no local onde se encontra o cadinho contendo os grânulos de Zn, acredita-se que ocorra uma elevação na taxa de evaporação. Uma consequência direta desse fenômeno é concentrar de modo mais rápido a quantidade de vapor de Zn na zona onde ocorre o processo de oxidação que, nas condições de fluxos de gases propostas, propicia uma maior organização da estrutura cristalina, reduzindo os defeitos intrínsecos do tipo intersticial.

A síntese realizada a 900°C é a que apresenta os maiores valores de área superficial e a segunda mais baixa relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$, indicando que há uma condição específica, intrínseca ao processo desenvolvido, para gerar ZnO com uma maior área superficial específica, além de uma intensificação da fotoluminescência observada na região do visível. Por essa razão, tal condição de síntese é alvo de um estudo de reprodutibilidade mostrado a seguir.

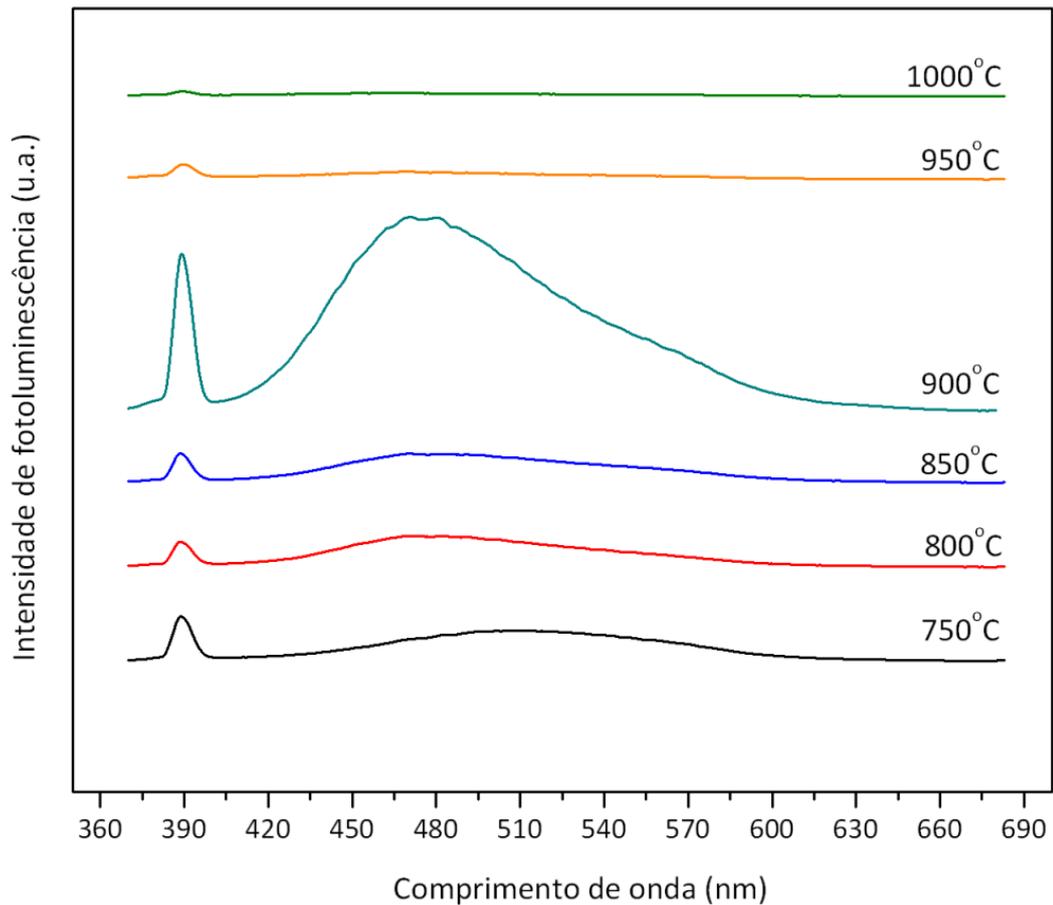


Figura 6.36 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas, em função da temperatura no meio reacional.

6.3.1 Propriedades e processamento em função da variação da temperatura do meio reacional

A temperatura no local onde ocorre a evaporação da matéria prima exerce uma sensível influência no rendimento ou eficiência do processo. Conforme é visto na Figura 6.37, quanto mais baixas as temperaturas as quais os grânulos de zinco são expostos, maior é tempo de síntese e menor é a quantidade de ZnO produzida. De fato, se percebe que em temperaturas mais amenas a evaporação do metal ocorre mais lentamente e de maneira incompleta, o que leva a formação de uma menor quantidade do produto final esperado. Verifica-se que a partir de 900°C a massa de ZnO produzida permanece constante, enquanto que o tempo de síntese diminui à medida que a temperatura de evaporação é aumentada em todas as situações avaliadas.

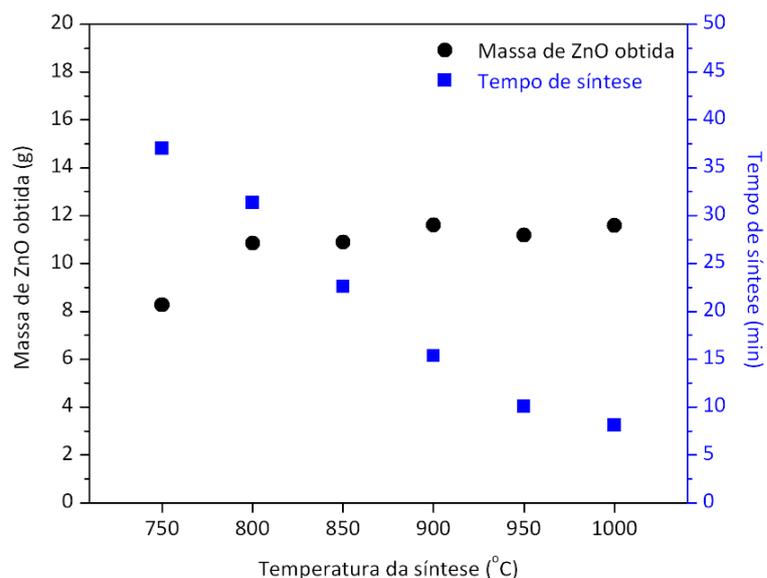


Figura 6.37 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da variação da temperatura do meio reacional.

O aumento na temperatura do meio reacional também exerce uma ação sobre as medidas de área superficial específica. Na Figura 6.38 se percebe uma tendência dos pós de ZnO obtidos em temperaturas mais altas a terem menores valores de área superficial. Sendo que, no pó obtido a 900°C, verifica-se o maior valor de área superficial específica, o que corrobora o fato de existir uma condição ótima (900°C) para obtenção de pós com uma morfologia mais refinada, não somente em termos do fluxo dos gases no reator como também em termos da temperatura neste local.

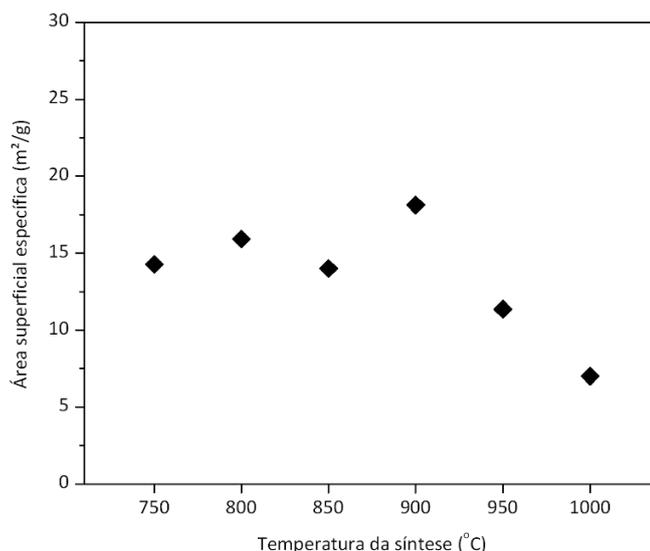


Figura 6.38 Variação da área superficial específica em função da variação da temperatura do meio reacional.

O aumento da temperatura de síntese mostra que influencia diretamente no tamanho de cristalito dos pós produzidos, como mostra a Figura 6.39 em que à medida que a temperatura do processo é elevada observa-se um aumento no tamanho dos cristalitos avaliados na direção de crescimento preferencial das estruturas aciculares.

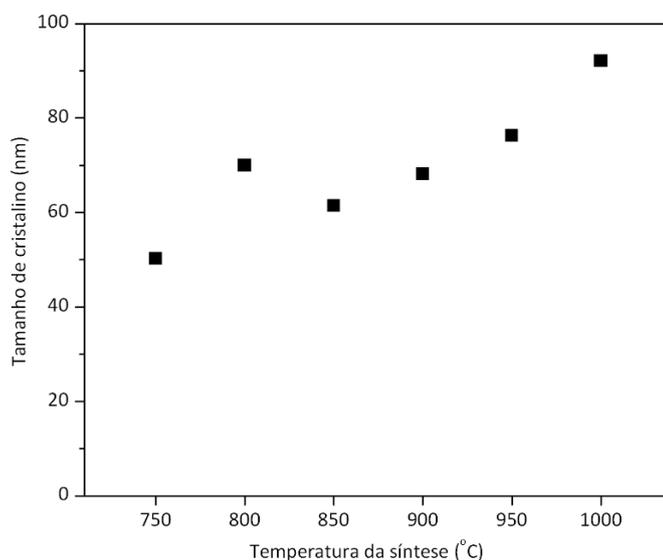


Figura 6.39 Variação do tamanho de cristalito em função da variação da temperatura do meio reacional.

As medidas de BG_{onset} e o $BG_{óptico}$ que são ilustradas na Figura 6.40 revelam que, na faixa de temperaturas estudadas, não há nenhuma variação significativa nos valores de *band gap*.

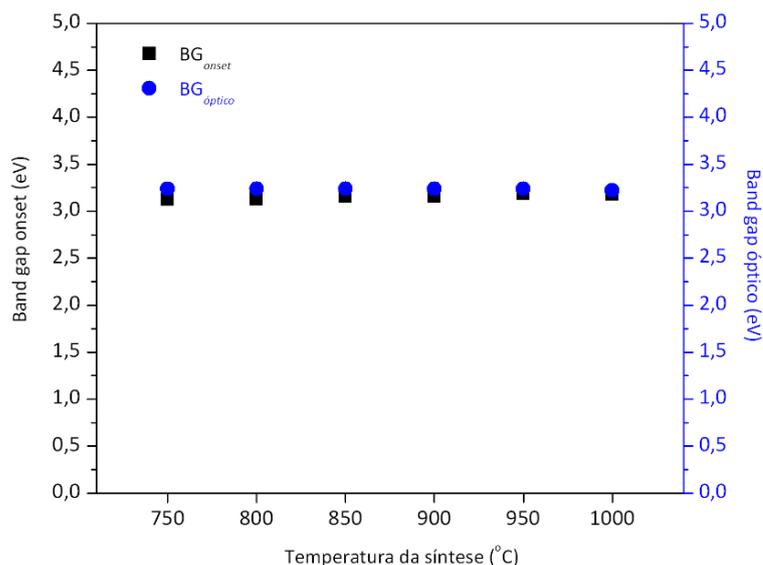


Figura 6.40 Valores de *band gap* medidos em função da variação da temperatura do meio reacional.

A quantidade de defeitos nativos gerados no processo de evaporação térmica sofre certa influência com o aumento da temperatura, conforme é visualizado na Figura 6.41. Percebe-se que em temperaturas mais altas é favorecida a diminuição dos defeitos na estrutura cristalina. Isto pode ser atribuído à presença de uma maior quantidade de energia presente no sistema para reordenar uma maior quantidade de átomos nas posições típicas e esperadas para a estrutura cristalina do ZnO.

Também se nota que no processamento a 900°C há uma menor relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$, isto é, uma maior concentração de defeitos nativos para uma maior área superficial específica, em comparação com as demais temperaturas de processamento avaliadas.

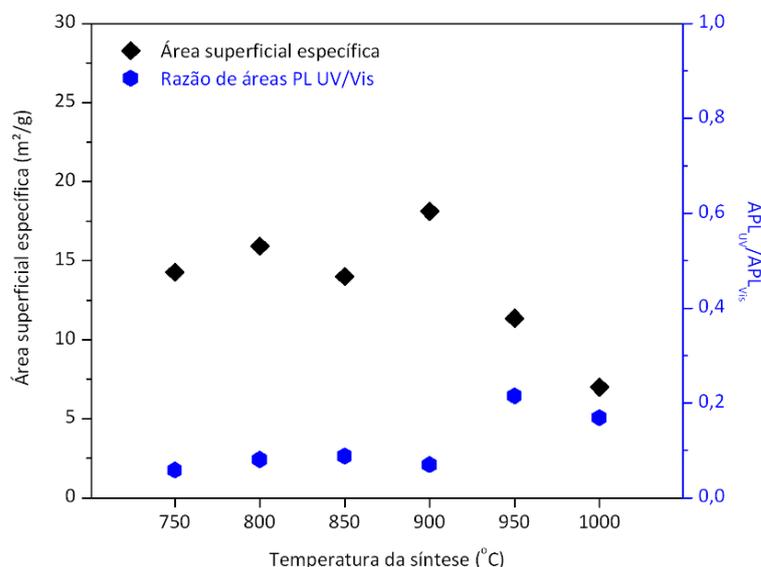


Figura 6.41 Variação da área superficial e da relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função da variação da temperatura do meio reacional.

6.4 Estudo de reprodutibilidade

Os resultados até aqui obtidos indicam que tanto o fluxo dos gases inerte, o fluxo do gás oxidante, bem como a temperatura do meio reacional geram alterações nas propriedades microestruturais e fotofísicas nos pós de ZnO sintetizados. Neste

ponto, também é importante verificar a estabilidade do processo bem como a reprodutibilidade das propriedades analisadas. A Tabela 6.9 apresenta as condições experimentais e a nomenclatura adotada para as amostras investigadas no estudo de reprodutibilidade realizado.

Tabela 6.9 Relação dos parâmetros utilizados no estudo de reprodutibilidade e a nomenclatura adota para as amostras.

Fluxo de gás oxidante (LPM)	Fluxo de gás inerte (LPM)	Temperatura da 1ª zona de aquecimento (°C)	Temperatura da 2ª zona de aquecimento (°C)	Nomenclatura da amostra
10	10	900	700	A
				B
				C
				D
				E
				F

As imagens de MEV apresentadas na Figura 6.42 indicam que as sínteses conduzidas levaram à obtenção de nanoestruturas aciculares, preferencialmente na forma de tetrápodes. Já os difratogramas da Figura 6.43 comprovam a existência exclusiva de uma estrutura cristalina de fase hexagonal wurtzita típica do ZnO em todas as sínteses realizadas.

Os dados das características microestruturais e das propriedades fotofísicas coletados para as amostras sintetizadas nas mesmas condições experimentais estão distribuídos na Tabela 6.10. Nas medidas de tamanho de cristalino avaliadas na direção de crescimento preferencial das nanoestruturas aciculares se verifica que as amostras ficaram com tamanhos de cristalitos entre 55 nm e 82 nm, com um valor médio de $68,5 \pm 10,6$ nm. As medidas de área superficial específica se mantiveram relativamente constantes assim como o tempo de síntese e a quantidade de massa de ZnO obtidas em cada um dos testes realizados. Esses resultados possibilitam afirmar que existe uma estabilidade no processo e também uma reprodutibilidade nas características microestruturais avaliadas nestas condições processuais testadas.

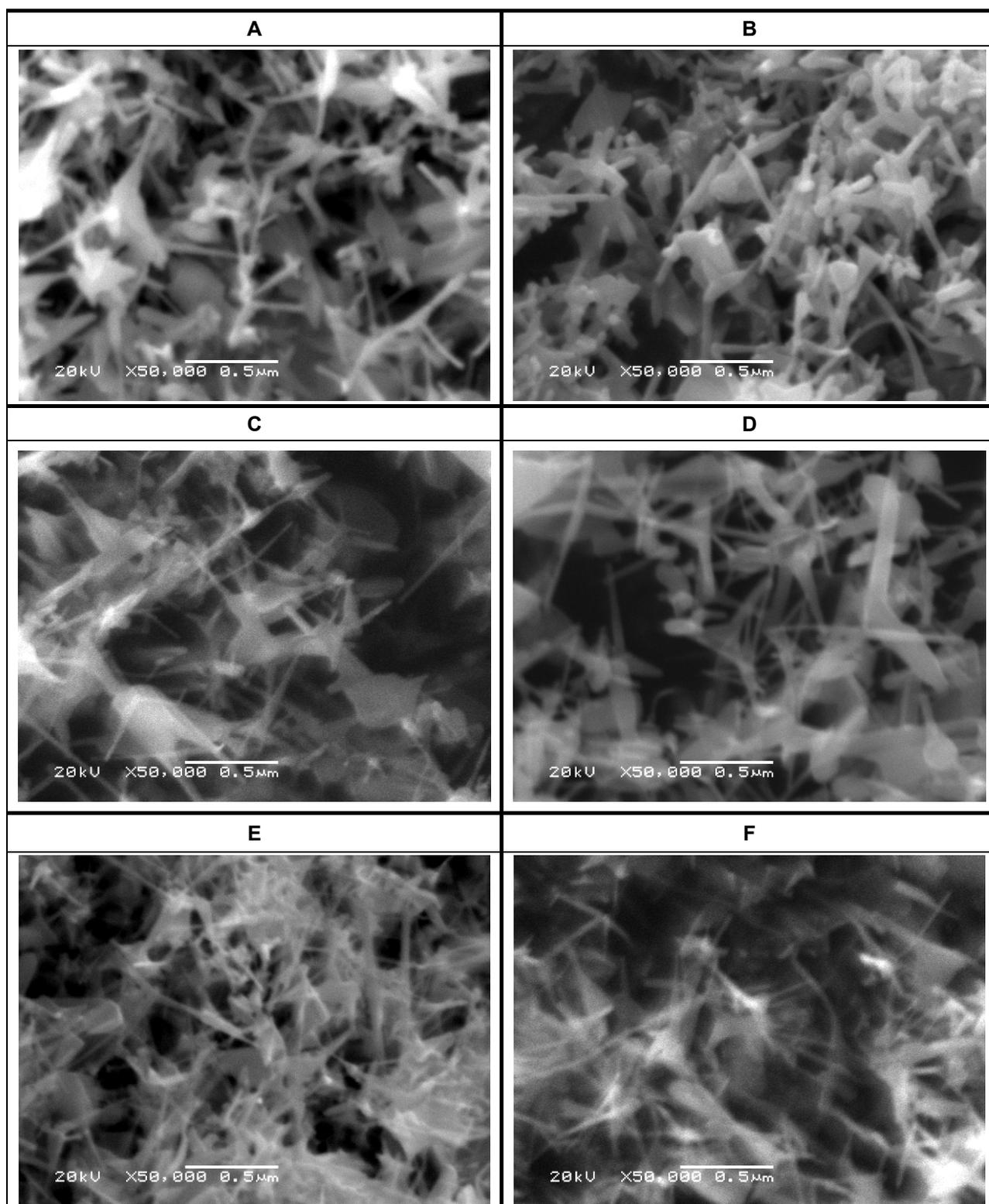


Figura 6.42 Micrografias de MEV de seis amostras de ZnO obtidas nas mesmas condições de processamento (Ar10-Ox10).

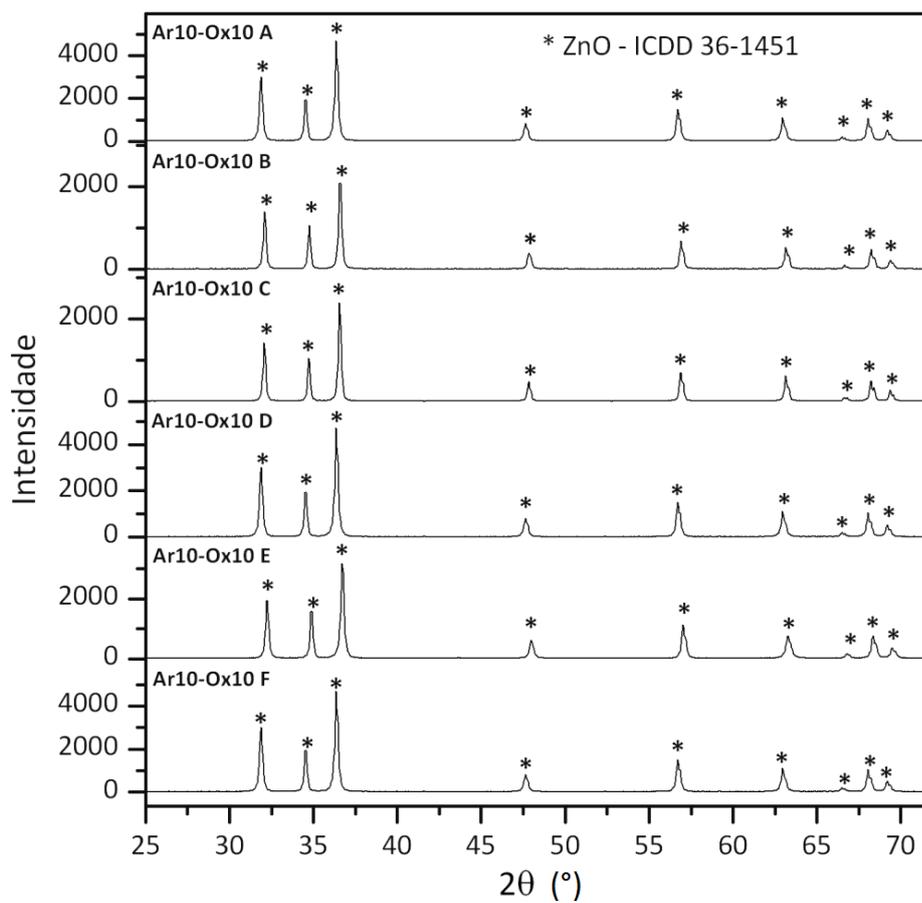


Figura 6.43 Difratogramas de raios X das amostras de ZnO obtidas nos mesmos parâmetros de síntese para estudo de reprodutibilidade.

Tabela 6.10 Caracterização microestrutural e das propriedades fotofísicas das amostras de ZnO obtidas com as mesmas condições de síntese para o estudo de reprodutibilidade.

Amostra	Tamanho de cristalito (nm)	Área superficial específica (m ² /g)	Band gap _{onset} (eV)	Band gap _{óptico} (eV)	$A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$	Massa de ZnO obtida (g)	Tempo de síntese (min)
A	64,8	24,15	3,16	3,246	0,068	11,623	13,67
B	77,3	21,38	3,168	3,238	0,068	11,692	12,96
C	82,8	22,51	3,16	3,237	0,083	11,823	13,6
D	55,1	22,77	3,16	3,246	0,054	11,965	13,12
E	71,3	19,92	3,168	3,229	0,071	11,483	14,63
F	59,7	24,51	3,13	3,245	0,081	10,657	13,86
Média	68,5	22,54	3,158	3,24	0,071	11,541	13,64
Desvio Padrão	±10,6	±1,72	±0,014	±0,007	±0,010	±0,464	±0,59
DPR%*	±15,5%	±7,63%	±0,44%	±0,21%	±14,1%	±4%	±4,32%

$$DPR\% = (\text{Desvio padrão} / \text{Média}) \times 100$$

Da mesma forma, os espectros de absorvância e reflectância difusa apresentam um comportamento semelhante e, conforme mostram os gráficos da Figura 6.44, apenas foi observada uma discreta variação nos valores do BG_{onset} medidos para a amostra F. No entanto, pode-se afirmar que essas características ópticas não apresentam consideráveis variações no estudo de reprodutibilidade proposto, confirmando a estabilidade do processo e reprodutibilidade das características ópticas.

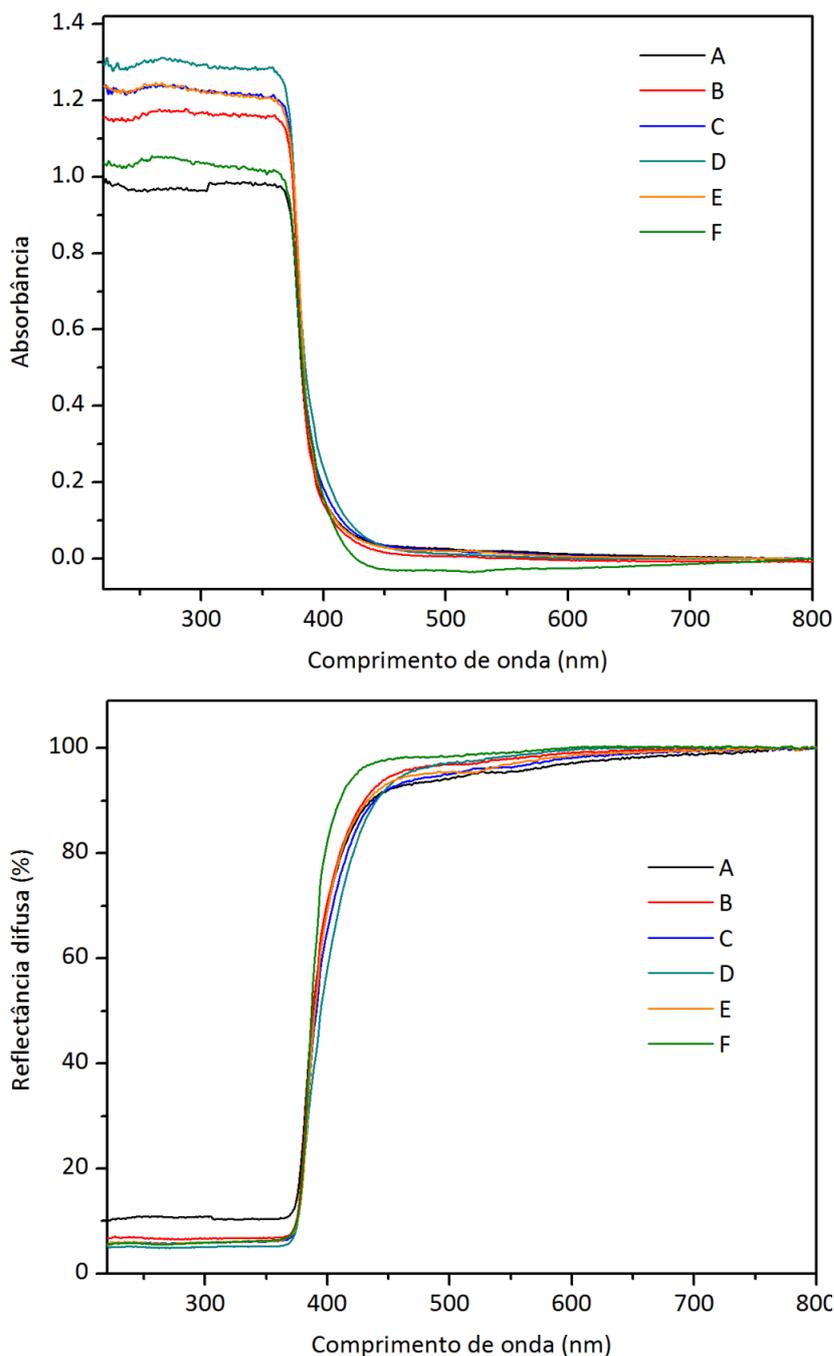


Figura 6.44 Espectros de absorvância e de reflectância difusa das amostras de ZnO obtidas nas mesmas condições de síntese para o estudo de reprodutibilidade.

Os espectros de fotoluminescência levantados para estes pós de ZnO mostram que em todos os experimentos realizado foram encontrados baixos valores calculados para a relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ como mostram os dados apresentados na Tabela 6.10 e revelam os espectros de *PL* apresentados na Figura 6.45.

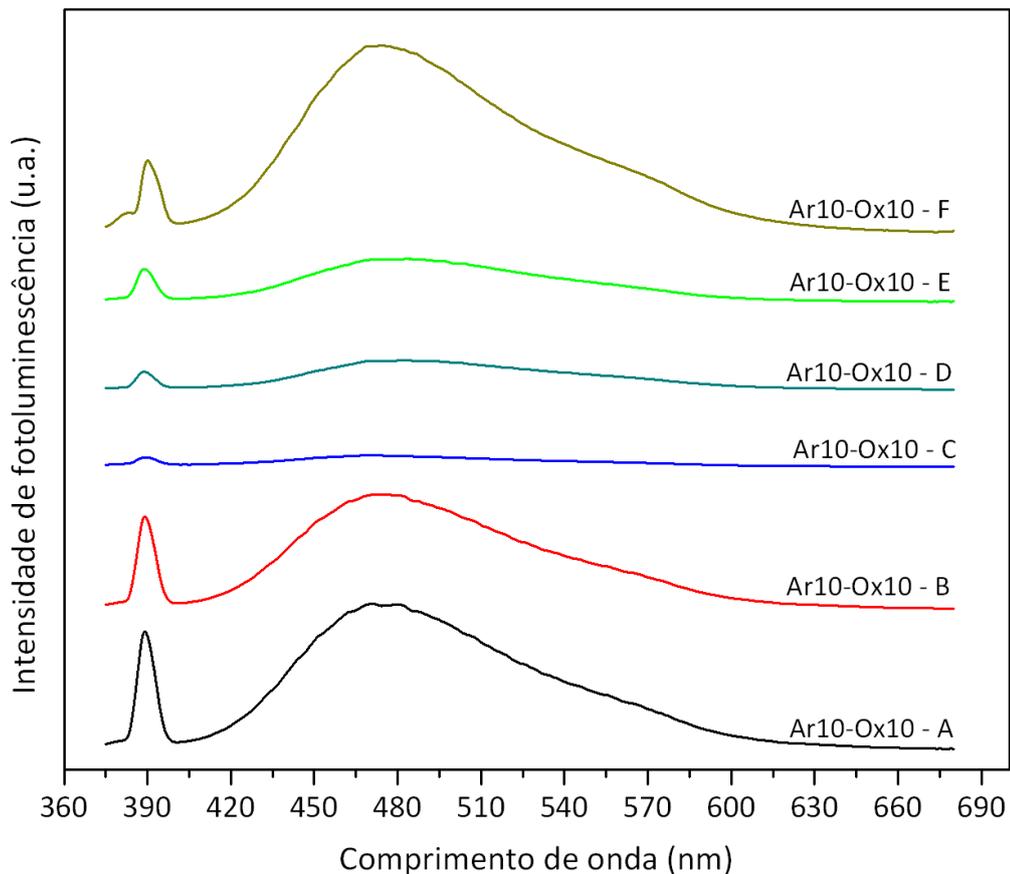


Figura 6.45 Espectros de emissão de fotoluminescência das amostras de ZnO obtidas nas mesmas condições de síntese para o estudo de reprodutibilidade.

Assim se constata que nas condições de fluxo de gás inerte e oxidante de 10 LPM com as temperaturas da 1ª e da 2ª zonas de aquecimento operando em 900°C e 700°C, respectivamente. Os pós de ZnO obtidos apresentam uma menor contribuição fotoluminescente na região UV, em detrimento à intensa contribuição fotoluminescente da região do visível, compreendida principalmente em comprimentos de onda correspondentes à cor azul do espectro de radiações eletromagnéticas (~ 470 nm), com uma contribuição para o alargamento desta banda observada na região da cor verde (~520 nm). Isto indica que em todas as

situações experimentais repetidas as nanoestruturas criadas possuem notável quantidade de defeitos intrínsecos na sua estrutura cristalina.

6.4.1 Propriedades e processamento para o estudo de reprodutibilidade na síntese de ZnO

Considerando a realização de seis sínteses nas condições de processamento descritas anteriormente referente ao estudo de reprodutibilidade, pode-se perceber que o rendimento do processo, em termos da massa de ZnO obtida e do tempo de cada síntese, é reprodutível e estável conforme mostra a Figura 6.46 onde não são observadas significativas variações nos dados coletados.

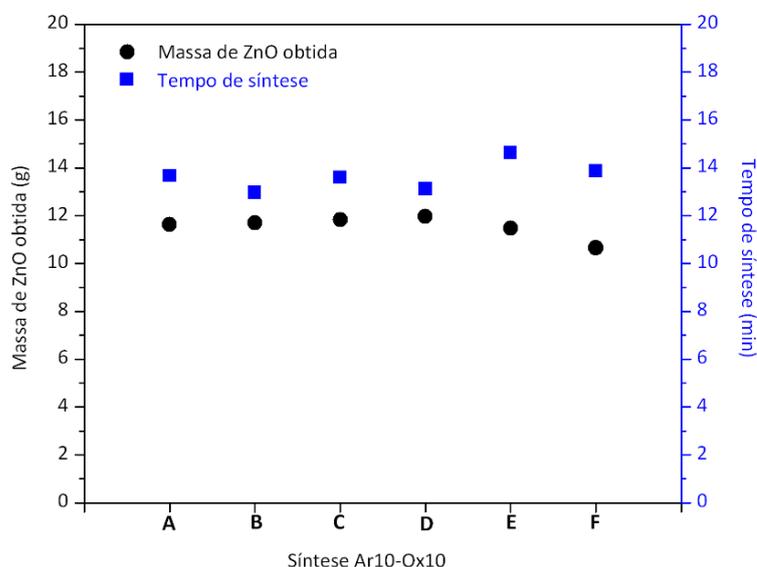


Figura 6.46 Massa de ZnO obtida e o respectivo tempo de síntese em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.

Da mesma forma, as medidas de área superficial dos pós de ZnO obtidos neste estudo e apresentadas na Figura 6.47, nota-se que não houve uma grande variação desta característica sendo que os valores de área superficial específica oscilaram entre 20 e 25 m²/g sendo que estes valores foram os maiores encontrados em todos os processamentos estudados neste trabalho. Mostrando que nestas condições é possível obter um pó de ZnO de morfologia mais refinada.

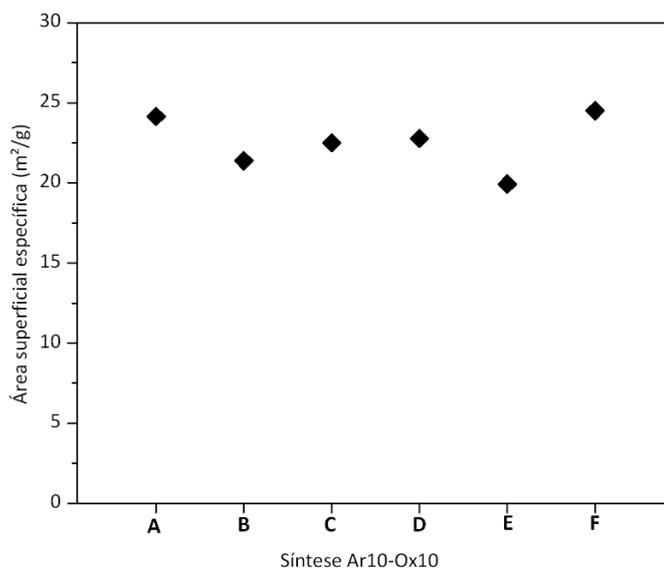


Figura 6.47 Área superficial específica em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.

O tamanho de cristalito das amostras realizadas no estudo de reprodutibilidade, no entanto, não se apresentou constante e variações foram percebidas nas medidas realizadas, como pode ser analisado no gráfico da Figura 6.48.

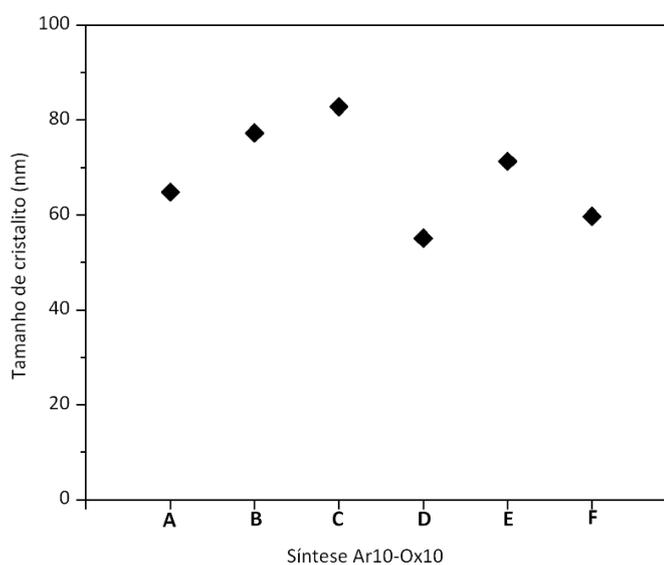


Figura 6.48 Tamanho de cristalito em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.

Já as medidas de *band gap*, como era de se esperar, também não apresentar praticamente nenhuma variação tanto nos valores de BG_{onset} como nas medidas do $BG_{\text{óptico}}$ de acordo com o que mostra a Figura 6.49.

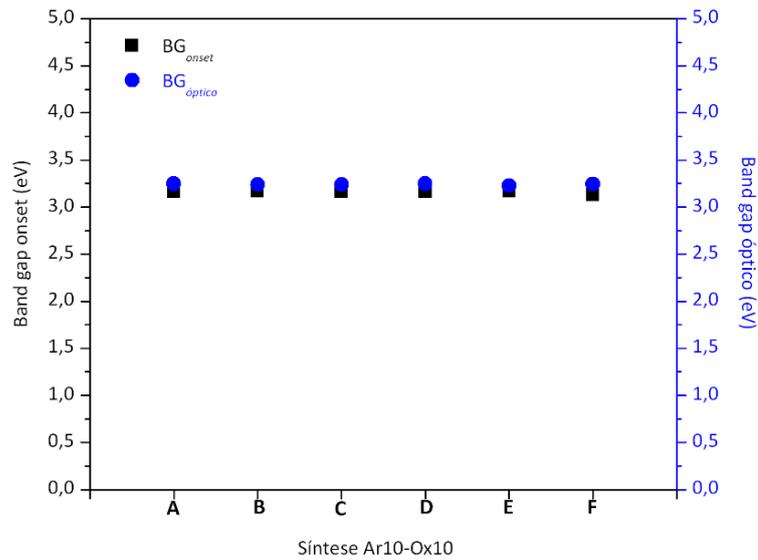


Figura 6.49 Valores de *band gap* medidos em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.

Por fim na correlação entre os valores de área superficial específica e nos valores calculados para a relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ não foram observadas variações significativas como pode ser visto nos gráficos da Figura 6.50.

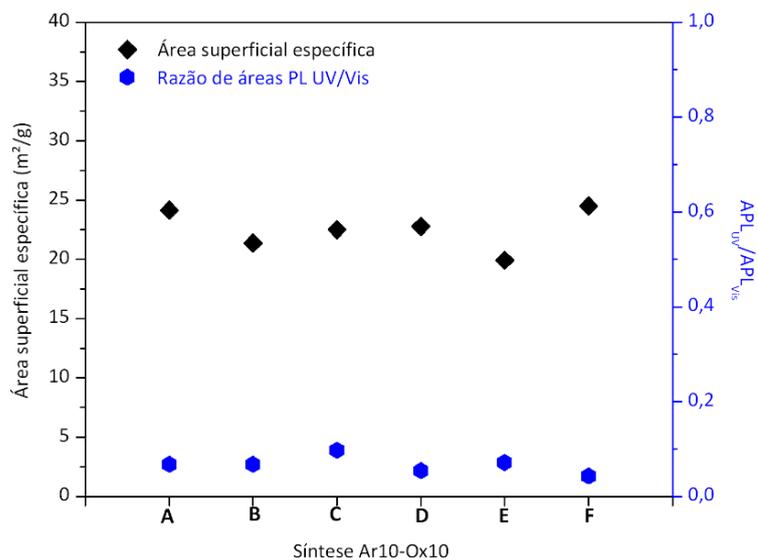


Figura 6.50 Área superficial e relação $A \frac{PL_{UV}}{PL_{Vis}}$ em função da repetição da síntese Ar10-Ox10.

No que se refere à concentração de um maior número de defeitos intrínsecos observados nos espectros de emissão de fotoluminescência no visível, fica evidente

que a condição experimental testada, e repetida seis vezes, favorece, de forma reprodutiva, a obtenção de uma estrutura cristalina com um maior número de defeitos. Assim atribui-se esta situação ser uma característica específica e intrínseca do processo de evaporação térmica desenvolvido.

6.5 Propriedades fotoluminescentes

Na Figura 6.51 é apresentada uma coletânea com todos os espectros de emissão de fotoluminescência no visível das amostras realizadas neste trabalho. Também é apresentada uma curva que representa um ajuste matemático para mostrar a média de todas as curvas denominada “média multicurvas”, calculado com o *software* de tratamento de dados Origin 8.0.

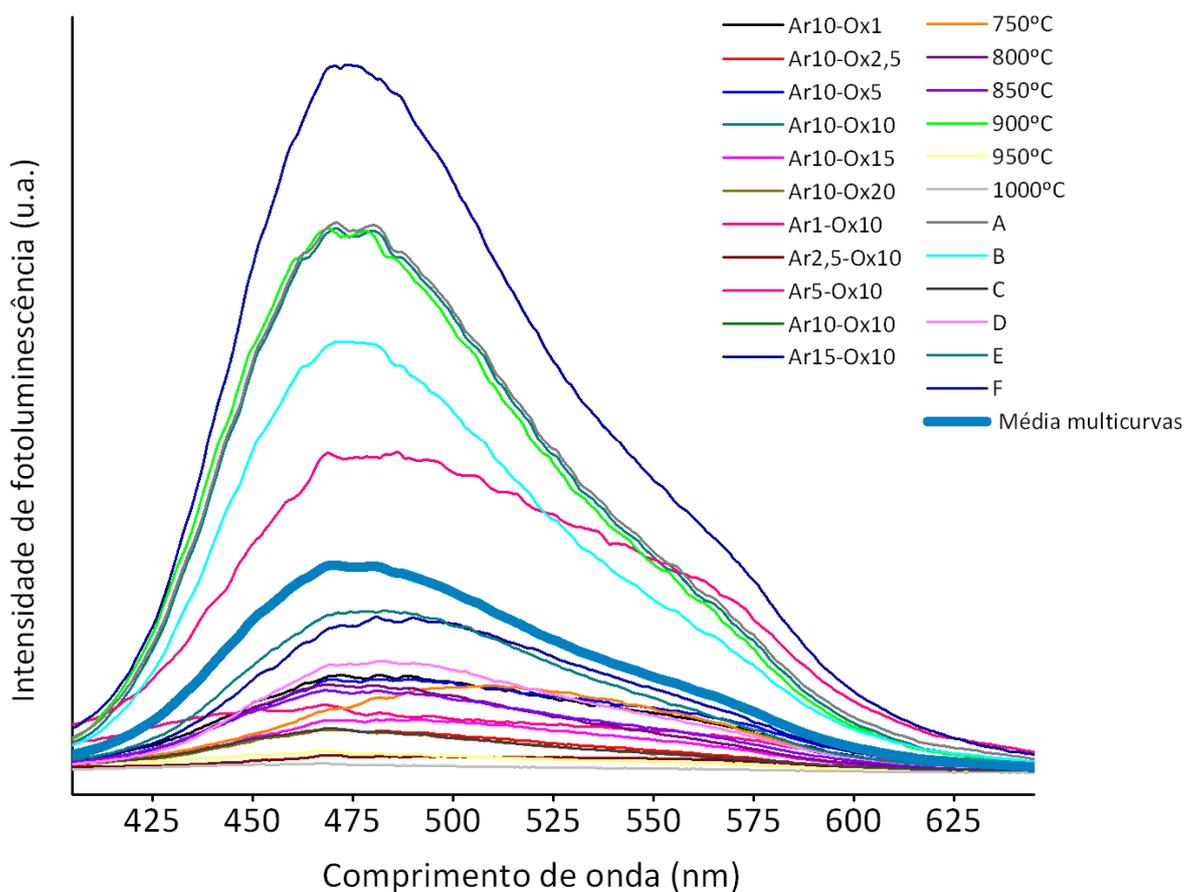


Figura 6.51 Compilação dos espectros de emissão de fotoluminescência de todas as amostras estudadas no trabalho desenvolvido. Em azul, destaque para o ajuste que apresenta a média de todas as curvas geradas.

A partir da análise dos espectros, é possível constatar que existe uma tendência das amostras apresentarem um mesmo comportamento em relação à fotoluminescência: uma intensa emissão na região azul (~470 nm), com um alargamento da banda para regiões compreendidas entre o verde e amarelo (entre ~500 nm e 580 nm). A curva “média multicurvas” reproduz essa tendência.

Um segundo tratamento matemático foi realizado para o espectro “média multicurvas”. Uma deconvolução gaussiana em 2 picos foi realizada, também com o auxílio do *software* Origin 8.0, para revelar os espectros que contribuem para a formação da banda de emissão de fotoluminescência no visível. A Figura 6.52 apresenta o resultado desse tratamento matemático. Os picos que ajustaram a curva analisada estão localizados na região azul (centrado em ~468 nm) e outro na região verde (centrado em ~520nm).

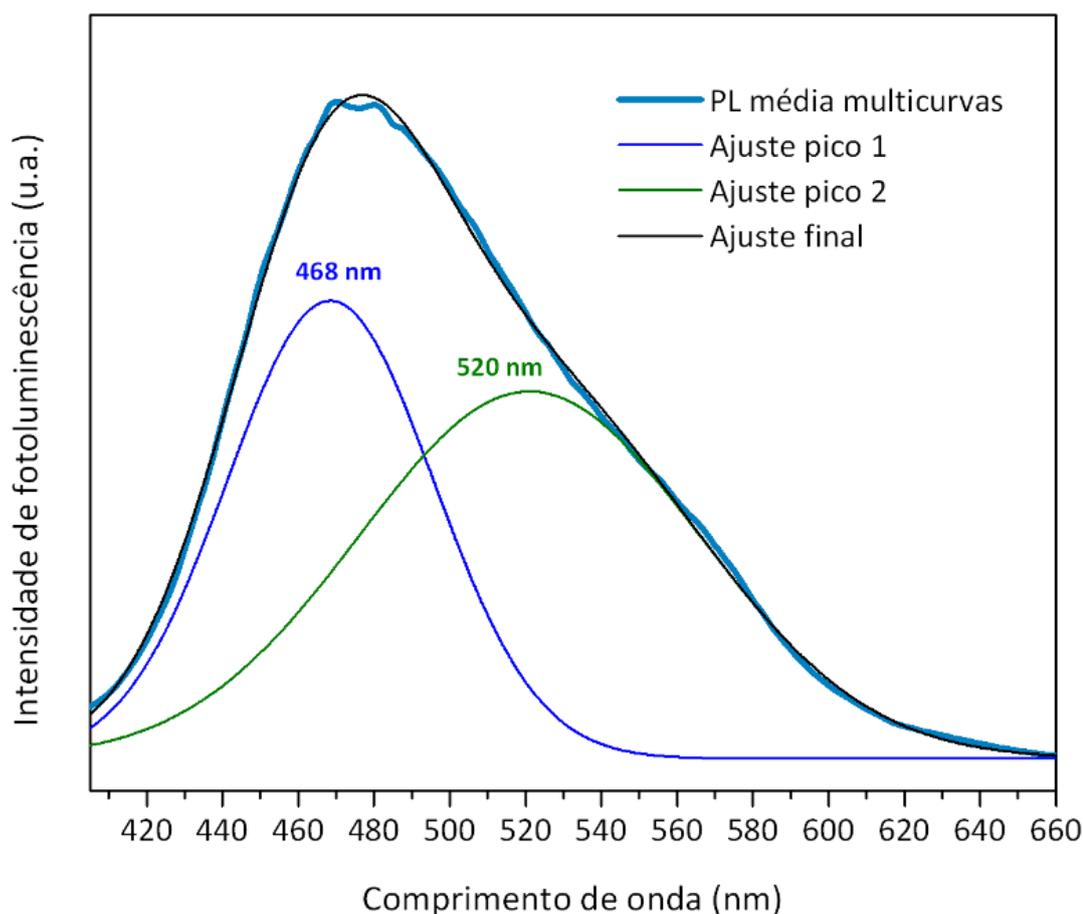


Figura 6.52 Deconvolução gaussiana em 2 picos do espectro “média multicurvas” que representa a média dos espectros de emissão de fotoluminescência na região do visível de todas as amostras analisadas.

De acordo com as observações de Fang *et al.* (2004) e Ahn (2009), a emissão de fotoluminescência observada na região azul, com uma energia $\sim 2,63$ eV, indica a presença de transições eletrônicas intrínsecas do tipo $Zn_i \rightarrow V_{Zn}$ ou $BC \rightarrow V_{Zn}$. Já para Zhao e colaboradores (2005) e para Klason e colaboradores (2008), as transições eletrônicas intrínsecas do tipo $BC \rightarrow V_o$, $BC \rightarrow V_{Zn}$ ou $BC \rightarrow V_o / V_{Zn}$ são observadas nas regiões de fotoluminescência verde ($\sim 2,38$ eV). Assim, pode-se atribuir ao processo de evaporação térmica desenvolvido, uma tendência em gerar amostras de ZnO, em condições controladas de síntese, com capacidade de emitir fotoluminescência visível manifestada na região azul e verde do espectro as quais são atribuídas a formação de vacâncias de zinco e de oxigênio, respectivamente.

7. CONCLUSÕES

Com base nos resultados experimentais alcançados no desenvolvimento deste trabalho é possível inferir as seguintes conclusões:

Quanto à concepção do equipamento

-Foi possível desenvolver um sistema de fácil manuseio que permite obter nanoestruturas de ZnO baseado em processos de evaporação térmica com o uso essencial de apenas três insumos: um precursor metálico (Zn), uma fonte gás inerte e uma fonte de gás oxidante.

-O equipamento desenvolvido mostrou que existem condições específicas para obtenção de pós de ZnO de elevada pureza, bem como pós com a presença de resíduos de zinco metálico, em função dos parâmetros de processo.

-O regime turbulento criado pelo contra-fluxo dos gases oxidante e inerte injetados no sistema comprovam que existem condições favoráveis para o crescimento de nanoestruturas aciculares a partir da extremidade reativa das partículas primárias de ZnO geradas na oxidação do vapor de zinco.

Quanto à influência do gás oxidante

-Verificou-se que a quantidade de gás oxidante injetada no meio reacional exerce uma importante influência nas características morfológicas e fotofísicas nos pós sintetizados nas condições testadas.

-Com relação às características morfológicas, foi constatado que um aumento no fluxo do gás oxidante tende a promover uma mistura mais efetiva do gás inerte que carrega o vapor de zinco evaporado, com o respectivo contra fluxo do gás oxidante. Isto leva a uma oxidação mais efetiva e, conseqüentemente, a pós de ZnO de maior pureza e com um processo de maior rendimento, em termos de uma maior quantidade em massa de ZnO obtida e do menor tempo de síntese.

-As propriedades fotofísicas mostraram também serem influenciadas pela qualidade dos pós obtidos. Assim os pós sintetizados em baixos fluxos de gás

oxidante, em que era possível observar a presença de zinco metálico remanescente, apresentaram espectros de absorbância e reflectância difusa diferenciados das demais condições.

-A fotoluminescência UV e Vis avaliada nesta condição mostrou-se influenciada pela injeção de diferentes quantidade de gás oxidante no meio reacional. Contudo, não se observou uma tendência e sim que existe uma condição específica para geração de um material rico em defeitos intrínsecos (utilizando 10 LPM de gás inerte e 10 LPM de gás oxidante a 900°C).

Quanto à influência do gás inerte

-Nas condições de variação de fluxo de gás inerte propostas, mantendo o fluxo de gás oxidante constante, não se observou a presença de zinco metálico remanescente nos pós obtidos.

-Todos os pós caracterizados apresentaram uma morfologia acicular e não foram observadas variações significativas no tempo de síntese nem na quantidade de ZnO produzida.

-Os valores de *band gap* não sofreram significativas oscilações, porém, verificou-se que o aumento da vazão do gás inerte acarreta em uma maior velocidade de saída dos gases e das partículas de ZnO sintetizadas, o que leva a uma menor organização da estrutura cristalina, menor tamanho de cristalito, por chegarem a zonas de menor temperatura mais rapidamente. Conseqüentemente, o aumento do gás inerte promove uma maior geração de defeitos intrínsecos comprovados pelos espectros de fotoluminescência.

Quanto à influência da temperatura do meio reacional

-A variação da temperatura de síntese influenciou a morfologia dos pós de ZnO obtidos. Constatou-se que nas sínteses realizadas a 750°C e 800°C, as partículas produzidas não apresentam muitas características aciculares, embora apresentassem uma estrutura bem refinada, comprovado pelos menores valores de tamanho de cristalito.

-À medida que ocorre uma elevação na temperatura a partir de 850°C, foi verificada a existência de nanoestruturas aciculares como é o esperado que ocorra no processo de evaporação térmica.

-O rendimento das sínteses, em termos do tempo de processamento e da quantidade de massa de ZnO obtida, mostrou uma relação direta. Ou seja, à medida que aumenta a temperatura do meio reacional, aumenta a quantidade de ZnO produzido e diminui o tempo de síntese. Essa característica foi atribuída a uma maior taxa de evaporação, em decorrência de uma maior temperatura do meio reacional.

-Uma importante influência da temperatura foi observada nas características fotoluminescentes dos pós de ZnO. À medida que aumenta a temperatura do meio reacional, verificou-se uma diminuição na fotoluminescência na região espectral do visível. Isto indica uma menor quantidade de defeitos intrínsecos na estrutura cristalina do material. O fornecimento de uma maior quantidade de energia permite um rearranjo das imperfeições da estrutura recém formada de ZnO, o que leva a pós com maior perfeição cristalinas.

Quanto à reprodutibilidade e estabilidade do processo

-Verificou-se que a amostra que apresentou a maior área superficial específica, bem como uma estrutura mais rica em defeitos intrínsecos, sintetizada nas mesmas condições de processamento por seis vezes, apresentou uma boa estabilidade de processamento, considerando o tempo de síntese e a quantidade em massa de ZnO produzida.

-Em termos da reprodutibilidade das propriedades morfológicas e fotofísicas, constatou-se que todas as amostras possuíam um aspecto acicular com uma nanoestrutura refinada, valores muito semelhantes de área superficial específica, de *band gap* e mesmo comportamento na emissão de fotoluminescência UV e Vis.

-Nos espectros de emissão de fotoluminescência na região espectral do visível, foi observada uma banda com ponto de máximo localizado na região da cor azul e uma contribuição para o alargamento desta banda na região da cor verde. A luminescência nessas regiões indica que a estrutura cristalina criada pode possuir defeitos do tipo vacâncias de oxigênio e vacâncias de zinco, e defeitos intersticiais.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

A partir dos resultados e das conclusões deste trabalho de pesquisa, é possível sugerir os seguintes temas para trabalhos futuros:

-Investigar a influência da presença de outros gases na atmosfera do meio reacional na síntese por evaporação térmica de ZnO bem como nas propriedades dos pós obtidos.;

-Investigar os limites operacionais do equipamento desenvolvido;

-Investigar a síntese de outros óxidos metálicos, como óxido de magnésio, ou óxidos metálicos duplos, como magnésio e zinco;

-Investigar os defeitos intrínsecos da estrutura cristalina de óxidos sintetizados por evaporação térmica com técnicas espectroscópicas como ressonância paramagnética de elétrons e de fotoelétrons UV.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AHN, H. A.; *et al*; A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. *Journal of Applied Physics*, v.105, p. 013502, 2009.

ALTMANN, S. L.; *Band Structure of Solids: An Introduction from the Point of View of Symmetry*, Oxford University Press Inc., New York, 1995.

BACSA, R.; *et al*; Large scale synthesis of zinc oxide nanorods by homogeneous chemical vapour deposition and their characterisation. *Surface and Coatings Technology*, v. 201, n. 22-23, p. 9200-9204, 2007.

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

BARNES, T.; *et al*; Room temperature chemical vapor deposition of c-axis ZnO. *Journal of Crystal Growth*, v. 274, n. 3-4, p. 412-417, 2005.

BRANAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E.; Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal American Chemical Society*, v. 60, p. 309-319, 1938.

BRUS, L.; Electronic wave functions in semiconductor clusters: experiment and theory. *Journal of Physical Chemistry*, v. 90, n. 12, p. 2555-2560, 1986.

BU, S. *et al*. Growth of ZnO Nanowires in Aqueous Solution by a Dissolution-Growth Mechanism. *Journal of Nanomaterials*, v. 2008, p. 1-5, 2008.

BURTON, W.K.; CABRERA, N; FRANK, F.C.; Role of dislocations in crystal growth *Nature*, v.163, p. 398-399, 1949.

CAO B., *et al*.; Temperature-dependent shifts of three emission bands for ZnO nanoneedle arrays. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 161101, 2006.

CHANG, P. C., *et al*, ZnO Nanowires Synthesised by Vapor Trapping CVD Method, *Chemistry of Materials*, v.16, p. 5133-5137, 2004.

CHEN, Z.; *et al*; Effect of annealing on photoluminescence of blue-emitting ZnO nanoparticles by sol-gel method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, v. 62, n. 2, p. 252-258, 2012.

CHU, S.; *et al*; Electrically pumped ultraviolet ZnO diode lasers on Si. *Applied Physics Letters*, v. 93, n. 18, p. 181106, 2008.

Cientifica (2008). The Nanotechnology Opportunity Report. Executive Summary. Third edition. June 2008. London: Cientifica Ltd. 49 p. A partir de ABDI – Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial. Panorama da Nanotecnologia no Mundo e no Brasil.

DAI, Z.; PAN, Z.; WANG, Z.; Novel nanostructures of functional oxides synthesized by thermal evaporation. *Advanced Functional Materials*, v. 1, p. 9-24, 2003.

DEM'YANETS, L. N.; LI, L. E.; UVAROVA, T. G. Hydrothermal synthesis and cathodoluminescence of ZnO crystalline powders and coatings. *Journal of Crystal Growth*, v. 287, n. 1, p. 23-27, 2006.

DING, Y.; GAO, P.X.; WANG, Z.L.; Catalyst-nanostructure interfacial lattice mismatch in determining the shape of VLS grown nanowires and nanobelts: a case of Sn/ZnO. *Journal of the American Chemical Society*, v. 126, n. 7, p. 2066-2072, 2004.

DJURISIC, A. B.; *et al*; Green, yellow and orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength. *Applied Physics Letters*, v. 88, p. 103-107, 2006.

DLUGOKENCKY E.; TANS P.; NOAA/ESRL. Disponível em www.esrl.noaa.gov. Acessado em junho de 2013.

EKIMOV, A.I.; ONUSHCHENKO, A.A.; *JETP Letters*. v. 40, p. 1136-1139, 1984.

FANG, Z.; *et al*; Blue luminescent centers in ZnO deposited on Si substrates. *Optical Materials*.v. 26, p. 239–242, 2004.

FARAG, A. A. M.; *et al*; Photoluminescence and optical properties of nanostructure Ni doped ZnO thin films prepared by sol–gel spin coating technique. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 509, n. 30, p. 7900-7908, 2011.

FENG, L.; *et al*; Synthesis, characterization and optical properties of flower-like ZnO nanorods by non-catalytic thermal evaporation. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 492, n. 1-2, p. 427-432, 2010.

FLORESCU, D. I. *et al*; High spatial resolution thermal conductivity of bulk ZnO (0001). *Journal of Applied Physics*, v. 91, n. 2, p. 890, 2002.

GAO, P. X.; WANG, Z. L.; Nanoarchitectures of semiconducting and piezoelectric ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 4, p. 044304-1 – 044304-7, 2005.

GOMI, M.; Photoluminescence and structural properties of precipitated ZnO fine particles. *Journal of Applied Physics*, v. 42, p. 481–485, 2003.

GUPTA, T. K. Application of Zinc Oxide Varistors, *Journal of the American Ceramic Society*, v.73, p.1817–1840, 1990.

HE H.; *et al*; Extraction of the surface trap level from photoluminescence: a case study of ZnO nanostructures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 13, p.14902–14905, 2011.

HUANG, M. H.; *et al*; Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, v. 292, n. 5523, p. 1897-9, 2001.

IZYUMSKAYA, N. *et al.*,. Preparation and properties of ZnO and devices. *Physica Status Solidi (B)*, v. 244, n. 5, p. 1439–1450, 2007.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. *Reports on Progress in Physics*, v. 72, n. 12, p. 126501, 2009.

JEONG, S.H.; KIM, B.S.; LEE, B.T.; Photoluminescence dependence of ZnO films grown on Si(100) by radio-frequency magnetron sputtering on the growth ambient. *Applied Physics Letters*, v. 82, n. 16, p. 2625, 2003.

JI, S.; YE, C. Synthesis, growth mechanism, and applications of zinc oxide nanomaterials. *Journal of Materials Science & Technology*, v. 24, n. 4, p. 457-472, 2008.

KENANAKIS, G.; *et al*; Photoluminescence of ZnO nanostructures grown by the aqueous chemical growth technique. *Superlattices and Microstructures*, v. 42, n. 1-6, p. 473-478, 2007.

KHAN, A.; KHAN, S. N.; JADWISIENCZAK, W. M.; One Step Growth of ZnO nano-tetrapods by simple thermal evaporation process: structural and optical properties. *Science of Advanced Materials*, v. 2, n. 4, p. 572-577, 2010.

KHRANOVSKYY, V. *et al*. Luminescence anisotropy of ZnO microrods. *Journal of Luminescence*, v. 132, n. 10, p. 2643-2647, 2012.

KIM, T.Y.; LEE, S.H.; NAHM, K.S. Catalytic growth and characterization of ZnO nano-needles. *Nanotechnology*, v. 2, p. 823-827, 2003.

KIM, S.W.; FUJITA, S.; FUJITA, S. ZnO nanowires with high aspect ratios grown by metalorganic chemical vapor deposition using gold nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 15, p. 153119, 2005.

KLASON, P.; *et al*; Temperature dependence and decay times of zinc and oxygen vacancies related photoluminescence in ZnO. *Solid State Communication*, v. 145, p. 321–326, 2008.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. *Physica Status Solidi (B)*, v. 244, n. 9, p. 3027-3073, 2007.

LANNOO, M.; BOURGOIN, J.; *Point Defects in Semiconductors II: Experimental Aspects*, Second ed., Springer-Verlag, Berlin, 1983.

LEE, C. *et al*; Growth of zinc oxide nanowires on silicon (100). *Tamkang Journal of Science* v. 6, n. 2, p. 127-132, 2003.

LI, D.; *et al*; Different origin of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. *Applied Physics Letters*, v. 85, p. 1601–1603, 2004.

LIANG, H. C.; LI, X. Z.; NOWORTNY, J.; *Solid State Chemistry and Photocatalysis of Titanium Dioxide*, *Solid State Phenomena*, v. 162, p. 295-328, 2010.

LIDE, D.R. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 79th edition, CRC Press Inc., FL, 1998.

LIMA, S. A. M.; *et al*; Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. *International Journal of Inorganic Materials*, v. 3, n. 7, p. 749-754, 2001.

LIN, B.; FU, Z.; JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. *Applied Physics Letters*, v. 79, n. 7, p. 943, 2001.

LV, Y.; *et al*; Triethylamine gas sensor based on ZnO nanorods prepared by a simple solution route. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 141, n. 1, p. 85-88, 2009.

MAHMUD, S.; *et al*; Growth model for nanomallets of zinc oxide from a catalyst-free combust-oxidised process. *Journal of Crystal Growth*, v. 287, n. 1, p. 118-123, 2006.

MAROTTI, R. *et al*; Bandgap energy tuning of electrochemically grown ZnO thin

films by thickness and electrodeposition potential. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 82, n. 1-2, p. 85-103, 2004.

MOLARIUS, J. *et al.* Piezoelectric ZnO films by rf sputtering. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, v. 4, p. 431-435, 2003.

MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü.; *Zinc Oxide - Fundamentals, Materials and Device Technology*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., Weinheim (2009).

MOUSAVI, S.H.; HARATIZADEH, H.; MINAEE, H. The effect of morphology and doping on photoluminescence of ZnO nanostructures. *Optics Communications*, v. 284, n. 14, p. 3558-3561, 2011.

NIKITENKO, V.; *Optical and Spectroscopy of Point Defects in Zinc Oxide*; Springer: Dordrecht, The Netherland, 2005; p. 69.

ÖZGÜR, Ü. *et al.*; A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, p. 041301-1 – 041301-103, 2005.

ÖZGÜR, Ü.; GU, X.; CHEVTCHENKO, S. Thermal conductivity of bulk ZnO after different thermal treatments. *Journal of Electronic Materials*, v. 35, n. 4, p. 550-555, 2006.

PEN - Nanotechproject 2009. Project of Emerging Nanotechnologies, em <http://www.nanotechproject.org/inventories/consumer/> (acesso em 17 de janeiro de 2013).

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

SAKURAI, K. *et al.* Effects of oxygen plasma condition on MBE growth of ZnO. v. 209, p. 522-525, 2000.

SÁNCHEZ, F.A.L.; *et al.*; *Materials and Catalysis*. Em: *Nanostructured Materials for Engineering Applications*, 1st Edition. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, cap. 13, p. 93-118, 2011.

SÁNCHEZ, F. A. L.; *et al.*; Electrical and Microstructural Properties of Varistors Based on Nanostructured Tetra-Needle Like Zinc Oxide Powders. *Materials Science Forum*, v. 727-728, p. 533-538, 2012.

SÁNCHEZ, F. A. L.; *et al.*; Photocatalytic activity of nanoneedles, nanospheres, and polyhedral shaped ZnO powders in organic dye degradation processes. *Journal*

of Alloys and Compounds, v. 572, p. 68-73, 2013.

SCENIHR (Scientific Committee on Emerging and Newly-Identified Health Risks). The existing and proposed definitions relating to products of nanotechnologies, 29 November 2007.

SCHMIDT, O.; *et al*; Effects of an Electrically Conducting Layer at the Zinc Oxide Surface. Japanese Journal of Applied Physics, v. 44, n. 10, p. 7271-7274, 11 out. 2005.

SCHMIDT, O.; *et al*; Analysis of a conducting channel at the native zinc oxide surface. Superlattices and Microstructures, v. 39, n. 1-4, p. 8-16, 2006.

SEARS, G.; A mechanism of whisker growth. Acta metallurgica, v. 3, p. 1-3, 1955.

SHALISH, I.; TEMKIN, H.; NARAYANAMURTI, V.; Size-dependent surface luminescence in ZnO nanowires. Physical Review B, v. 69, n. 24, p. 1-4, 2004.

SHEN, L.; ZHANG, H.; GUO, S.; Control on the morphologies of tetrapod ZnO nanocrystals. Materials Chemistry and Physics, v. 114, n. 2-3, p. 580-583, 2009.

SHEN, G. Z.; *et al*; Characterization and field-emission properties of vertically aligned zno nanonails and nanopencils fabricated by a modified thermal-evaporation process. Advanced Functional Materials, v. 16, n. 3, p. 410-416, 2006.

SHIONOYA, S.; YEN, W.; HASE, T. Phosphor handbook. 1st Edition. CRC Press, 1999.

SOUSA, V. C.; *et al*; Electrical properties of ZnO-based varistors prepared by combustion synthesis. Journal of Materials Science: Materials in Electronics, v. 3, p. 319-325, 2002.

SRIKANT, V.; CLARKE, D. R.; On the optical band gap of zinc oxide. Journal of Applied Physics, v. 83, n. 10, p. 5447, 1998.

TEKE, A.; *et al*; Excitonic fine structure and recombination dynamics in single-crystalline ZnO, Physical Review B , v.70, p.195-207, 2004.

TIGLI, O.; JUHALA, J.; ZnO nanowire growth by physical vapor deposition. 11th IEEE International Conference on Nanotechnology, p. 608-611, 2011.

TUOMISTO, F.; *et al*; Introduction and recovery of point defects in electron-irradiated ZnO. Physical Review B, v. 72, n. 8, p. 085206, 2005.

VLASENKO, L.; WATKINS, G.; Optical detection of electron paramagnetic resonance for intrinsic defects produced in ZnO by 2.5MeV electron irradiation in situ at 4.2 K. *Physical Review B*, v. 72, n. 3, p. 1-12, 2005.

WANG L. e GILES N. C., Temperature dependence of the free-exciton transition energy in ZnO by photoluminescence excitation spectroscopy, *Journal of Applied Physics*, v. 94, p. 973-978, 2003.

WANG, X. *et al.* Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, v. 4, n. 3, p. 423-426, 2004.

WANG, Z. L.; "Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications", *Journal of Physics: Condensed. Matter* v.16, p. 829–858, 2004a.

WANG, Z. L.; "Nanostructures of zinc oxide", *Materials Today* n.7, p. 26–33, 2004b.

WANG, D. D.; *et al.*; Morphology and photoluminescence properties of ZnO nanostructures fabricated with different given time of Ar. *Crystal Research and Technology*, v. 43, n. 10, p. 1041-1045, 2008.

WANGER, R.S.; ELLIS, W.C.; Vapor-Liquid-Solid Mechanism of Single Crystal Growth, *Applied Physics Letters*, v. 4, p. 89-90, 1964.

WEI, S.; LIAN, J.; WU, H. Annealing effect on the photoluminescence properties of ZnO nanorod array prepared by a PLD-assistant wet chemical method. *Materials Characterization*, v. 61, n. 11, p. 1239-1244, 2010.

WILLANDER, M.; *et al.*; Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. *Nanotechnology*, v. 20, n. 33, p. 332001, 2009.

WILLANDER, M.; *et al.*; Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices. *Materials*, v. 3, p. 2643-2667, 2010.

XIA, Y.; *et al.*; One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications. *Advanced Materials*, v. 15, n. 5, p. 353-389, 4 mar. 2003.

XU, X.; *et al.*; Defect-origin and stability of visible emission in zno nanopillars. *Functional Materials Letters*, v. 05, n. 03, p. 1240001-1 - 1240006, 2012.

YAKIMOVA R., Developments in the growth of wide band gap semiconductors, *Physica Scripta*, v. 26, p 121–126, 2006.

YANG, X.; WANG, Z. L.; Spontaneous Polarization-induced nanohelexes, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts, *Nano Letters*, v. 3, p. 1625-1631, 2003.

YE J.D.; *et al*; Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films. *Applied Physics A*, v. 81, p.759–762, 2005.

YI, G. C.; WANG, C.; PARK, W. I.; ZnO nanorods: synthesis, characterization and applications. *Semiconductor Science and Technology*, v. 20, n. 4, p. S22-S34, 2005.

YOUSEFI, R.; *et al*; The effect of source temperature on morphological and optical properties of ZnO nanowires grown using a modified thermal evaporation set-up. *Current Applied Physics*, v. 11, n. 3, p. 767-770, 2011.

YU, P.; CARDONA, M.; Fundamentals of semiconductors: physics and materials properties. 3rd Edition. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York, 2003.

ZHANG, X.; WANG, L.; ZHOU, G.; Synthesis of well-aligned ZnO nanowires without catalysts. *Reviews on Advanced Materials Science*, v. 10, p. 1-4, 2005.

ZHAO, Q. X.; *et al*; Deep level emissions influence by O and Zn implantation. *Applied Physics Letters*, v. 87, p. 211912:1–211912:3, 2005.

ZWINGEL, D.; Trapping and recombination processes in the thermoluminescence of Li-doped ZnO single crystal. *Journal of Luminescence*, v. 5, p. 385 – 405, 1972.