



NATIARA VAUGHN MADALOSS

**INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS**

**CAMPINAS
2012**



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA**

NATIARA VAUGHN MADALOSSI

**INVESTIGAÇÃO DE MÉTODOS DE SÍNTESE DE NANOBASTÕES DE ZnO PARA
APLICAÇÃO EM DISPOSITIVOS PIEZOELÉTRICOS**

ORIENTADOR: PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI

**CO-ORIENTADORA: Dra. TALITA MAZON – CENTRO DE TECNOLOGIA DA
INFORMAÇÃO – RENATO ARCHER**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP PARA
OBTENÇÃO DO TÍTULO DE MESTRA EM QUÍMICA
NA ÁREA DE QUÍMICA INORGÂNICA.**

**ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO DEFENDIDA POR
NATIARA VAUGHN MADALOSSI, E ORIENTADA PELO PROF. DR. ITALO ODONE MAZALI.**

Assinatura do Orientador

CAMPINAS

2012

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA POR SIMONE LUCAS - CRB8/8144 -
BIBLIOTECA DO INSTITUTO DE QUÍMICA DA UNICAMP**

M26i Madalossi, Natiara Vaughn (1985-).
Investigação de métodos de síntese de nanobastões
de ZnO para aplicação em dispositivos piezoelétricos /
Natiara Vaughn Madalossi. – Campinas, SP: [s.n.], 2012.

Orientador: Italo Odone Mazali.
Coorientadora: Talita Mazon

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de
Campinas, Instituto de Química.

1. Óxido de zinco. 2. Piezoeletricidade.
3. Nanoestrutura. 4. Deposição por banho químico.
5. Síntese hidrotermal. I. Mazali, Italo Odone. II. Mazon,
Talita. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto
de Química. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em inglês: Investigation of methods of synthesis of ZnO nanorods for use in piezoelectric devices

Palavras-chave em inglês:

Zinc oxide
Piezoelectricity
Nanostructure
Chemical bath deposition
Hydrothermal synthesis

Área de concentração: Química Inorgânica

Titulação: Mestra em Química na área de Química Inorgânica

Banca examinadora:

Italo Odone Mazali [Orientador]
Ana Flavia Nogueira
Ana Maria Pires

Data de defesa: 27/07/2012

Programa de pós-graduação: Química

*Dedico esta dissertação à minha mãe, Selcia,
à minha irmã, Nidia e ao grande amor da minha vida,
o meu marido Wendel André.*

*O mundo é como um espelho que devolve a cada pessoa o reflexo de seus
próprios pensamentos.*

A maneira como você encara a vida é que faz toda diferença.

Luís Fernando Veríssimo

AGRADECIMENTOS

À *Dra Talita Mazon* e ao *Prof. Dr Italo Odone Mazali*, pela confiança, amizade, dedicação, incentivo, oportunidades e pela orientação desenvolvida ao longo deste Trabalho.

Ao *Prof. Dr. Fernando Aparecido Sigoli* pela amizade, atenção e auxílios prestados no desenvolvimento deste Trabalho.

Ao grupo de trabalho do Centro de Tecnologia da Informação - Renato Archer em especial a Saionara e ao Marcelo pelo incentivo e amizade.

Ao engenheiro eletricista Anderson do Centro de Tecnologia da Informação – Renato Archer pelas medidas piezoelétricas.

Ao grupo de trabalho do Laboratório de Materiais Funcionais: Andréia, Camila, Cecília, Cristine, Elias, Emille, Ernesto, Fabiana, Gabriela, Rafael, Renata, João Damasceno, João Lopes, Jorge, Juliana, Laura, Luiz, Mathias, Murilo, Nathália, e a Tábita por todas as discussões referentes ao Trabalho, pelo apoio e principalmente pela amizade.

Ao LNNano por disponibilizar os microscópios eletrônicos de varredura e ao técnico Lucas por ajustar o microscópio de força atômica para as medidas piezoelétricas do ZnO.

Ao Grupo de Coloides e Superfícies do Prof. Edvaldo Sabadini – IQ - Unicamp, por disponibilizar o reômetro para os ajustes de viscosidades das soluções de precursores poliméricos. Agradeço em especial aos alunos Thiago, Roberta e Lilian por me instruírem no uso do equipamento.

A todos os técnicos do Instituto de Química da Unicamp em especial à Raquel pelas medidas de difração de raios X, à Cláudia pelo auxílio nas medidas de luminescência e ao Mário pela usinagem dos aparatos de síntese utilizados neste Trabalho.

Ao Instituto de Química pela oportunidade e a todos os funcionários do Instituto que contribuem para o bom funcionamento e desenvolvimento do mesmo.

À CAPES pelo apoio financeiro.

DADOS CURRICULARES

DADOS PESSOAIS

Natiara Vaughn Madalossi

Filiação: Pedro Madalossi e Belcia Irani Vaughn Madalossi.

Nascimento: 18 de novembro de 1985.

Naturalidade: Santa Bárbara d'Oeste, SP.

Nacionalidade: Brasileira.

FORMAÇÃO ACADÊMICA

08/2010 – 07/2012

Mestre em Química - Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, SP.

Título: Investigação de métodos de síntese de nanobastões de ZnO para aplicação em dispositivos piezoelétricos.

Orientador: Prof. Dr. Italo Odone Mazali e Co-Orientadora: Dra. Talita Mazon.

Área: Química Inorgânica

Apoio: Capes

03/2005 - 07/2010

Bacharel em Química com Atribuições Tecnológicas – Universidade Estadual de Campinas – Unicamp – Campinas, SP.

PARTICIPAÇÃO EM EVENTOS NACIONAIS COM RESUMO

MADALOSSI, N.V.; MARTINS, A. V.; MAZON, T.; SIGOLI, F.A.; MAZALI, I.O.: "Synthesis of ZnO Nanorods Arrays Films by Chemical Bath Deposition and their Piezoelectric Properties". XI Encontro da SBPMat, Florianópolis, SC, 2012. (Submetido).

MADALOSSI, N.V.; SIGOLI, F.A.; MAZON, T.; MAZALI, I.O.: “Obtenção de nanobastões de ZnO perpendiculares ao substrato via deposição por banho químico (CBD)”, 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Águas de Lindóia, SP, 2012. INO 111.

MADALOSSI, N.V.; COSTA, S.V.; MAZON, T.; SIGOLI, F.A.; MAZALI, I.O.: "Estudo da camada de nucleação obtida por MOD para formação de nanoestruturas por síntese hidrotermal", 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, SC, 2011. MAT 249.

CURSOS E DISCIPLINAS CURSADAS NA PÓS-GRADUAÇÃO

Disciplina: Periodicidade - Carga horária: 60 h

Disciplina: Química do Estado Sólido - Carga horária: 60 h

Disciplina: Planejamento e Otimização de Experimentos – Carga horária: 60 h

Mini-curso: Explorando a escala nanométrica com espectroscopia Raman: caracterização de nanomateriais e observação de novos fenômenos - Carga horária: 6 h, 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, Florianópolis, SC, 2011.

ORGANIZAÇÃO DE EVENTOS

V Fórum de Pós-Graduação em Química – Unicamp. Atuação: Comissão organizadora. Tema: A Trajetória da Química: História, Economia e Aplicações. Campinas, SP, 2011.

RESUMO

Investigação de métodos de síntese de nanobastões de ZnO para aplicação em dispositivos piezoelétricos.

Este trabalho reporta a síntese e caracterização de nanoestruturas de ZnO com morfologia de nanobastões hexagonais, crescidas verticalmente ao substrato de silício. Para o crescimento vertical dos nanobastões foi depositado um filme constituído por grãos de ZnO para atuar como camada de nucleação. Neste trabalho, as sínteses dos nanobastões e das camadas de nucleação foram preparadas por métodos químicos. As camadas de nucleação foram obtidas com a calcinação do filme de precursor polimérico e de 2-etilhexanoato de zinco, os quais foram depositados sobre o substrato de silício com o uso da técnica de *spin coating* e tratados termicamente em diferentes temperaturas para a formação dos grãos cristalinos de ZnO. Os nanobastões crescidos sobre as camadas de nucleação foram obtidos via síntese hidrotermal e síntese de deposição por banho químico (CBD). As camadas de nucleação e os nanobastões apresentaram estrutura cristalina tipo wurtzita com crescimento preferencial na direção [002] na qual a propriedade piezoelétrica se manifesta. As análises de espectroscopia Raman corroboraram com as análises de difração de raios X, sendo que não houve os deslocamentos das bandas do ZnO, indicando que os nanobastões não estavam no modo de confinamento quântico. Os nanobastões apresentam vários tipos de defeitos cristalinos, provocando a formação de defeitos eletrônicos na região da banda proibida, promovendo uma emissão centrada em 600 nm nas análises de espectroscopia de fotoluminescência. Para o estudo da resposta piezoelétrica dos nanobastões foi utilizado um substrato condutor de silício com um filme de platina para o crescimento dos nanobastões. O dispositivo constituiu-se de um eletrodo, formado pelo substrato condutor com as nanoestruturas e um contraeletrodo, formado pelo substrato condutor. Verificou-se que o dispositivo tem um comportamento de diodo tipo Schottky, sendo que a resposta piezoelétrica frente a uma deformação física foi de até 7 mV, indicando que os nanobastões podem ser utilizados como conversores de energia mecânica em energia elétrica.

ABSTRACT

Investigation of methods of synthesis of ZnO nanorods for use in piezoelectric devices.

This work reports the synthesis and characterization of nanostructures of ZnO with hexagonal nanorods morphology, growth vertically on silicon substrate. For the vertical growth a film constituted for ZnO grain was deposited over the substrate to act as nucleation layer. In this work, the synthesis of nanorods and nucleation layer was made by chemical methods. The nucleation layers were obtained by calcination of the polymeric precursor and 2-ethylhexanoate, being deposited on the silicon substrate by spin coating technique and annealed at different temperatures to promote the formation of ZnO crystalline grains. The growth of the nanorods on the nucleation layers were obtained by hydrothermal and chemical bath deposition (CBD) synthesis. The nucleation layers and the nanorods have wurtzite structure with preferential growth along the [002] axis, where the piezoelectric properties show up. Raman spectroscopy analyzes corroborate the x-ray diffraction, and there was no ZnO band shift, indicating that the nanorods would not be in quantum confinement. The nanorods showed different types of crystal defects, inducing the formation of electronic defects in the band gap. These defects showed an emission centered at 600 nm in photoluminescence spectroscopy. To study the piezoelectric response of the nanorods, a silicon substrate with a platinum film was used to grow the nanorods. The device consists of electrode formed by the conductive substrate with the nanorods and a contra-electrode, formed by the conductor substrate. It was found that the device is a Schottky type diode and the piezoelectric response was to 7 mV by physical deformation. Therefore, ZnO nanorods can be used as converter mechanical energy into electricity.

ÍNDICE

LISTA DE FIGURAS	xxi
LISTA DE TABELAS	xxvii
LISTA DE SÍMBOLOS	xxix
LISTA DE ABREVIATURAS	xxxii
I - Capítulo I: INTRODUÇÃO	1
I.1. – Preliminares	1
I.2. - Estrutura cristalina do ZnO	2
I.3. - Efeito Piezelétrico	4
I.4. - Propriedades mecânicas	9
I.5. - Propriedades de luminescência	11
I.6. - Espectroscopia Raman	15
I.7. - Síntese de ZnO	19
I.7.1. - Precursores Poliméricos (Método Pechini)	19
I.7.2. - Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)	20
I.7.3. - Síntese hidrotermal e deposição por banho químico (CBD)	22
II - Capítulo II: OBJETIVOS	27
III - Capítulo III: MATERIAIS E MÉTODOS	29
III.1. - Reagentes utilizados	29
III.2. - Obtenção da camada de nucleação	30
III.2.1.- Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)	30
III.2.2.- Método de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)	31
III.3. - Deposição da camada de nucleação	33
III.4. - Síntese dos nanobastões	34

III.5. - Denominação adotada no trabalho.....	36
III.6. - Caracterização.....	37
III.6.1. - Difração de raios X (XRD).....	37
III.6.2. - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	37
III.6.3. - Análise termogravimétrica (TGA).....	37
III.6.4. - Viscosidade.....	38
III.6.5. - Microscopia eletrônica de varredura (SEM).....	38
III.6.6. - Espectroscopia Raman.....	38
III.6.7. - Espectroscopia de luminescência.....	39
III.6.8. - Medida do diâmetro médio dos nanobastões.....	39
III.6.9. - Medidas piezoelétricas.....	40
 IV - Capítulo IV: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	 41
IV.1. - Precursores da camada de nucleação de ZnO.....	41
IV.2. - Deposição da camada de nucleação de ZnO.....	43
IV.3. - Nanobastões obtidos via síntese hidrotermal.....	51
IV.4. - Nanobastões obtidos via deposição por banho químico – CBD.....	55
 V - Capítulo V: CONCLUSÕES.....	 73
 VI - Capítulo VI: BIBLIOGRAFIA.....	 75

LISTA DE FIGURAS

Figura 1:	Estrutura cristalina tipo wurtzita do ZnO: a) representação de quatro átomos na cela unitária (duas unidades fórmulas de ZnO), b) coordenação tetraédrica, c) simetria hexagonal e parâmetros de rede, d) visão de topo do sistema hexagonal ⁽¹³⁾ e e) planos polares (002) presentes na estrutura wurtzita.	3
Figura 2:	Representação da deformação do nanofio por uma força (f) aplicada perpendicularmente ao eixo z (a) antes e (b) após a aplicação da força (f). ⁽¹⁸⁾	7
Figura 3:	Representação da deformação do sólido provocada pela aplicação de uma força (f). ⁽²⁰⁾	9
Figura 4:	Deformação do sólido a partir de uma força (f) perpendicular ao material. ⁽²⁰⁾	10
Figura 5:	Diagrama de energia dos defeitos cristalinos presentes na estrutura do ZnO wurtzita. ⁽²⁶⁾	14
Figura 6:	Representação dos mecanismos de espalhamento Raman. ⁽³⁰⁾	16
Figura 7:	Representações das vibrações dos átomos de zinco e oxigênio atribuídas aos modos óticos do ZnO com estrutura wurtzita. ⁽¹³⁾	17
Figura 8:	Reações de síntese do precursor polimérico tipo Pechini. ⁽⁵⁷⁾	21
Figura 9:	Síntese de Zn(hex) ₂ via dupla decomposição do amônio. ⁽⁷⁴⁾	32
Figura 10:	Autoclave utilizada para a síntese dos nanobastões via síntese hidrotermal.	34
Figura 11:	Fluxograma das principais etapas envolvidas na obtenção dos nanobastões sobre o substrato.	35
Figura 12:	Representação das medidas das distâncias entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões.	39
Figura 13:	Montagem do dispositivo formado pelos nanobastões em substratos condutores de Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100) e montagem dos aparatos para a realização das medidas piezoelétricas: 1) substrato condutor, 2) nanobastões, 3) conectores e 4) Keithley....	40

Figura 14: Espectro no infravermelho do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ utilizado no método MOD.	41
Figura 15: Análise termogravimétrica do precursor polimérico e do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ em atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}).	42
Figura 16: Difrátograma de raios X do produto de decomposição do precursor polimérico e do $\text{Zn}(\text{hex})_2$ a 700°C por 2 h.	43
Figura 17: Reação de formação do filme de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ sobre o substrato de SiO_2/Si	44
Figura 18: Reação de formação do filme de HMDS sobre o substrato de SiO_2/Si	45
Figura 19: Micrografia de SEM-FEG dos nanobastões de ZnO crescidos sobre o substrato com HMDS e camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$	46
Figura 20: Difrátograma de raios X das camadas de nucleação de ZnO obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$	46
Figura 21: Difrátograma de raios X das camadas de nucleação de ZnO obtida via precursores polimérico.	47
Figura 22: Micrografias de SEM com magnificação de 30 k das amostras a) CN MOD 0,28/700/2 e b) CN MOD 0,28/1000/3 e micrografias de SEM-FEG das amostras c) CN MOD 0,1/700/2 e d) CN MOD 0,1/1000/3.	48
Figura 23: Micrografia de SEM-FEG das amostras: a) CN PCN 40/550/30, b) CN PCN 80/550/30, c) CN PCN 100/550/30, d) CN PCN 40/550/4, e) CN PCN 80/550/4 e f) CN PCN 100/550/4.	49
Figura 24: Micrografia de SEM-FEG das amostras: a) CN PCN 40/700/2, b) CN PCN 80/700/2 e SEM-HR da amostra c) CN PCN 100/700/2. ..	50
Figura 25: Micrografias de SEM-FEG da amostra NB PCN 40/700/2: obtida via síntese hidrotermal a) superfície e b) corte transversal.	52
Figura 26: Micrografias de SEM-FEG das amostras obtidas via síntese hidrotermal: a) NB MOD 0,1/1000/3, b) NB MOD 0,28/1000/3.	53

Figura 27: Micrografias de SEM-FEG das amostras obtidas via síntese hidrotermal: a) NB MOD 0,28/700/1 e b) amostra obtida via CBD NB MOD 0,28/700/1.....	54
Figura 28: Difratomogramas de raios X dos nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ pelo método de síntese hidrotermal.....	55
Figura 29: Micrografias de SEM-FEG das amostras: a) NB PCN 40/550/4, b) NB PCN 80/550/4 e c) NB PCN 100/550/4 e histograma da distribuição de distâncias entre vértices das amostras d) NB PCN 40/550/4, e) NB PCN 80/550/4 e f) NB PCN 100/550/4.	57
Figura 30: Micrografias de SEM-HR das amostras: a) NB PCN 40/550/30, b) NB PCN 80/550/30 e c) NB PCN 100/550/30 e histograma da distribuição de diâmetro entre vértices das amostras d) NB PCN 40/550/30, e) NB PCN 80/550/30 e f) NB PCN 100/550/30.	58
Figura 31: Micrografias de SEM-HR da amostra: a) NB PCN 40/700/2 e SEM-FEG das amostras b) NB PCN 80/700/2 e c) NB PCN 100/700/2 e histograma da distribuição de diâmetro entre vértices das amostras d) NB PCN 40/700/2, e) NB PCN 100/700/2 e f) NB PCN 100/700/2.....	59
Figura 32: Variação da distância média entre os vértices dos nanobastões crescidos por CBD sobre diferentes camadas de nucleação obtidas via precursor polimérico em função da viscosidade da solução precursora da camada de nucleação.	60
Figura 33: Difratomogramas de raios X dos nanobastões de ZnO crescidos por CBD sobre diferentes camadas de nucleação obtidas via precursor polimérico.....	63
Figura 34: Espectros Raman: a) dos nanobastões de ZnO obtidos sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via precursor polimérico, b) dos pós obtidos via tratamento térmico do precursor polimérico e $\text{Zn}(\text{hex})_2$ e dos pós obtidos na síntese CBD.....	63

Figura 35: Espectros Raman: a) das camadas de nucleação de ZnO obtidas via precursores polimérico e b) do substrato de SiO ₂ /Si.	64
Figura 36: Espectros de excitação de fotoluminescência com emissão em 600 nm dos nanobastões crescidos por CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico.	65
Figura 37: Espectros de emissão de fotoluminescência com excitação em 375 nm dos nanobastões de ZnO crescidos por CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico com diferentes viscosidades e tratada termicamente em diferentes temperaturas.	66
Figura 38: Espectros de emissão de fotoluminescência com excitação em 275 nm dos nanobastões de ZnO crescidos por CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico com diferentes viscosidades e tratada termicamente em diferentes temperaturas.	66
Figura 39: Distribuição da razão entre a intensidade de emissão em 375 nm pela intensidade de emissão em 600 nm dos nanobastões de ZnO excitados em 275 nm, obtidos via precursor polimérico.	67
Figura 40: Micrografias de SEM dos nanobastões de ZnO crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico com viscosidade de 100 cP sobre o substrato Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100) tratado térmico a 700 °C por 2 h.	68
Figura 41: Espectros Raman: a) das camadas de nucleação de ZnO obtida via precursor polimérico sobre o substrato de Pt/Ti/SiO ₂ /Si(100) e b) dos nanobastões de ZnO crescidos via CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico.	69
Figura 42: Curva de tensão elétrica x corrente elétrica do dispositivo formado pelos nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico e tratada termicamente a 550 °C por 4 h.	70

Figura 43: Resposta piezoelétrica do dispositivo formado pelos nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico e tratada termicamente a 550 °C por 4 h.	71
Figura 44: Representação da tensão elétrica formada nos nanobastões de acordo com a deformação aplicada. ⁽¹⁸⁾	71

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis de energias atribuídas aos defeitos presentes na estrutura cristalina do ZnO wurtzita. ⁽²⁶⁾	14
Tabela 2: Modos óticos de espalhamento Raman para o ZnO com estrutura cristalina tipo wurtzita.	18
Tabela 3: Reagentes utilizados neste trabalho.....	29
Tabela 4: Camadas de nucleação de ZnO obtidas via precursores poliméricos.	31
Tabela 5: Camadas de nucleação de ZnO obtidas via Zn(hex) ₂	32
Tabela 6: Exemplos da denominação adotada neste trabalho.....	36
Tabela 7: Resultados obtidos para a formação do filme do precursor para as diferentes metodologias de tratamento de superfície do substrato. ..	44
Tabela 8: Distância entre vértices das faces hexagonais dos nanobastões de ZnO sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via precursor polimérico.	56
Tabela 9: Atribuições dos defeitos cristalinos no ZnO que contribuem majoritariamente para a emissão na região de 600 nm.....	65

LISTA DE SÍMBOLOS

$\mathcal{A}$	Ampère
A	Área
B	Constante elástica
$\mathcal{C}$	Coulomb
C	Capacitância
E	Campo elétrico
eV	Elétron-volts
e_v	Variação de energia entre níveis eletrônicos
E_z	Campo elétrico no eixo z
F	Farad
f	Força mecânica
g	Grama
G	Módulo de cisalhamento
I	Momento de inércia
J	Joule
k	Acoplamento eletromecânico
L	Comprimento
m	Metro
N	Newton
P	Dipolo induzido
T	Metade da espessura dos nanofios
V	Volts
V_m	Tensão elétrica da ponta do AFM
V_s	Tensão elétrica dos nanofios
W	Watts
Y	Módulo elástico
ϵ	Coeficiente de deformação
ϵ_z	Coeficiente de deformação na direção z

$\varepsilon_{\perp}$	Coeficiente de deformação no plano basal
ϑ	Coeficiente de Poisson
d	Coeficiente piezoelétrico
d_{31}	Coeficiente piezoelétrico na direção do plano basal
d_{33}	Coeficiente piezoelétrico na direção z
L_0	Comprimento inicial
Δx	Deformação dos nanofios
$h\nu_s$	Energia do fóton emitido
$h\nu_i$	Energia do fóton incidente
a	Espessura dos nanofios
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
Ω	Ohm
α	Polarizabilidade
ΔV	Tensão elétrica
σ	Tensão mecânica
p_z^{Piezo}	Tensor piezoelétrico
ΔL	Variação de comprimento
ΔE_d	Variação de energia de deformação elástica

LISTA DE ABREVIATURAS

0D.....	Pontos quânticos (<i>quantum dots</i>)
1D.....	Fio quântico (<i>quantum wire</i>)
2D.....	Poço quântico (<i>quantum well</i>)
3D.....	Sólido estendido (<i>bulk</i>)
AFM.....	Microscópio de força atômica
ALD	Deposição de camadas atômicas (<i>Atomic layer deposition</i>)
CBD.....	Deposição por banho químico
CVD.....	Deposição de vapor químico
FTIR	Espectrofotômetro com transformada de Fourier
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor (<i>fluorine doped tin oxide</i>)
HMTA	Hexametilenotetramina
ITO	Óxido de estanho dopado com índio (<i>indium tin oxide</i>)
LED	Diodo emissor de luz (<i>light-emitting diode</i>)
MFP.....	Microscópio de força piezoelétrica
MOCVD.....	Deposição de vapor químico de metalorgânico
MOD.....	Deposição de precursores metalorgânicos
PLD	Deposição por laser pulsado
PZT	Titanato zirconato de chumbo
RC.....	Circuito resistor/capacitor
SEM	Microscópio eletrônico de varredura
SEM-FEG.....	Microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo
SEM-HR	Microscópio eletrônico de varredura de alta resolução
UV	Ultravioleta
VLS	Vapor-líquido-sólido
XRD.....	Difração de raios X
Zn(hex) ₂	2-etilhexanoato de zinco

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1.1. - Preliminares

O termo *energy harvesting* é aplicado a dispositivos capazes de converter diferentes tipos de energia em energia elétrica. Dentre os materiais com esta capacidade têm-se os materiais piezelétricos que convertem energia vibracional e transformam em energia elétrica. Estes materiais podem ser usados como fornecedores de energia para outros dispositivos como sensores, possibilitando o uso destes sensores em locais remotos, como em monitoramento de florestas. ⁽¹⁻²⁾

Dentre os materiais piezoelétricos mais investigados na literatura têm-se o quartzo (SiO_2), óxido de zinco (ZnO), titanato zirconato de chumbo (PZT) - $[\text{Pb}(\text{Zr}_x\text{Ti}_{1-x})\text{O}_3]$, arseneto de gálio (GaAs), carbeto de silício (SiC) e nitreto de alumínio (AlN). O quartzo não é um bom transdutor eletromecânico uma vez que a sua resistência elétrica em temperatura ambiente é muito elevada. O ZnO, PZT e o AlN são facilmente incorporados aos sistemas microeletrônicos. Entretanto, a reprodutibilidade dos filmes de AlN para a aplicação eletrônica é mais difícil de ser controlada e o PZT é constituído de chumbo, um metal pesado, que o torna incompatível para o seu uso em dispositivos eletrônicos destinados à biosistemas. Além disso, este também pode ser uma fonte de contaminação para o meio ambiente. Já o GaAs e o SiC possuem baixo coeficiente piezoelétrico. Contudo, o ZnO apresenta a vantagem de ter boa propriedade piezoelétrica, alto acoplamento eletromecânico e adicionalmente é biocompatível, o que possibilita a utilização deste em dispositivos eletrônicos destinados à sistemas biológicos. ^(3 - 6)

Alguns autores destacam ser possível desenvolver novos dispositivos eletrônicos com alto desempenho, como dispositivos piezoelétricos, fotovoltaicos, fotoeletrônicos através do controle de tamanho, morfologia e orientação do ZnO cristalinos com alta área superficial sobre substratos. ^(2, 5, 7)

Para aumentar a área superficial utilizam-se materiais em escala nanométrica. Estes materiais são denominados de nanomateriais e são definidas como materiais que apresentam tamanho menor que 100 nm.

As nanoestruturas são classificadas de acordo com as dimensões. Um sólido estendido denomina-se 3D. Quando a redução de tamanho ocorre somente em uma dimensão do material denomina-se 2D; quando duas dimensões são reduzidas denomina-se 1D e quando as três dimensões são reduzidas denomina-se 0D, também conhecida como *quantum dot*. Nos *quantum dots* a maior parte dos átomos da estrutura cristalina estão localizados na superfície do material. ⁽⁸⁾

Quando ocorre a diminuição do volume do material para escalas nanométricas a proporção de átomos na superfície aumenta, com isso a razão área/volume é maior do que para o sólido estendido. ⁽⁸⁾ Devido a esta característica, novas propriedades químicas e físicas podem surgir em um nanomaterial. A explicação mais aceita pela comunidade científica é que as novas propriedades são decorrentes do efeito de superfície e do confinamento quântico que promove o tunelamento dos elétrons no material. ⁽⁸⁾

Schoenhalz et al. ⁽⁹⁾ fizeram um estudo teórico do efeito do tamanho sobre as propriedades do ZnO. Constatou-se que nanoestruturas de ZnO com diâmetro de 1,6 nm, 1,4 nm e 1,1 nm possuem diferentes valores de energia da banda proibida, sendo 2,39 eV, 2,90 eV e 3,93 eV respectivamente. A distribuição dos átomos de zinco e dos átomos de oxigênio na superfície, bem como o momento magnético do ZnO também se alteram devido ao efeito de tamanho. Com isso, nota-se o aumento do interesse em estudar o ZnO em escala nanométrica.

1.2. - Estrutura cristalina do ZnO

O ZnO é um semicondutor cristalino tipo-n do grupo II-V e apresenta 3 tipos de estrutura cristalina: wurtzita, zinco-blenda e tipo NaCl. A estrutura cristalina tipo wurtzita é a mais estável em condições ambiente. Esta possui banda proibida de 3,37 eV e sistema cristalino hexagonal com grupo espacial $P6_3mc$ com parâmetros

de rede $a = 0,3296 \text{ nm}$ e $c = 0,52065 \text{ nm}$. A estrutura cristal tipo zinco-blenda é estabilizada quando o ZnO cresce em substrato com estrutura cristalina cúbica e a estrutura cristalina tipo NaCl pode ser obtida em altas pressões. ^(10 - 11)

Na Figura 1 tem-se a representação da estrutura tipo wurtzita, na qual se observa que cada átomo de zinco, assim como os átomos oxigênio possuem coordenação tetraédrica. ⁽¹²⁾

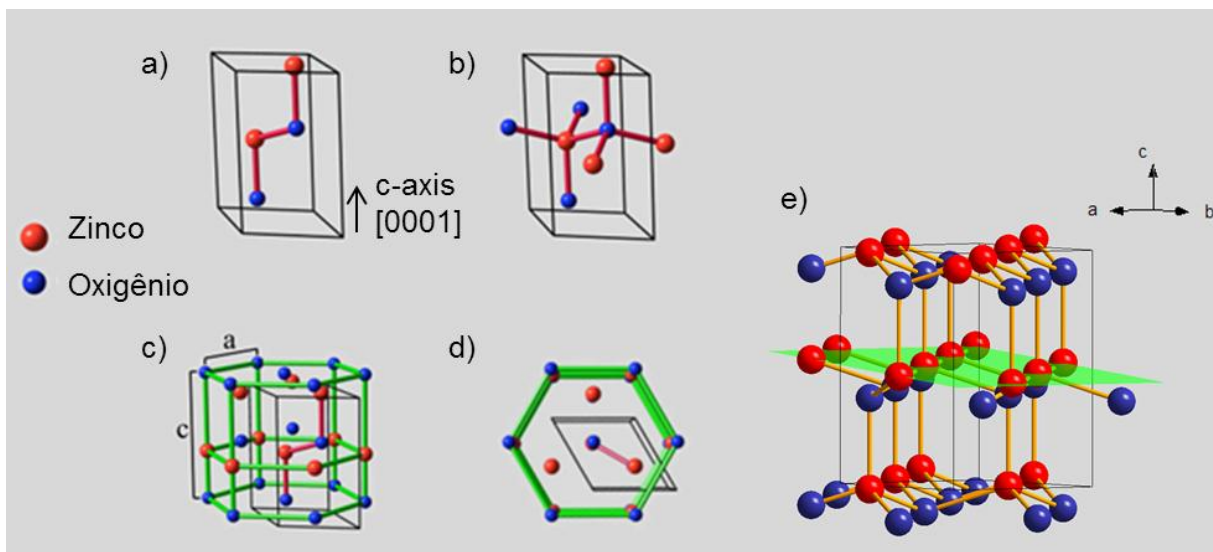


Figura 1: Estrutura cristalina tipo wurtzita do ZnO: a) representação de quatro átomos na cela unitária (duas unidades fórmulas de ZnO) , b) coordenação tetraédrica, c) simetria hexagonal e parâmetros de rede, d) visão de topo do sistema hexagonal ⁽¹³⁾ e e) planos polares (002) presentes na estrutura wurtzita.

Também se observa na Figura 1 os planos polares referentes ao plano do zinco (0001) e referente ao plano do oxigênio $(000\bar{1})$ na direção de crescimento [0001]. O ZnO também apresenta os planos apolares de crescimento $(2\bar{1}10)$ e $(01\bar{1}0)$. ^{(11, 14).}

A estrutura cristalina tipo wurtzita é uma estrutura assimétrica e não possui centro de inversão. Dessa forma, ao exercer uma pressão sob a estrutura, ocorre um deslocamento do centro de gravidade da carga negativa em relação ao centro de gravidade da carga positiva. Este deslocamento gera um momento de dipolo elétrico na estrutura. Se todas as estruturas tetraédricas do material apresentarem a mesma

orientação de momento de dipolo, o cristal irá apresentar um momento de dipolo macroscópico. Os materiais que apresentam esta característica são denominados de piezoelétricos. ⁽¹⁴⁾

1.3. - Efeito Piezelétrico

A propriedade piezoelétrica foi descoberta por Pierre e Jacques Curie em 1880. Eles observaram que ao exercer uma pressão sobre um pequeno cristal de quartzo gerava-se um potencial elétrico na superfície do material e quando eles aplicavam uma tensão elétrica sobre a superfície do quartzo, o material respondia com uma deformação física. ⁽¹⁵⁾

A propriedade piezoelétrica ocorre em cristais iônicos que cristalizam em estruturas cristalinas sem centro de inversão. Materiais que apresentam esta característica são usados extensivamente como transdutores eletromecânicos e como osciladores altamente estáveis em controlador de frequência. Para serem usados como transdutores é necessário que o cristal tenha um alto coeficiente piezoelétrico. Para o uso do cristal piezoelétrico como controladores de frequência é importante que o cristal tenha boa estabilidade mecânica e térmica, sendo o α -quartzo, o cristal mais utilizado para esta finalidade. ⁽¹⁵⁾

O α -quartzo possui uma sensibilidade de massa de pg cm^{-2} na presença de vácuo ⁽¹⁵⁾, coeficiente piezoelétrico de $2,3 \text{ pC N}^{-1}$ e acoplamento eletromecânico (k) de 0,0014. ⁽⁴⁾ Além disso, o quartzo também é um excelente isolante elétrico em temperatura ambiente. A 20°C a resistência elétrica do quartzo é da ordem de $10^{14} \Omega \text{ cm}^{-1}$ e a tensão elétrica é da ordem de 10^6 V cm^{-1} . Logo, a corrente elétrica é da ordem de $10^{-8} \text{ A cm}^{-1}$. Já em altas temperaturas o quartzo apresenta uma condutividade maior decorrente de traços de impureza no cristal. A 1000°C a resistência é menor, na ordem de $10^4 \Omega \text{ cm}^{-1}$. ⁽¹⁶⁾

Devido às suas características eletrônicas o quartzo não é muito utilizado como transdutor eletromecânico, mas sim como oscilador altamente estável em controladores de frequência. Como transdutores eletromecânicos podem ser

utilizados PZT, AlN e ZnO, entre outros. O PZT é constituído de chumbo, o que pode fazer com que seja uma fonte de contaminação para o meio ambiente e a reprodutibilidade dos filmes de AlN para a aplicação eletrônica é mais difícil de ser controlada. Com relação ao ZnO, este possui alto coeficiente de acoplamento eletromecânico ($k = 0,15 - 0,33$), alto coeficiente piezoelétrico ($d_{33} = 12 \text{ pC N}^{-1}$) e além disso, é fácil o controle das propriedades do filme fino de ZnO para a aplicação eletrônica.⁽⁴⁾

No sólido estendido de ZnO, a propriedade piezoelétrica é resultante da forte polarização da ligação entre o zinco e o oxigênio na estrutura cristalina tipo wurtzita.⁽¹⁷⁾ Conforme a direção de aplicação da força de tensão e de deformação, os módulos de elasticidade e cisalhamento do ZnO geram uma descentralização dos cátions e ânions na estrutura cristalina, formando uma diferença da distribuição de cargas no material. Quando os vetores relacionados a esta variação de carga se somam, gera uma resultante de tensão elétrica, também conhecido como efeito piezoelétrico.⁽¹¹⁾

O ZnO com estrutura cristalina tipo wurtzita apresenta três coeficientes piezoelétricos independentes, sendo que dois destes são referentes à polarização na direção z, os quais resultam no tensor piezoelétrico (P_z^{Piezo}).⁽¹¹⁾

$$P_z^{Piezo} = d_{33}\varepsilon_z + d_{31}\varepsilon_{\perp} \quad (1)$$

Os parâmetros d_{33} e d_{31} correspondem aos coeficientes piezoelétricos, ε_z e $\varepsilon_{\perp}$ à deformação no eixo z e no plano basal, respectivamente. O tensor piezoelétrico é fixado na direção positiva do cátion para o ânion.⁽¹¹⁾

Recentemente Wang et al.⁽¹⁸⁾ publicaram vários trabalhos referentes às medidas piezoelétricas em nanofios de ZnO. Em suas pesquisas utilizou-se o microscópio de piezo-resposta (MFP) para gerar pressão nos fios e medir a tensão elétrica resultante do efeito piezoelétrico. Wang et al. cresceram os nanofios de ZnO em substrato de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, pela técnica de vapor-líquido-sólido (VLS) empregando partículas de Au como catalisador.

Para um dispositivo com área de $100 \mu\text{m}^2$, estimou-se que cada nanofio recebe uma força de 0,05 fJ e gera uma tensão elétrica de aproximadamente 8 mV, sendo a densidade de energia gerada pelo dispositivo de aproximadamente $10 \text{ pW } \mu\text{m}^{-2}$.⁽¹⁸⁾ Também se observou que ocorre uma distribuição do potencial elétrico quando os nanofios são torcidos pela ponta do microscópio, sendo que a região onde o material está tensionado (esticado) a tensão elétrica é positiva e na região onde o material é comprimido, a tensão elétrica é negativa.^(10, 18, 19)

Os autores aproximam os cálculos de piezoeletricidade de filmes finos para os nanofios e consideram que o nanofio e o microscópio de piezo-resposta formam um circuito tipo resistor/capacitor (RC). No estudo foi utilizada uma resistência no AFM de 500 MΩ e a capacitância (C) gerada pelo sistema foi de 1,2 pF. A tensão elétrica gerada (ΔV) é resultante da tensão elétrica da ponta do AFM (V_m) menos a tensão elétrica gerada pelo nanofio (V_s), sendo que a V_m aproxima-se de zero.⁽¹⁸⁾

$$\Delta V = V_m - V_s \quad (2)$$

Com isso, a energia resultante (ΔE) do circuito RC é dada por:⁽¹⁸⁾

$$\Delta E = \frac{\Delta V^2 C}{2} \quad (3)$$

onde ΔV é a tensão elétrica gerada e C é a capacitância do sistema.

Para gerar a tensão elétrica no nanofio, uma força (f) proveniente da ponta do microscópio de piezo-resposta é aplicada perpendicularmente ao eixo z resultando em uma deformação (Δx) (Figura 2).⁽¹⁸⁾

A força (f) aplicada é inversamente proporcional ao comprimento (L) do nanofio, sendo a força definida por:⁽¹⁸⁾

$$f = \frac{3YI\Delta x}{L^3} \quad (4)$$

onde (Y) é o módulo elástico do material, (I) o momento de inércia e (L) o comprimento dos nanofios.

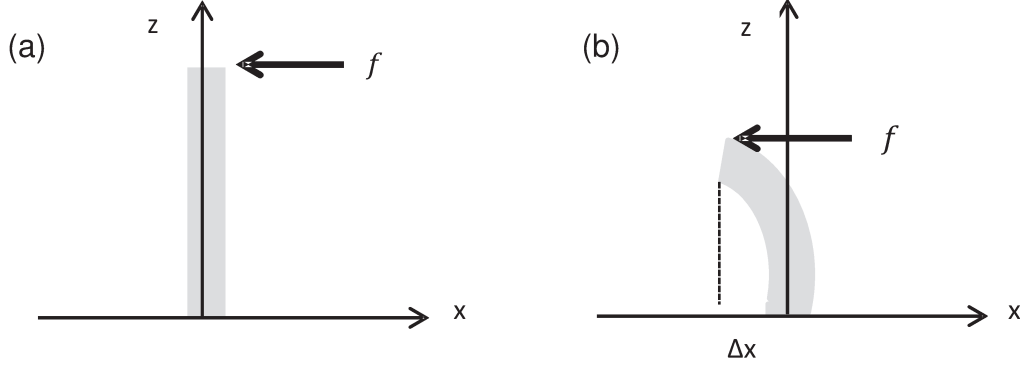


Figura 2: Representação da deformação do nanofio por uma força (f) aplicada perpendicularmente ao eixo z (a) antes e (b) após a aplicação da força (f).⁽¹⁸⁾

A força (f) aplicada perpendicularmente ao eixo z resulta na energia de deformação elástica (ΔE_d) descrita por:⁽¹⁸⁾

$$\Delta E_d = \frac{3YI\Delta x}{2L^3} \quad (5)$$

A deformação dos nanofios gera um deslocamento nos centros e cargas no sólido, proporcionando a formação de um campo elétrico (E_z) na estrutura cristalina, que é dependente do coeficiente piezoelétrico (d_{33}) e da deformação (ε) no eixo z .⁽¹⁸⁾

$$E_z = \frac{\varepsilon}{d_{33}} \quad (6)$$

O campo elétrico (E_z) é resultante da tensão elétrica dos nanofios (V_s) gerada pelos momentos de dipolos criados na estrutura cristalina com a deformação do material, onde d corresponde ao coeficiente piezoelétrico e a à metade da espessura do nanofio (T).⁽¹⁸⁾

$$V_s = \frac{afL^2}{2dYI} \quad (7)$$

Substituindo a Equação 4 na 7 tem-se que a tensão elétrica de superfície dos nanofios gerada (V_s) pela aplicação da força é: ⁽¹⁷⁾

$$V_s = \frac{3a\Delta x}{2Ld} = \frac{3\mu T |\Delta x|}{4Ld} \quad (8)$$

A eficiência de conversão é a razão entre a variação da energia elétrica gerada (ΔE) e a variação de energia de deformação elástica (ΔE_d). ⁽¹⁸⁾

$$Eficiência = \frac{\Delta E}{\Delta E_d} = \frac{3T^2 LC}{16 d^2 YI} \quad (9)$$

Desta forma, os estudos realizados por Wang et al. ⁽¹⁸⁾ mostram que o comprimento dos nanofios (L) apresenta uma relação linear com a eficiência de conversão de energia mecânica para energia elétrica, enquanto que a espessura (T) dos nanofios apresenta uma relação quadrática com a eficiência de conversão energética.

Entretanto, como se trata de um sólido cristalino, a relação entre o comprimento e espessura deve ser estudada, uma vez que, nanofios mais espessos e comprimentos menores necessitam de uma força de maior intensidade para a deformação do sólido. Por isso, a possibilidade de ocorrer cisalhamento na estrutura cristalina é maior.

Logo, as propriedades microestruturais do material tornam-se um fator importante para a resposta piezoelétrica. Desta forma, a relação entre o comprimento e a espessura deve ser tal que permita ocorrer a deformação do material e maximizar a eficiência de conversão de energia mecânica em energia elétrica de modo que as medidas piezoelétricas sejam reproduzíveis sem provocar cisalhamento na estrutura do sólido ou mesmo o desprendimento dos nanofios do substrato.

1.4. - Propriedades mecânicas

As características da estrutura cristalina são responsáveis por gerar diferentes propriedades mecânicas nos sólidos como: rigidez, elasticidade e piezoeletricidade. Sólidos com estrutura cristalina hexagonal possuem 5 módulos elásticos independentes: C_{11} , C_{33} , C_{12} , C_{13} e C_{44} . Os modos C_{11} e C_{33} correspondem às alterações longitudinais nas direções $[1000]$ e $[0001]$ respectivamente. Os modos C_{44} e $C_{66}=(C_{11}-C_{12})/2$ são modos transversais que se propagam na direção $[1000]$ e $[0001]$ e o modo C_{13} se propaga na direção $[0011]$. Estes módulos estão relacionados com a constante elástica (B) da estrutura hexagonal. ⁽²⁰⁾

$$B = \frac{(C_{11}+C_{12})C_{33}-2C_{13}^2}{C_{11}+C_{12}+2C_{33}-4C_{13}} \quad (10)$$

A constante elástica (B) é um parâmetro usado para o cálculo do módulo elástico do material, no qual é considerado o comprimento e a área onde é aplicada uma força, como mostra a Figura 3. ⁽²⁰⁾

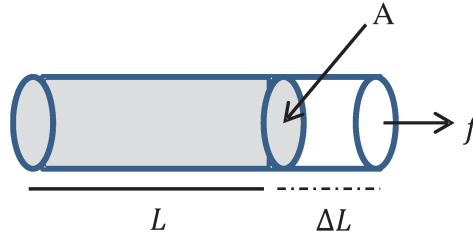


Figura 3: Representação da deformação do sólido provocada pela aplicação de uma força (f). ⁽²⁰⁾

O módulo elástico ou módulo de Young (Y) para estrutura isotrópica é definido de acordo com uma força (f) aplicada em uma determinada área (A) e o deslocamento gerando no sólido (ΔL). ⁽²⁰⁾

$$Y = \frac{\sigma \text{ (Tensão mecânica)}}{\varepsilon \text{ (Deformação)}} = \frac{f/A}{\Delta L/L} = 3B(1 - 2\nu) \quad (12)$$

O coeficiente de Poisson (ϑ) corresponde à deformação transversal a direção da força aplicada e é definido como: ⁽²⁰⁾

$$\vartheta = \frac{c_{13}}{(c_{11} + c_{12})} \quad (13)$$

O módulo de cisalhamento ou rigidez (G) está relacionado com a deformação no sólido decorrente da aplicação de uma força (f) perpendicular a um corpo e a deformação gerada por esta força, como mostra a Figura 4. ⁽²⁰⁾

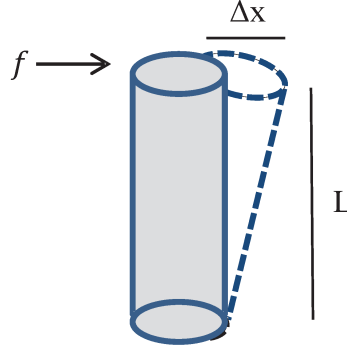


Figura 4: Deformação do sólido a partir de uma força (f) perpendicular ao material. ⁽²⁰⁾

O módulo de cisalhamento (G) para material isotrópico é definido por: ⁽²⁰⁾

$$G = \frac{f/A}{\Delta x/L} = \frac{Y}{2(1+\vartheta)} \quad (14)$$

O ZnO com estrutura cristalina tipo wurtzita tem estrutura cristalina anisotrópica, ou seja, as propriedades mecânicas variam com a direção do material ⁽¹¹⁾. Logo, para determinar os módulos de cisalhamento e de elasticidade para cristais anisotrópicos todas as constantes elásticas devem ser determinadas. ⁽²⁰⁾ Entretanto, constata-se que o comprimento das nanoestruturas de ZnO contribuem diretamente no valor do módulo elástico bem como no valor do módulo de cisalhamento, sendo que o aumento da área (A), ou seja, da espessura dos nanofios (T), requer uma

força (f) aplicada de maior intensidade e/ou nanofios com maior comprimento (L) para obter a mesma deformação no material. Desta forma, a relação de espessura (T) e comprimento (L) dos nanofios de ZnO é importante para as propriedades mecânicas e piezoelétrica do mesmo.

1.5. - Propriedades de luminescência

A estrutura cristalina dos sólidos também determina o efeito luminescente, o qual consiste na emissão de radiação eletromagnética pelo material quando excitado. A estrutura cristalina permite a combinação de diferentes orbitais atômicos para a formação das bandas de energias dos materiais cristalinos, sendo estas bandas características para cada tipo de estrutura cristalina e cada tipo de espécie envolvida.⁽²¹⁾

No efeito luminescente o elétron ganha energia suficiente para ser promovido a um nível de energia maior. A excitação do elétron pode ocorrer por diferentes fontes de energia, sendo que para cada tipo de excitação, o processo utilizado para excitar os elétrons recebe um nome diferente. Por exemplo: na excitação por reação química o processo é denominado de quimioluminescência; por absorção de fótons, tem-se a fotoluminescência; por energia térmica, termoluminescência; pela aplicação de corrente elétrica, eletroluminescência; por feixe de elétrons, catodoluminescência; entre outras.⁽²¹⁾

O ZnO apresenta propriedades fotoluminescente, catodoluminescente⁽¹¹⁾ e eletroluminescente⁽²²⁾. A excitação do ZnO ocorre com a absorção de energia para promover a transição eletrônica do elétron da banda de valência para a banda de condução, cuja transição gera um buraco de carga positiva na banda de valência. O par elétron-buraco interage entre si através da força coulômbica e recebe o nome de éxciton. A recombinação do par elétron-buraco ocorre com a emissão de energia, podendo ser de modo radiativo ou não radiativo. O decaimento pode ocorrer de modo direto da banda de valência para a banda de condução ou de modo indireto, no qual o elétron passa pelos níveis de energia intermediários na banda proibida.^(11, 22)

Os níveis de energia intermediários na banda proibida são formados pelos defeitos na rede cristalina, como a presença de zinco intersticial (Zn_i), oxigênio intersticial (O_i), vacâncias de zinco (V_{Zn}) e vacância de oxigênio (V_O). Estes defeitos normalmente estão relacionados com a morfologia, estrutura, cristalinidade e tamanho do cristal. ⁽²²⁾

O ZnO apresenta emissão na região do UV (380 nm) e na região do visível: na região do verde (500 nm a 550 nm), amarelo (550 nm a 600 nm) e laranja (600 nm a 650 nm) e vermelho (650 nm). ⁽²³⁾

A emissão em 380 nm é proveniente da transferência do elétron da banda de condução para a banda de valência. A emissão na região do visível é decorrente de decaimentos radiativos dos elétrons na banda de condução para os defeitos eletrônicos presentes na banda proibida. Estes defeitos são decorrentes das condições de crescimento cristalino e métodos usados na síntese do óxido. ⁽²²⁾ A razão da intensidade da emissão na região do UV e do visível indica a qualidade cristalina do óxido. ⁽²³⁾ Estas características também permitem ao ZnO uma promissora aplicação no desenvolvimento de diodos emissores de luz (LED). ⁽²⁴⁾

Entretanto, há controvérsias quanto à origem das emissões na região do visível. Alguns autores atribuem a emissão ao decaimento radiativo do elétron para os níveis intermediários da banda proibida ou ao decaimento do elétron dos níveis intermediários da banda proibida para a banda de valência. ^(11, 22, 23, 25)

Várias hipóteses tentam explicar a emissão na região do verde, entretanto não existe um consenso no meio científico. Segundo o levantamento feito por Djuricic et al. ⁽²⁶⁾ encontra-se trabalhos que atribuem a emissão na região do verde à vacâncias de Zn, vacância de oxigênio e oxigênio intersticial.

A emissão na região do amarelo-laranja tem sido associada a oxigênio intersticial, ^(27, 26) vacâncias de oxigênio, ⁽²⁸⁾ vacâncias de zinco ⁽²²⁾ e à presença de grupos hidroxila. Entretanto, não existe um consenso de como cada tipo de defeito interfere na emissão na região do amarelo. ⁽²⁶⁾

A emissão na região do visível de nanoestruturas pode estar associada ao efeito de superfície, de modo que, o aumento da razão superfície-volume contribui para o aumento da emissão dos defeitos, ou seja, o aumento da intensidade da

banda na região do visível. ⁽²⁶⁾ Medidas de catodoluminescência indicam que os diferentes planos terminais do ZnO contribuem para as diferentes razões de intensidade entre a emissão na região do UV e do visível, sendo que quanto maior a porcentagem da superfície polar (0001) terminal, maior é a emissão na região do visível. ⁽²⁶⁾

As diferentes camadas de nucleação utilizadas para o crescimento do ZnO sobre substratos por processos hidrotermais também contribuem para as diferentes razões de emissão no UV e no visível, sendo que as nanoestruturas crescidas em soluções apresentam tipicamente emissão na região entre o amarelo-laranja. ⁽²⁶⁾

Na Figura 5 estão ilustrados os tipos de defeitos presentes no ZnO com estrutura cristalina tipo wurtzita, nos quais os termos V_{Zn} , V_{Zn}^- e V_{Zn}^{2-} referem-se às vacâncias de zinco com carga neutra, com uma carga e com duas cargas respectivamente; Zn_i^0 e Zn_i^t à zinco intersticial em sítios octaédricos e tetraédricos; Zn_i^+ e Zn_i^{2+} à zinco intersticial com uma e duas cargas positivas; V_o^0 e V_o à vacâncias de oxigênio neutro; V_o^+ e V_o^{2+} à vacâncias de oxigênio com uma e com duas cargas positivas; H_i e O_i à hidrogênio e oxigênio intersticiais; O_i^- e O_i^{2-} à oxigênio intersticial com uma e duas cargas negativas; O_{Zn} à zinco em sítio de oxigênio e V_oZn_i um par de vacância de oxigênio e zinco intersticial. ⁽²⁶⁾

Na Tabela 1 constam os valores de energia atribuídos a estes defeitos. ⁽²⁶⁾ Nota-se que existem diferentes energias atribuídas ao mesmo tipo de defeito cristalino mostrando desta forma que não há um consenso referente a estas atribuições.

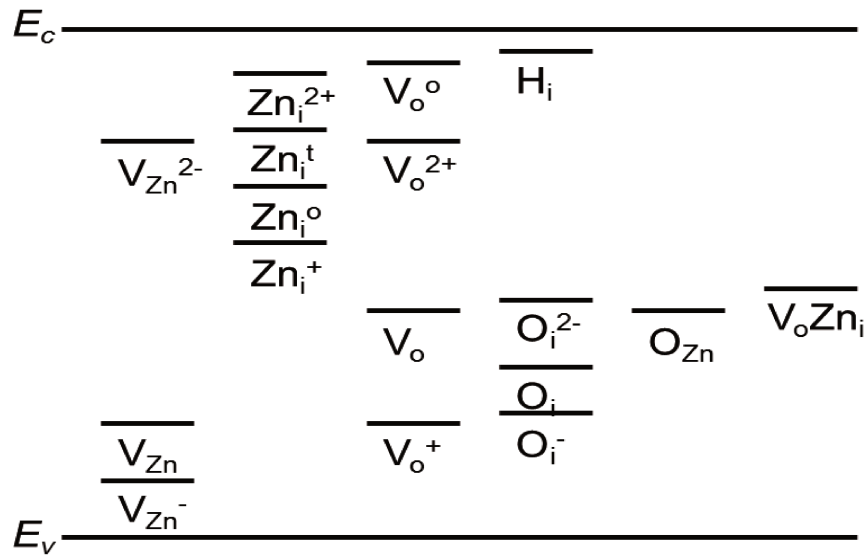


Figura 5: Diagrama de energia dos defeitos cristalinos presentes na estrutura do ZnO wurtzita.⁽²⁶⁾

Tabela 1: Níveis de energias atribuídas aos defeitos presentes na estrutura cristalina do ZnO wurtzita.⁽²⁶⁾

Defeitos	Nível de energia (eV)
V_{Zn}	1,72; 1,93; 2,2; 3,06
V_{Zn}^-	2,11; 2,6; 2,66; 2,95; 3,14
V_{Zn}^{2-}	0,56; 3,05
Zn_i^0	0,05; 0,061; 1,03
Zn_i^t	0,031; 0,1; 0,46
Zn_i^+	0,2; 0,25; 0,5; 0,99
Zn_i^{2+}	0,08; 0,15
V_o^0	0,05
V_o	1,62; 2,3; 2,56; 3,0
V_o^+	0,84; 2,0; 2,36; 3,1
V_o^{2+}	0,25; 0,61; 1,2
H_i	0,03 – 0,05
O_i	0,73; 2,28; 2,96
O_i^-	1,83; 3,02
O_i^{2-}	2,41; 2,61
O_{Zn}	2,38
V_oZn_i	2,16

1.6. - Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman consiste em irradiar a molécula com um feixe de fótons monocromáticos ($h\nu_i$), o qual irá interagir com os elétrons da molécula podendo provocar variação na energia vibracional e rotacional. Esta interação gera novos fótons ($h\nu_s$) com energias diferentes emitidos pela molécula.

O efeito Raman é ativo em moléculas que apresentam momento de dipolo induzido gerado pelo campo elétrico da radiação incidente, ou seja, a molécula deve apresentar polarizabilidade para que o campo elétrico da radiação possa gerar um momento de dipolo induzido, como mostra a Equação 15, onde o termo P representa o momento de dipolo induzido, α a polarizabilidade da molécula e E o campo elétrico da radiação incidente. ^(29, 30)

$$P = \alpha E \quad (15)$$

Os fótons espalhados pela molécula são classificados em três tipos de espalhamento: Rayleigh, anti-Stokes e Stokes. O espalhamento Rayleigh é o espalhamento elástico do fóton ($h\nu_i$), no qual a energia do fóton incidente e espalhada são as mesmas. O espalhamento anti-Stokes ocorre quando a molécula absorve o fóton, passa para um estado intermediário ou virtual e emite um fóton com energia maior do que fóton incidente ($h\nu_i + e_v$). Isso ocorre, pois o fóton incidente encontra a molécula em um estado energético excitado e quando esta emite o fóton, decai para o estado energético fundamental. O espalhamento Stokes consiste na emissão de um fóton com energia menor que o fóton incidente ($h\nu_i - e_v$). Isto acontece quando a molécula no estado fundamental absorve energia e passa para o estado intermediário e em seguida decai para um estado energético excitado. Na Figura 6 estão representados os diferentes tipos de espalhamento. ^(29, 30)

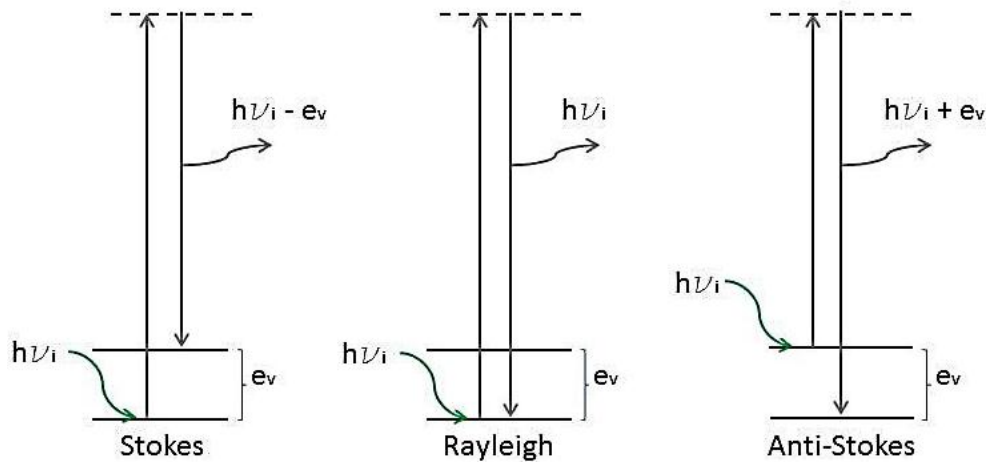


Figura 6: Representação dos mecanismos de espalhamento Raman. ⁽³⁰⁾

A técnica de espectroscopia Raman também é aplicada a cristais. Nestes, os fótons incidentes interagem com os fônons da rede cristalina. A interação dos fótons com os fônons podem ser construtivas ou destrutivas. Os fônons são *quantum* de energia correspondente às ondas de vibração da rede cristalina, geradas pelas vibrações atômicas da rede. Quando os átomos oscilam em fase entre si são gerados os modos vibracionais acústicos, quando os átomos oscilam fora de fase entre si são gerados os modos vibracionais óticos. ⁽³⁰⁾

Os modos vibracionais óticos e acústicos geram ondas que se propagam no sólido sendo que, quando os átomos deslocam paralelamente a propagação da onda na rede cristalina, são gerados os modos longitudinais; quando os átomos deslocam perpendicularmente à propagação da onda, são gerados os modos vibracionais transversais. ⁽³¹⁾

Para ocorrer a interação entre os fótons da radiação incidente com os fônons de rede, a radiação incidente deve ter comprimento de onda compatível com os fônons. O espalhamento Raman é obtido pela interação do fóton com os fônons gerados por vibrações de longo comprimento de onda, obtidos pelos modos óticos. A interação dos fótons com os fônons acústicos, ou seja, com as vibrações de baixo comprimento de onda, geram o espalhamento de Brillouin. ⁽³¹⁾

A espectroscopia Raman pode ser aplicada com radiação ressonante ou não ressonante. Para o Raman ressonante a radiação de excitação possui energia na

região de transição eletrônica da amostra, já o Raman não ressonante a radiação incidente possui energia menor do que a energia necessária para ocorrer uma transição eletrônica na amostra. ⁽³²⁾

Para saber se uma molécula ou cristal apresenta atividade no Raman é necessário saber qual é o grupo pontual da molécula ou o grupo espacial do cristal. A Tabela de caracteres correspondente ao grupo estudado, mostra quais as espécies de simetria apresentam polarizabilidade e que são ativas no Raman. O ZnO pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 e a Tabela de caracteres aponta a existência de 6 modos óticos: A_1 , E_1 , $2E_2$ e $2B_1$. As espécies de simetria ativas no Raman são A_1 , E_1 , $2E_2$. As espécies A_1 e E_1 são modos polares ativos no Raman e no IR, dividindo-se em modos óticos transversal (TO) e longitudinal (LO); as espécies E_2 (E_2^{Low} e E_2^{High}) são apolares e ativas somente no Raman e os modos B_1 não são ativos no Raman e no IR. ⁽¹¹⁾ A Figura 7 ilustra as vibrações do zinco e do oxigênio na estrutura cristalina do ZnO tipo wurtzita para os seis modos óticos.

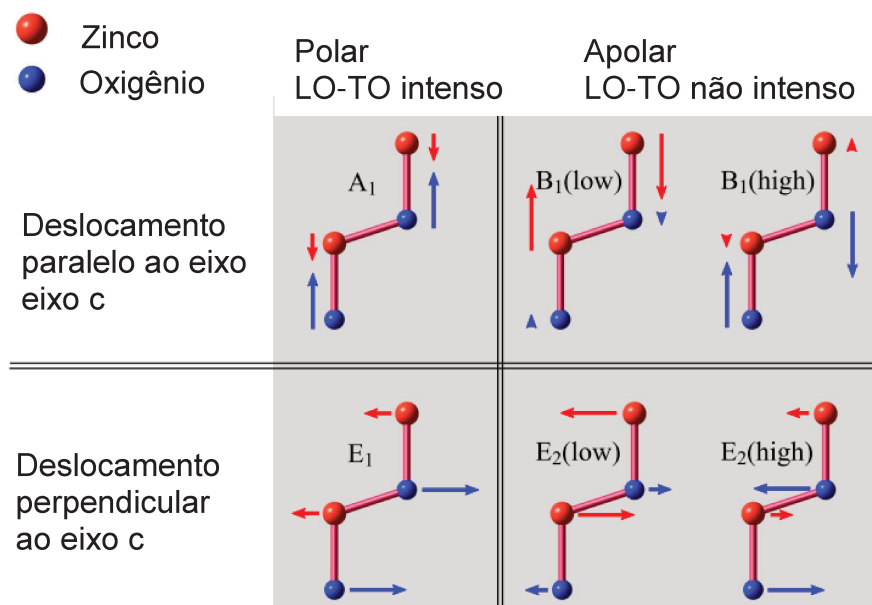


Figura 7: Representações das vibrações dos átomos de zinco e oxigênio atribuídas aos modos óticos do ZnO com estrutura wurtzita. ⁽¹³⁾

A formação da estrutura wurtzita é indicada pelo aparecimento dos modos E_2 no espectro Raman. ⁽³²⁾ Os modos E_2 e A_1 são observados para a radiação incidente paralelamente ao eixo-c, ou seja, na direção z, com polarização no plano x y. O deslocamento das bandas para regiões de menores energias indicam a presença de confinamento quântico dos fônons, ou seja, as vibrações da rede cristalina não se propagam em todo o material, mas ficam confinadas em uma região definida pelo volume da nanoestrutura. ⁽³³⁾ Na Tabela 2 são apresentados os modos óticos do ZnO tipo wurtzita e as regras de seleção para cada modo vibracional. A regra de seleção indica a orientação do eixo do laser incidente na amostra, plano de polarização do laser incidente e orientação da radiação produzida pela amostra respectivamente. ⁽³⁴⁾

Tabela 2: Modos óticos de espalhamento Raman para o ZnO com estrutura cristalina tipo wurtzita.

Modos	Número de onda (cm^{-1})	Regras de Seleção ⁽³⁴⁾
$A_1(\text{LO})$	574	$z(x,x)z$
$A_1(\text{TO})$	378	$x(z,z)z; x(y,y)x$
$E_1(\text{LO})$	590	$x(y,z)y$
$E_1(\text{TO})$	410	$x(y,z)y; x(y,z)x$
E_2^{Low}	99	$z(x,x)z; z(x,y)z; x(y,y)x$
E_2^{High}	438	$z(x,x)z; z(x,y)z; x(y,y)x$
$E_2^{\text{High}} - E_2^{\text{Low}}$	333	

Os modos TO são independentes da radiação de excitação e os modos LO são mais intensos em Raman ressonante, sendo o $E_1(\text{LO})$ o mais intenso. Os modos mais intensos no espectro Raman não ressonante são o E_2^{Low} e E_2^{High} . ^(31, 33)

Alguns autores observaram que para o espalhamento Raman ressonante do ZnO, os modos polares A_1 e E_1 apresentam deslocamento para a região do vermelho devido ao aquecimento do cristal causado pela energia da radiação incidente. ^(31, 35) Outros autores reportam que nanoplacas de ZnO, em Raman não ressonante, apresentam deslocamento dos modos polares para a região do vermelho e atribuem

este fenômeno ao efeito de confinamento de fônons gerados pelo efeito de tamanho.

⁽³⁶⁾ Portanto, a espectroscopia Raman pode monitorar o efeito de tamanho do ZnO.

1.7. - Síntese de ZnO

A síntese de ZnO pode ser realizada por diferentes métodos físicos e químicos como: deposição de vapor químico (CVD), ⁽³⁷⁾ deposição de vapor químico de metalorgânico (MOCVD), deposição por laser pulsado (PLD), *sputtering*, ⁽³⁸⁾ evaporação térmica, ⁽³⁹⁾ processo sol-gel, ⁽⁴⁰⁾ síntese hidrotermal, ^(41 - 44) deposição por banho químico (CBD), ^(46 - 50) deposição de precursores metalorgânicos (MOD) ⁽⁵¹⁾ e precursores polimérico, também conhecido como método Pechini ^(40, 52-54) entre outros. ^(11, 38)

Dentre os métodos citados, os métodos físicos são os mais utilizados na indústria de semicondutores, entretanto, possuem custo mais elevado uma vez que necessitam de equipamentos mais sofisticados.

Neste trabalho foi estudada a síntese de ZnO pelos métodos químicos de MOD, precursor polimérico, CBD e síntese hidrotermal. Os métodos precursores poliméricos e MOD foram utilizados para a formação de uma camada de nucleação constituída de grãos de ZnO sobre um substrato de silício e os métodos de CBD e síntese hidrotermal foram utilizados para o crescimento das nanoestruturas de ZnO sobre a camada de nucleação.

1.7.1. - Precursores Poliméricos (Método Pechini)

O método dos precursores poliméricos, também conhecido como método Pechini, baseia-se na formação de uma resina polimérica, na qual o quelato, proveniente da reação entre um cátion metálico com um ácido fraco, é aquecido com um álcool polidróxido. ⁽⁵⁵⁾ Durante o aquecimento ocorrem reações de esterificação e poliesterificação entre o álcool polidróxido, o ácido e o quelato de

modo que, o íon metálico se localize nas posições terminais da rede polimérica formando a resina polimérica. ⁽⁵⁷⁾

Os ácidos fracos normalmente utilizados são ácidos hidroxicarboxílicos como ácido cítrico, ácido acético e ácido maleico. O álcool polidróxido mais comumente usado é o etilenoglicol. ⁽⁵⁶⁾ A Figura 8 ilustra as reações envolvidas na síntese do precursor polimérico.

O método dos precursores poliméricos é muito utilizado na dopagem de materiais cerâmicos e na obtenção de pós cerâmicos com pequeno tamanho de partícula. As vantagens deste método consistem em permitir boa homogeneidade da dispersão dos cátions metálicos e controle estequiométrico das espécies envolvidas. ⁽⁵⁴⁾

O método dos precursores poliméricos também mostrou ser um bom método para a formação de filmes finos. A deposição pode ser feita através da técnica de *spin coating* ou *dip coating*. De acordo com os estudos para obter filmes finos com boa aderência, homogeneidade e livres de trincas são necessários controlar alguns parâmetros do precursor polimérico como: viscosidade, concentração iônica, ⁽⁵²⁾ condições de deposição e de tratamento térmico. ^(58, 59)

1.7.2. - Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)

O método MOD consiste em tratar termicamente um precursor metalorgânico para se obter o óxido do mesmo. O composto metalorgânico é um composto formado por um cátion metálico que interage com um radical orgânico por meio de um heteroátomo. No método MOD, os precursores devem decompor diretamente sem evaporar, fundir ou mesmo deixar resíduos de carbono, deve ter alto teor de metal e alta solubilidade em solventes orgânicos. ⁽⁵¹⁾

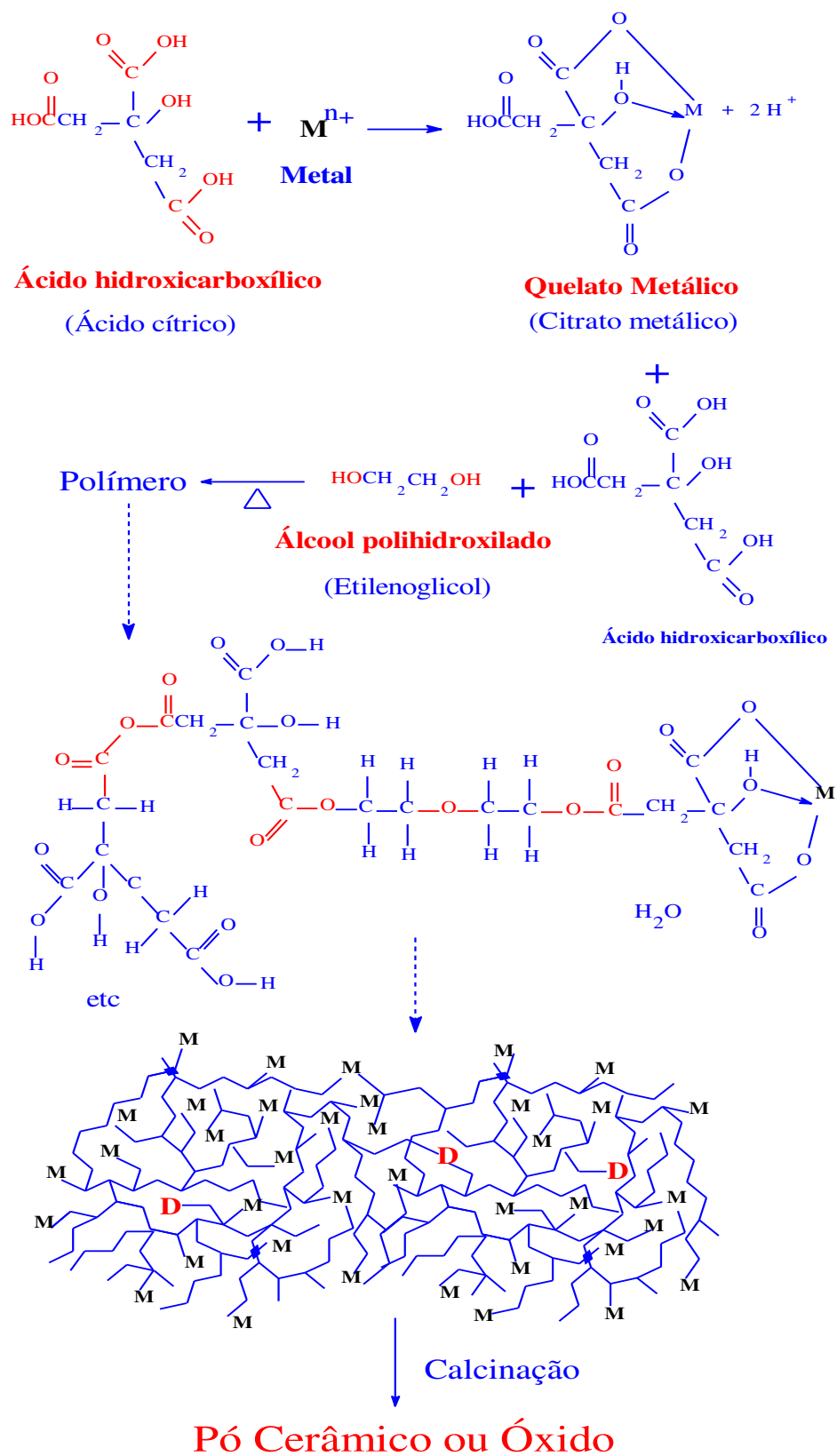


Figura 8: Reações de síntese do precursor polimérico tipo Pechini.⁽⁵⁷⁾

O método MOD é empregado para a formação de sólidos policristalinos e de filmes finos, podendo ser depositado por *spraying*, *spin coating* e *dip coating*. A vantagem do método MOD é a obtenção de filmes policristalinos com composição uniforme, sendo que o tratamento térmico pode ser feito em temperaturas brandas para a eliminação do solvente e formação do filme inorgânico.⁽⁶⁰⁾ Neste trabalho foi utilizado como precursor o 2-etilhexanoato de zinco $[Zn(C_8H_{15}O_2)_2]$.

1.7.3. - Síntese hidrotermal e deposição por banho químico (CBD)

A síntese via deposição por banho químico (CBD) e a síntese hidrotermal podem correr em solução aquosa, cujo mecanismo de formação dos cristais de ZnO envolvem o fenômeno da cristalização, dissolução e recristalização.⁽⁴⁶⁾

As reações envolvidas na formação do ZnO em meio aquoso é a hidrólise e a condensação, no qual os íons de Zn^{2+} são solvatados por moléculas de água e formam os aqua-íons $[Zn(OH_2)_n]^{2+}$. Estes são facilmente desprotonados e formam os hidróxidos de zinco $[Zn(OH)_2]$. Em seguida, os hidróxidos sofrem reações de condensação para formar o cristal de ZnO.⁽⁴⁶⁾

A síntese hidrotermal é um método utilizado para sintetizar nanoestruturas, nanocompósitos e nanoestruturas híbridas, de diferentes materiais como: metais, óxidos, semicondutores.^(41, 61) Este método apresenta a vantagem de produzir nanoestruturas monodispersas, com alta homogeneidade e cristalinidade e com estreita distribuição de tamanho de partícula. A síntese é realizada em meio aquoso e heterogêneo, em um sistema fechado, obtido com o uso de autoclave, o qual permite operar entre temperaturas brandas e até a 1000 °C sob pressão de 10^5 Pa a 10^6 Pa.⁽⁶¹⁾

Diferentes tipos de óxidos podem ser sintetizados por síntese hidrotermal, sendo que os mais estudados são TiO_2 e ZnO. A morfologia das nanoestruturas de ZnO crescidas pelo método de síntese hidrotermal depende das condições de

síntese como: temperatura, pH e precursores de Zn^{2+} , agentes complexantes e as concentrações das espécies envolvidas. ^(61, 62)

Na literatura os precursores de Zn^{2+} mais usados são: nitrato de zinco $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$, ^(43,44, 63-65) acetato de zinco $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, ^(42, 62) cloreto de zinco (ZnCl_2) ⁽⁶⁶⁾ e sulfato de zinco (ZnSO_4). ⁽⁴⁵⁾ Os agentes complexantes mais estudados são: hexametilenotetramina (HMTA), ^(44, 65, 67) bases ^(42, 62) e sais de amônio. ^(45, 66) Os agentes complexantes são responsáveis por fornecer OH^- na solução para reagir com Zn^{2+} e formar ZnO .

As nanoestruturas de ZnO podem ser obtidas na forma de pó ou sustentadas em diferentes substratos como: silício, ^(44, 45, 63, 65, 67, 68) vidro com filme de óxido de estanho dopado com flúor (FTO), ⁽⁶⁴⁾ vidro com filme de óxido de estanho dopado com índio (ITO), ⁽⁴³⁾ safira ⁽⁶⁸⁾ e cobre, ⁽⁶⁶⁾ sendo que os substratos podem ou não ter uma camada de nucleação de ZnO . ⁽⁶⁶⁾

A camada de nucleação consiste na formação de filmes finos de ZnO sobre o substrato. A camada de nucleação pode ser obtida por vários métodos como o *sputtering*, ⁽⁶³⁾ *spin coating* ^(43, 64) e PLD. ⁽⁶⁶⁾ Para a formação da camada de nucleação de ZnO por *spin coating* são utilizados diferentes tipos de precursores como: sol-gel, ^(64, 67) solução aquosa com o íon precursor, decomposição de precursores metalorgânicos (MOD), ⁽⁵¹⁾ precursores poliméricos ⁽⁵⁹⁾ e suspensão coloidal. ⁽⁴³⁾

Yang et al. ⁽⁶⁶⁾ estudaram a densidade de crescimento das nanoestruturas de ZnO sobre substrato de silício sem e com uma camada de nucleação obtida por PLD e sobre o substrato de cobre sem uma camada de nucleação. Para os substratos sem a camada de nucleação a energia de ativação para a formação das nanoestruturas sobre o substrato é maior, resultando em baixa densidade de recobrimento quando comparado com o substrato com a camada de nucleação.

Outro fator de discussão relaciona-se à influência do pH na morfologia. Acredita-se que a concentração de OH^- é um fator importante para a formação do núcleo e o crescimento de ZnO . ^(42, 44, 45, 62, 69) No entanto, observou-se que não há um consenso no meio científico de como cada espécie envolvida na síntese atua na

formação do núcleo e no crescimento de diferentes morfologias de ZnO nanoestruturado.

Outro fator que interfere no crescimento do ZnO é a temperatura de síntese. Guo et al. ⁽⁴³⁾ observaram por fotoluminescência que a estrutura cristalina difere para as sínteses realizadas em diferentes temperaturas sendo que, quanto maior a temperatura, menor é a intensidade da banda de emissão entre 400 nm a 600 nm, decorrente de defeitos na rede cristalina, em relação à intensidade da banda de emissão na região de 380 nm, ou seja, o aumento da temperatura de 40 °C para 95 °C contribui para a diminuição dos defeitos na rede cristalina do ZnO.

A CBD é semelhante à síntese hidrotermal, entretanto, é realizada em pressão atmosférica, logo não utiliza a autoclave. ⁽⁴⁶⁾

Na CBD a morfologia do cristal é influenciada pelas condições de síntese como: temperatura, ⁽⁷⁰⁾ tempo de síntese, pH, agentes complexantes, precursores de zinco, concentração dos reagentes, concentração iônica ⁽⁴⁶⁾ e camada de nucleação. ^(46, 71)

Entre os precursores Zn^{2+} , os mais utilizados na literatura são o acetato de zinco $[Zn(CH_3COO)_2]$ e o nitrato de zinco $[Zn(NO_3)_2]$. Entre os agentes complexantes, o mais utilizado é o HMTA.

Govender et al. ⁽⁴⁶⁾ observaram que o aumento da concentração de HMTA na síntese com acetato de zinco contribui para a diminuição da altura e do diâmetro dos nanobastões crescidos sobre o substrato de FTO com camada de nucleação de óxido de zinco. Ahsanulhaq et al. ⁽⁷⁰⁾ observaram que na síntese com nitrato de zinco e HTMA realizada a 70°C ocorre a formação de nanobastões de ZnO e a 110 °C favorece a formação de agulhas de ZnO sobre o substrato de silício com camada de nucleação de ZnO obtida por deposição de camadas atômicas (ALD).

Yang et al. ⁽⁷²⁾ estudaram a influência da camada de nucleação na formação de nanobastões de ZnO. A camada de nucleação foi obtida com a deposição por *spin coating* do precursor formado com acetato de zinco diluído em etanol e a síntese CBD foi realizada com nitrato de zinco e HTMA. Observou-se que a camada de nucleação influencia na orientação dos nanobastões de ZnO, possivelmente devido à orientação dos núcleos formados na camada de nucleação. Durante o tratamento

térmico da camada de nucleação são formados núcleos com os planos polares (001) com orientação aleatória sobre o substrato, de modo que quando os nanobastões são formados na síntese CBD os núcleos com os planos (001) paralelos ao substrato contribuem para o crescimento vertical dos nanobastões ao substrato. Por outro lado, os núcleos com os planos polares (001) orientados aleatoriamente, contribuem para o crescimento oblíquo dos nanobastões. Assim, durante o crescimento dos nanobastões ocorre uma competição por estas duas orientações. Os autores também notaram que quanto maior é o tempo da síntese CBD, maior é o diâmetro médio dos nanobastões, provavelmente devido ao fato destes terem maior tempo para o crescimento da estrutura cristalina.

Vernardou et al. ⁽⁷³⁾ observaram a variação de morfologia do ZnO na forma de pó frente à variação do pH. A síntese foi realizada com nitrato de zinco e HMTA e o pH foi ajustado com NaOH. Observou-se que em pH 7 ocorreu a formação de nanobastões; para o pH 8, obteve-se três morfologias: nanobastões, nanoflocos e nanoprismas; para pH 10, nanoprisma e para pH 12 obteve-se nanoestruturas na forma de flores.

Li et al. ⁽⁴⁸⁾ utilizaram acetato de zinco, HTMA e substrato de silício com camada de nucleação de ZnO obtida por *sputtering*. Observou-se que a variação da concentração do acetato de zinco entre 12,5 mmol L⁻¹ a 50 mmol L⁻¹, promove uma variação do tamanho, orientação dos nanobastões, bem como da densidade de recobrimento. Para a concentração de 25 mmol L⁻¹ foi obtida a maior densidade de recobrimento e alinhamento das nanoestruturas sobre o substrato. O aumento do tempo de síntese favoreceu o aumento da altura e do diâmetro dos nanobastões. Entretanto, para síntese entre 7 h e 9 h ocorre uma mudança na morfologia e no diâmetro médio, indicando que o crescimento contínuo e estável ocorre até 5 h e acima deste tempo, favorece a dissolução dos cristais. Também foi observado que o diâmetro e tamanho dos nanobastões aumentam com o aumento da temperatura entre 65 °C a 95 °C. No entanto, o aumento da altura dos nanobastões é mais significativo indicando que a direção de crescimento [001] é mais sensível à temperatura.

Capítulo II

OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral verificar a propriedade piezelétrica de nanobastões de ZnO. O objetivo específico foi: i) investigação dos métodos de síntese para a formação da camada de nucleação obtida via precursor polimérico e via 2-etilhexanoato de zinco (MOD) para o favorecimento do crescimento dos nanobastões verticais ao substrato; ii) investigação dos métodos de síntese dos nanobastões sobre a camada de nucleação via síntese hidrotermal e deposição por banho químico (CBD) e iii) a verificação da propriedade piezoelétrica dos nanobastões.

Capítulo III

MATERIAIS E MÉTODOS

III.1. - Reagentes utilizados

Na Tabela 3 constam as características dos reagentes utilizados para o desenvolvimento deste trabalho. Os reagentes foram utilizados sem prévia purificação.

Tabela 3: Reagentes utilizados neste trabalho.

Reagentes	Fórmula	Procedência	Pureza
Acetato de zinco dihidratado	$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	98 %
Nitrato de zinco	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	Synth	96 - 103 %
Etilenoglicol	$\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2$	VETEC	99,5 %
Ácido 2-etilhexanoíco	$\text{C}_7\text{H}_{15}(\text{COOH})$	Acros Organics	99 %
Ácido cítrico	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Sigma-Aldrich	99,5 %
Ácido sulfúrico	H_2SO_4	Synth	95-98 %
Peróxido de hidrogênio	H_2O_2	Impex	100 vol.
Hidróxido de potássio	KOH	Synth	85 %
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Synth	27 % NH_3
Hidróxido de sódio	NaOH	Allkmia	99 %
HMDS (hexametildisilazano)	$\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$	Merck	98 %
Hexano	C_6H_{14}	Synth	95 %

III.2. - Obtenção da camada de nucleação

Foram estudados dois tipos de métodos para a formação da camada de nucleação de ZnO: o método dos precursores poliméricos e o método MOD. Para o método MOD foi utilizado o precursor 2-etilhexanoato de zinco.

III.2.1. - Método dos Precursores Poliméricos (Método Pechini)

O precursor polimérico foi preparado na proporção de 1 mol de acetato de zinco $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2]$, 4 mols de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) e 16 mols de etilenoglicol $[\text{C}_2\text{H}_4(\text{OH})_2]$. Primeiramente, o ácido cítrico foi adicionado lentamente ao etilenoglicol sob agitação a 100 °C até a completa dissolução. Em seguida, adicionou-se o acetato de zinco macerado na solução sob agitação e aquecimento. As viscosidades das soluções foram ajustadas no reômetro Haake, modelo RheoStress 1, com a diluição em água desionizada para 40 cP, 80 cP e 100 cP, sendo a concentração final de zinco, determinada por gravimetria, de 0,566 mol L⁻¹, 0,638 mol L⁻¹ e 0,648 mol L⁻¹ respectivamente.

Para a formação da camada de nucleação, as soluções de precursores poliméricos com diferentes viscosidades foram depositadas sobre o substrato SiO₂/Si por *spin coating*.

O tratamento térmico do filme depositado foi realizado em diferentes temperaturas: 550 °C por 4 h, 550 °C por 30 min e a 700 °C por 2 h, iniciando-se a temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹. Todos os tratamentos térmicos da camada de nucleação foram realizados em mufla EDG 3000.

Desta forma foram obtidas diferentes camadas de nucleação via precursores poliméricos para o crescimento dos nanobastões, como constam na Tabela 4.

Tabela 4: Camadas de nucleação de ZnO obtidas via precursores poliméricos.

Viscosidade da solução (cP)	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tempo de tratamento térmico
40	550	30 min
40	550	4 h
40	700	2 h
80	550	30 min
80	550	4 h
80	700	2 h
100	550	30 min
100	550	4 h
100	700	2 h

III.2.2. - Método de Decomposição de Precursores Metalorgânicos (MOD)

A primeira etapa constituiu na síntese do precursor 2-etilhexanoato de zinco, fórmula denominada de $[\text{Zn}(\text{hex})_2]$. A Figura 9 mostra a reação envolvida na formação do $\text{Zn}(\text{hex})_2$.⁽⁷⁴⁾ A síntese foi realizada via reação de dupla decomposição do amônio⁽⁷⁴⁾ no qual partiu da reação de 0,12 mol de hidróxido de amônio (NH_4OH), 0,12 mol de ácido 2-etilhexanóico ($\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$) e 0,06 mol de nitrato de zinco $[\text{Zn}(\text{NO}_3)_2]$. Primeiramente, o NH_4OH foi adicionado ao $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_2$ sob agitação por 10 min. Em seguida, adicionou o $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ e deixou reagir sob agitação por 1 h em temperatura ambiente. Na sequência, o produto foi diluído em 5 mL de hexano, filtrado em funil de Buchner com papel filtro e lavado 3 vezes com água desionizada com o uso do funil de separação. A concentração da solução foi ajustada com diluição em hexano para $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10 \text{ mol L}^{-1}$.

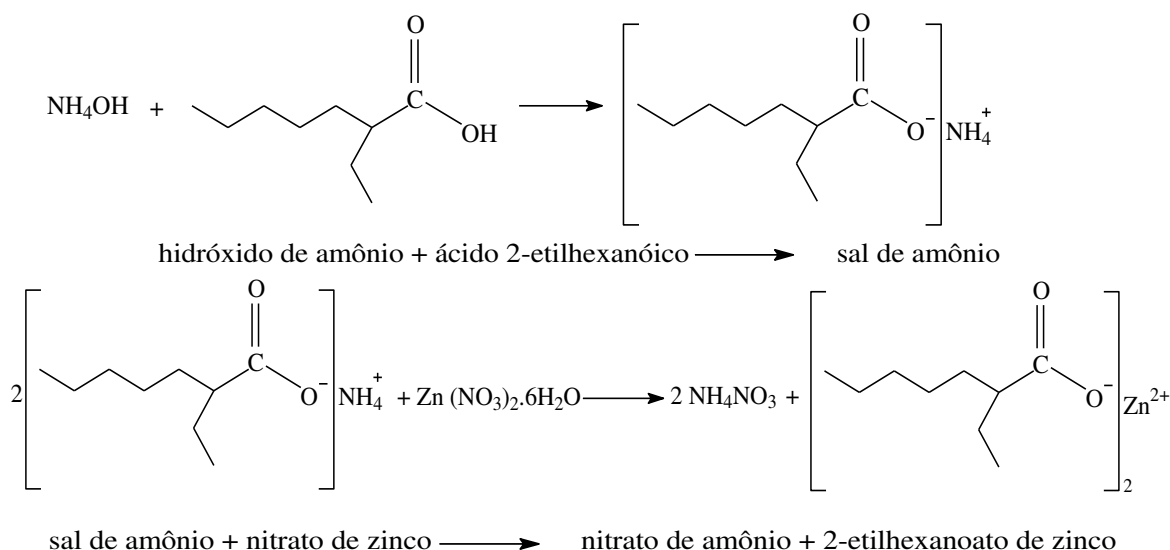


Figura 9: Síntese de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ via dupla decomposição do amônio. ⁽⁷⁴⁾

As soluções com diferentes concentrações de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ foram depositadas sobre o substrato por *spin coating* e tratadas termicamente a 450 °C por 1 h. Na sequência, os filmes foram tratados a 700 °C por 1 h e a 1000 °C por 3 min. O tratamento térmico lento a 700 °C iniciou em temperatura ambiente com taxa de aquecimento de 2 °C min⁻¹ e o tratamento térmico rápido a 1000 °C consistiu em colocar e retirar o substrato da mufla a 1000 °C. Todos os tratamentos térmicos da camada de nucleação foram realizados em mufla EDG 3000. Com isso, foram obtidas diferentes camadas de nucleação via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ para o crescimento dos nanobastões, como constam na Tabela 5.

Tabela 5: Camadas de nucleação de ZnO obtidas via $\text{Zn}(\text{hex})_2$.

Concentração da solução (mol L ⁻¹)	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tempo de tratamento térmico
0,28	700	1 h
0,28	1000	3 min
0,1	700	1 h
0,1	1000	3 min

III.3. - Deposição da camada de nucleação

Antes da deposição da camada de nucleação foi realizado um tratamento na superfície do substrato, para possibilitar a formação e a aderência dos filmes da camada de nucleação sobre o substrato de SiO₂/Si(100). Primeiramente, os substratos SiO₂/Si(100), com 1cm², foram lavados com detergente neutro e água desionizada.

Para a formação de um filme de precursor polimérico sobre a sílica do substrato de SiO₂/Si(100), o substrato foi imerso em solução de H₂SO₄/H₂O₂ na proporção de 2:1 por 2 h e em NaOH 1 mol L⁻¹ por 20 min.

Para a formação do filme de Zn(hex)₂ foram estudadas 4 metodologias de tratamento da superfície do substrato:

- 1^a) deposição do precursor sem o tratamento da superfície do substrato;
- 2^a) tratamento da superfície do substrato somente com a solução de H₂SO₄/H₂O₂ na proporção de 2:1;
- 3^a) tratamento da superfície do substrato com imersão em solução de H₂SO₄/H₂O₂ na proporção de 2:1 por 2 h e em NaOH 1 mol L⁻¹ por 20 min;
- 4^a) tratamento da superfície com solução de H₂SO₄/H₂O₂ nas condições citadas, seguida da funcionalização com a deposição de hexametildisilazano (HMDS) por *spin coating* a 5000 rpm por 30 s e tratamento térmico em estufa a 150 °C por 10 min para ocorrer a cura do HMDS.

Após os tratamentos da superfície, os substratos foram lavados com água desionizada e secos com ar comprimido. Os precursores foram depositados sobre o substrato de SiO₂/Si(100) pela técnica de *spin coating*, utilizando o equipamento da marca Laurell Technologies Corporation, modelo WS-650S-6NPP/A2/AR2, com rotação de 3000 rpm por 30 s.

Após os estudos com o substrato de SiO₂/Si, os melhores resultados para as diferentes condições de obtenção da camada de nucleação no crescimento dos nanobastões de ZnO verticais ao substrato foram reproduzidos para o substrato de SiO₂/Si com um filme condutor de platina, no qual o tratamento da superfície do substrato foi realizado com a imersão do mesmo na solução de NaOH 1 mol L⁻¹ por 5 min.

III.4. - Síntese dos nanobastões

A síntese hidrotérmica de ZnO foi realizada em autoclave de aço inox, com copo de teflon com capacidade de 240 mL. Os substratos foram colocados dentro do copo de teflon e imersos 1 cm na solução com o apoio de uma fita de teflon.

Para o crescimento das nanoestruturas verticais ao substrato foram utilizados os reagentes acetato de zinco dihidratado $[\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ e hidróxido de potássio (KOH) nas concentração equimolares de $0,033 \text{ mol L}^{-1}$ para o volume total da solução de 150 mL. A síntese foi realizada em banho de óleo de silicone a 110°C por 4 h sob agitação magnética lenta. A Figura 10 mostra a autoclave usada na síntese hidrotermal, bem como a forma de fixação do substrato.



Figura 10: Autoclave utilizada para a síntese dos nanobastões via síntese hidrotermal.

As mesmas condições de síntese utilizadas na síntese hidrotermal como: reagentes, concentração dos reagentes, temperatura e volume da solução foram utilizadas na síntese dos nanobastões via CBD, sendo que o tempo de síntese foi de 2 h.

Para a síntese dos nanobastões via síntese hidrotermal e via CBD foram utilizadas todas as camadas de nucleação obtidas via precursor polimérico e $\text{Zn}(\text{hex})_2$, descritas nas Tabelas 4 e 5.

A Figura 11 contém o fluxograma das principais etapas, realizadas neste trabalho, para a obtenção os nanobastões de ZnO sobre o substrato.

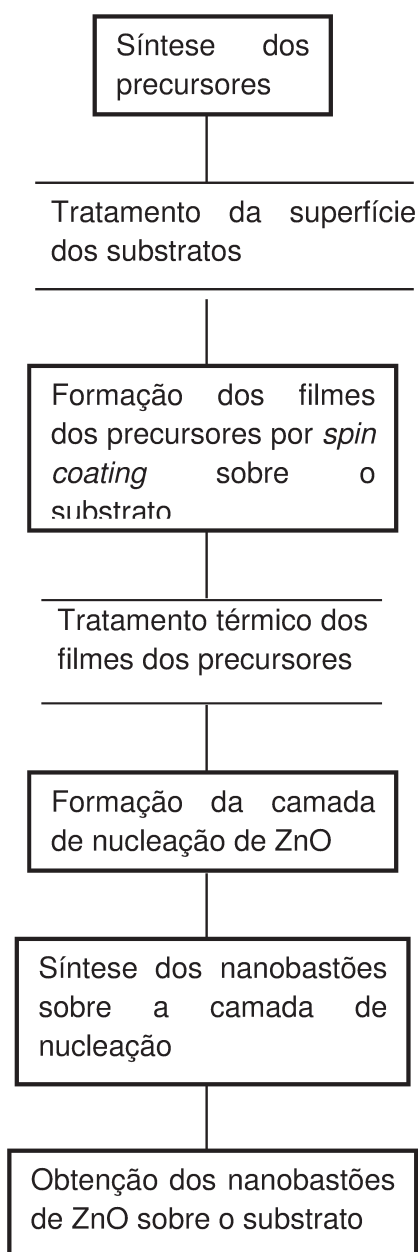


Figura 11: Fluxograma das principais etapas envolvidas na obtenção dos nanobastões sobre o substrato.

III.5. - Denominação adotada no trabalho

As amostras obtidas foram denominadas de acordo com o tipo de síntese no qual os nanobastões de ZnO foram obtidos, ou seja, síntese hidrotermal ou síntese de deposição por banho químico, o tipo de filme: camada de nucleação (CN) ou nanobastões (NB), tipo de precursor usado para a camada de nucleação: precursor polimérico (PCN) ou $\text{Zn}(\text{hex})_2$ (MOD), valor da concentração do $\text{Zn}(\text{hex})_2$ ou viscosidade do precursor polimérico, valor da temperatura e o tempo de tratamento térmico da camada de nucleação. Para o tempo de tratamento térmico de 30 min, foi adotado o número 30, para 2 h, 2 e para 4 h, 4. Na Tabela 6 constam alguns exemplos da nomenclatura adotada.

Tabela 6: Exemplos da denominação adotada neste trabalho.

Tipo de filme	Tipo de camada de nucleação	Viscosidade ou concentração do precursor	Temperatura de tratamento térmico (°C)	Tempo de tratamento térmico	Nomenclatura
CN	PCN	40 cP	550	30 min	CN PCN 40/550/30
NB	PCN	80 cP	550	4 h	NB PCN 80/550/4
NB	PCN	100 cP	700	2 h	NB PCN 100/700/2
NB	MOD	0,28 mol L ⁻¹	700	1 h	NB MOD 0,28/700/1
NB	MOD	0,1 mol L ⁻¹	1000	3 min	NB MOD 0,1/1000/3

III.6. - Caracterização

III.6.1. - Difração de raios X (XRD)

A caracterização por difração de raios X foi realizada no equipamento Shimadzu, modelo XRD7000 com radiação de Cu-K α ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$) gerada a 40 kV e com corrente de 30 mA. O produto do tratamento térmico do precursor Zn(hex)₂ e do precursor polimérico tratados a 700 °C por 2 h foi caracterizado por difração de raios X com varredura entre 25° - 75° (2 θ) e velocidade de varredura de 2° (2 θ) min⁻¹. Para as camadas de nucleação e os nanobastões foram realizadas varreduras entre 30° - 40° (2 θ), com modo de passo de 0,02° (2 θ) com tempo de acumulação de 10 s.

III.6.2. - Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A análise por espectroscopia no infravermelho foi realizada para a solução de Zn(hex)₂ em hexano. Foi utilizado o espectrofotômetro com transformada de Fourier (FTIR) da marca Bomem- MB series, modelo MB100. O espectro foi obtido na região de 4000 cm⁻¹ a 600 cm⁻¹, com janelas de NaCl, resolução de 4 cm⁻¹ e 16 acumulações.

III.6.3. - Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétrica foram realizadas para as soluções de Zn(hex)₂ e do precursor polimérico. A análise foi realizada no equipamento SDT Q600 V8.1 Build 99, no qual foi utilizado um cadinho de platina sob atmosfera de ar sintético (100 mL min⁻¹) e com taxa de aquecimento de 3 °C min⁻¹.

III.6.4. - Viscosidade

As viscosidades das soluções de precursores poliméricos foram ajustadas utilizando o reômetro Haake, modelo RheoStress 1, com a geometria Z20 Din Titanium, do Grupo de Colóides e Superfícies coordenado pelo Prof. Edvaldo Sabadini – IQ – Unicamp. O sistema foi acoplado ao banho termostático da marca Haake com controlador de temperatura modelo DC 30. As medidas foram realizadas a 25 °C com volume de solução de 8,2 mL.

III.6.5. - Microscopia eletrônica de varredura (SEM)

A morfologia das camadas de nucleação e dos nanobastões foi caracterizada no microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo JEOL T-300 do Instituto de Química – Unicamp; no microscópio eletrônico de varredura com emissão por efeito de campo (SEM-FEG) modelo JSM 6330F e no microscópio eletrônico de varredura de alta resolução (SEM-HR) modelo FEI Inspect F50 ambos do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano). As micrografias obtidas no microscópio eletrônico de varredura (SEM) modelo JEOL T-300 do Instituto de Química – Unicamp foram realizadas com a metalização em ouro das amostras com o uso da técnica de *sputtering*, utilizando o equipamento Bal-Tec MED 020.

III.6.6. - Espectroscopia Raman

A análise Raman foi realizada no espectrômetro Raman confocal da marca Horiba Jobin Yvon modelo System T64000. A análise foi realizada com laser de 514 nm e potência de 10 mW, com 5 ciclos de acumulação de 10 s.

III.6.7. - Espectroscopia de luminescência

O estudo de luminescência do ZnO foi realizado no espectrofluorímetro da marca Horiba Jobin Yvon modelo Fluorolog - 3 (Horiba FL3-22iHR320), com monocromadores duplos de excitação e de emissão, com uma lâmpada de xenônio livre de ozônio de 450 W como fonte de radiação. As medidas de emissão foram realizadas com a fonte de excitação em 375 nm e 275 nm, e as medidas de excitação foram realizadas com o detector de emissão fixado em 600 nm. Foram usadas filtros de 399 nm. Os espectros foram obtidos com tempo de integração de 0,5s e resolução de 1 nm. Foram usadas as fendas de emissão e excitação com abertura entre 2 nm e 3 nm, respectivamente. Todos os espectros foram corrigidos de acordo com a resposta do sistema óptico do monocromador de emissão e fotomultiplicadora (Hamamatsu R928P).

III.6.8. - Medida do diâmetro médio dos nanobastões

O diâmetro médio dos nanobastões foi medido através do software UTHSCSA Image Tool for Windows versão 3.00. Foi medida a distância entre os vértices diametralmente opostos de cada face hexagonal dos nanobastões, como mostra a Figura 12. Foram medidas as três distâncias entre vértices de cada hexágono, sendo que em média foram realizadas de 300 a 400 medidas.

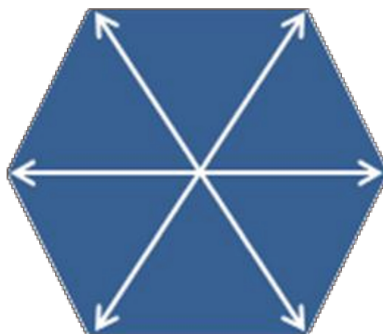


Figura 12: Representação das medidas das distâncias entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões.

III.6.9. - Medidas piezoelétricas

As medidas piezoelétricas referentes ao dispositivo com as nanoestruturas de ZnO foram conduzidas na Divisão de Mostradores da Informação (DMI) do Centro de Tecnologia da Informação – Renato Archer. As medidas foram realizadas no dispositivo de ZnO nanoestruturado, no qual foi utilizado um contraeletrodo formado pelo substrato de SiO_2/Si com um filme de platina e como eletrodo substrato de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$, onde os nanobastões de ZnO foram crescidos. Também foi utilizado o software *ReRa Tracer 2* da ABET Technologies e o aparelho Keithley modelo 2410-C para gerar e medir as tensões elétricas e as correntes elétricas no dispositivo. A Figura 13 ilustra como foi montado o dispositivo com as nanoestruturas de ZnO e como foi montado os aparatos para realizar as medidas piezoelétricas no mesmo.

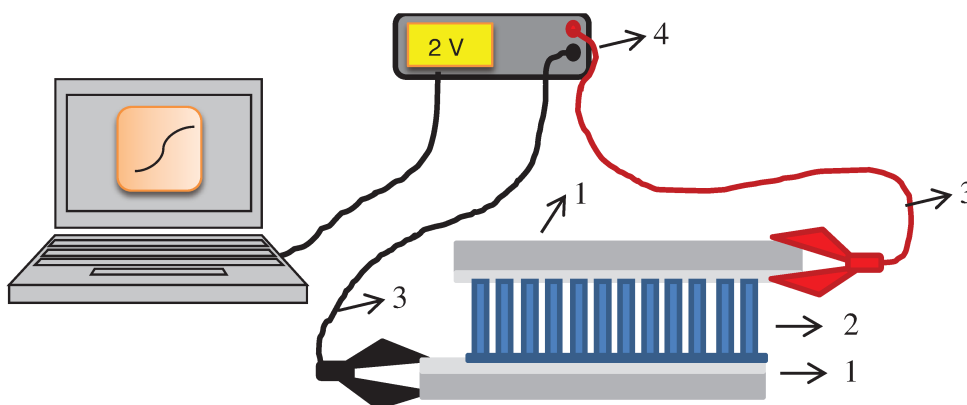


Figura 13: Montagem do dispositivo formado pelos nanobastões em substratos condutores de $\text{Pt}/\text{Ti}/\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$ e montagem dos aparatos para a realização das medidas piezoelétricas: 1) substrato condutor, 2) nanobastões, 3) conectores e 4) Keithley.

Capítulo IV

RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.1. – Precursores da camada de nucleação de ZnO

Na Figura 14 consta o espectro no infravermelho do precursor metalorgânico $\text{Zn}(\text{hex})_2$. Observam-se as bandas de $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$ em 1626 cm^{-1} e $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$ em 1424 cm^{-1} , as quais indicam a formação do ânion hexanoato, correspondente ao $\text{Zn}(\text{C}_8\text{H}_{15}\text{O}_2)_2$, confirmando a síntese do precursor metalorgânico. Também se observa a banda de $\nu_{\text{as}}(\text{COOH})$ em 1705 cm^{-1} , a qual indica a presença de ácido 2-etilhexanoíco residual.

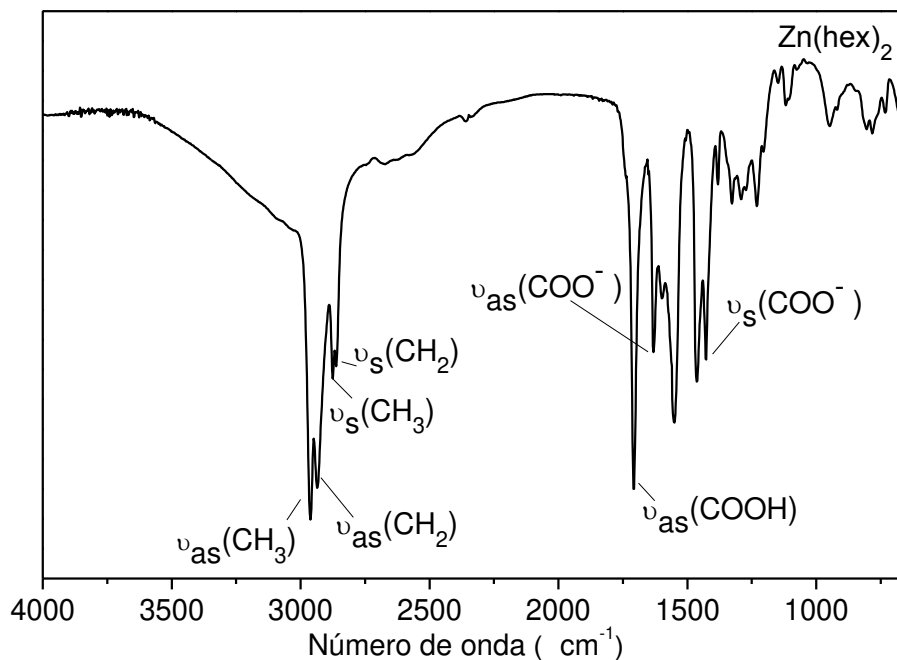


Figura 14: Espectro no infravermelho do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ utilizado no método MOD.

Nas análises de termogravimetria (Figura 15) das soluções de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ e do precursor polimérico, observa-se que a decomposição do precursor polimérico finaliza em 475 °C e do $\text{Zn}(\text{hex})_2$, em 326 °C, sendo que a porcentagem em massa de ZnO final para o precursor polimérico foi em torno de 4,6 % e para o $\text{Zn}(\text{hex})_2$ este valor foi em torno de 3,7 %. Portanto, para promover a eliminação da matéria orgânica e a obtenção de uma camada de nucleação cristalina de ZnO sem fases secundárias, optou-se por trabalhar com temperaturas de tratamento térmico superiores a temperatura final de decomposição.

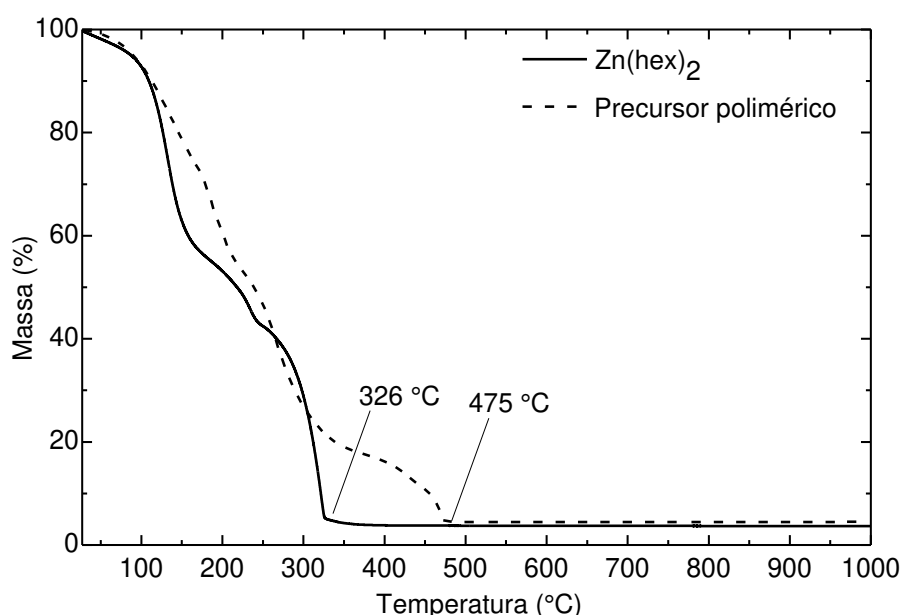


Figura 15: Análise termogravimétrica do precursor polimérico e do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ em atmosfera de ar sintético (100 mL min^{-1}).

Para a formação das camadas de nucleação de ZnO obtidas a partir dos filmes de precursor polimérico foram utilizadas as temperaturas de tratamento térmico a 550 °C e a 700 °C. Para a formação das camadas de nucleação obtidas a partir dos filmes de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ foram utilizadas as temperaturas de tratamento térmico a 700 °C e a 1000 °C.

A Figura 16 ilustra os difratogramas de raios X obtidos dos produtos de decomposição térmica a 700 °C por 2 h do precursor polimérico e do $\text{Zn}(\text{hex})_2$. Observa-se que o tratamento térmico favoreceu a formação de ZnO com estrutura

cristalina tipo wurtzita compatível com o padrão JCPDS 36 – 1451 utilizado neste trabalho.

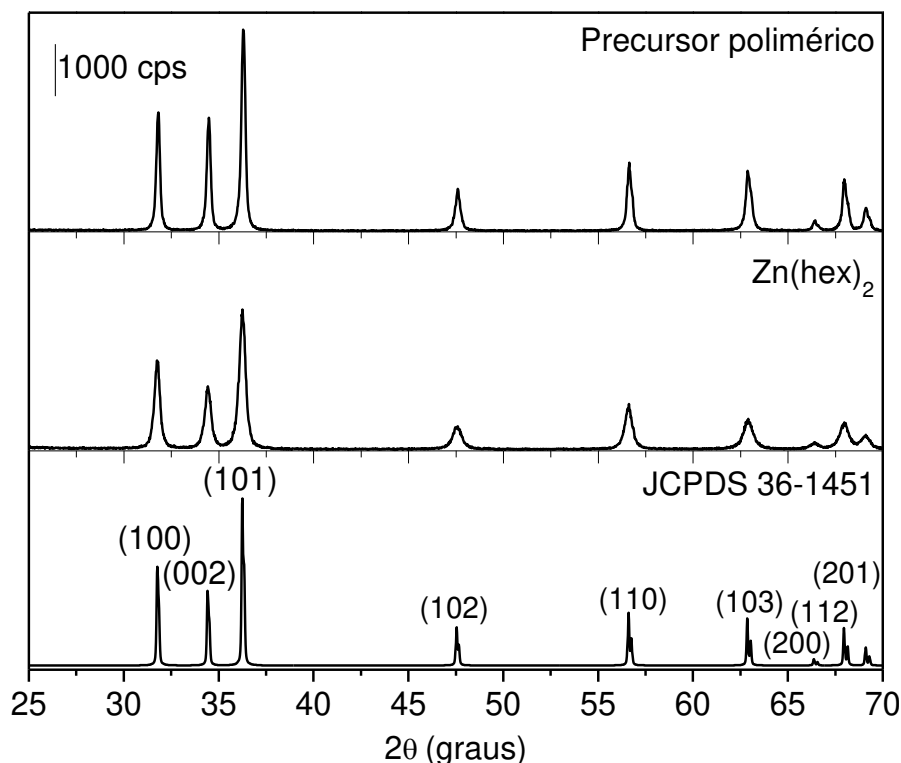


Figura 16: Difratoograma de raios X do produto de decomposição do precursor polimérico e do Zn(hex)₂ a 700 °C por 2 h.

IV.2. –Deposição da camada de nucleação de ZnO

Para a deposição da camada de nucleação foram estudadas 4 metodologias de tratamento da superfície do substrato os resultados obtidos constam na Tabela 7, na qual nota-se que ocorreu a formação do filme de Zn(hex)₂ quando a superfície do substrato foi tratado de acordo com a metodologia 1 e 4; e para o precursor polimérico foi obtido o filme quando a superfície do substrato foi tratada de acordo com a metodologia 3.

Tabela 7: Resultados obtidos para a formação do filme do precursor para as diferentes metodologias de tratamento de superfície do substrato.

Metodologia	Zn(hex) ₂	Precursor polimérico
1) Sem tratamento	Não	Não
2) H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ (2:1) / 20 min	Sim	Não
3) H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ (2:1) / 2 h e NaOH (1 mol L ⁻¹) / 20 min	Não	Sim
4) H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂ e deposição de hexametildisilazano (HMDS)	Sim	-

A solução de H₂SO₄/H₂O₂ e a de NaOH foram utilizadas para o tratamento da superfície dos substratos de SiO₂/Si com a finalidade de remover a matéria orgânica que possa estar aderida na superfície do substrato, possibilitando que todos os grupos silanóis (SiOH) da superfície estejam disponíveis para a reação com os precursores da camada de nucleação.

Quando o precursor Zn(hex)₂ é depositado sobre o substrato, o Zn²⁺ reage com o grupo SiOH por troca iônica e o ânion 2-etilhexanoato é neutralizado com a doação do próton pelo grupo silanol. A Figura 17 mostra a reação envolvida na formação do filme de Zn(hex)₂ sobre o substrato de SiO₂/Si.

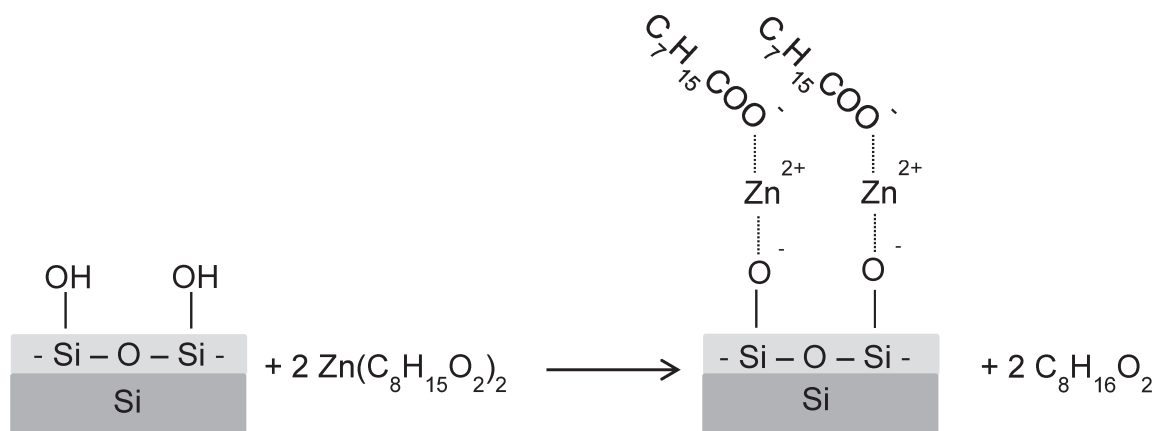


Figura 17: Reação de formação do filme de Zn(hex)₂ sobre o substrato de SiO₂/Si.

Quando o HMDS é depositado sobre a sílica, metodologia 4, forma-se um filme com grupos metilas terminais (Figura 18).⁽⁷⁵⁾

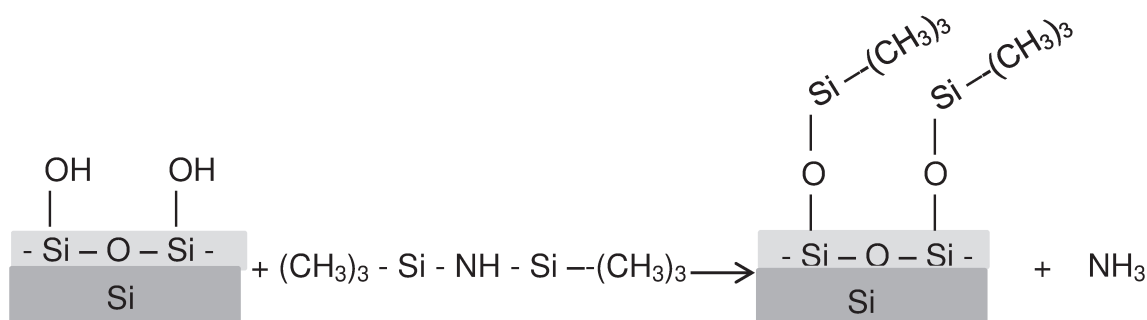


Figura 18: Reação de formação do filme de HMDS sobre o substrato de SiO₂/Si.

Desta forma, o HMDS elimina os grupos silanóis da superfície do substrato e a interação do Zn(hex)₂ com o substrato ocorre entre os grupos orgânicos metilas e a cadeia orgânica do Zn(hex)₂. Contudo, este tipo de interação é fraca, pois mesmo obtendo um filme homogêneo e contínuo por esta metodologia, notou-se nas micrografias de SEM-FEG que após o tratamento térmico, a camada de nucleação de ZnO é facilmente removida do substrato, principalmente durante a síntese dos nanobastões (Figura 19).

Portanto, os estudos das condições de tratamento da superfície do substrato para a deposição do Zn(hex)₂ indicaram que o melhor resultado para a obtenção de uma camada de nucleação de ZnO homogênea, contínua e com boa aderência ao substrato foi obtido para o tratamento da superfície realizado pela 2ª metodologia, cujo método consiste no tratamento da superfície somente com a solução de H₂SO₄/H₂O₂ na proporção de 2:1.

Nas Figuras 20 e 21 constam os difratogramas de raios x das camadas de nucleação obtidas via Zn(hex)₂ e dos precursores poliméricos. Nota-se que ambas as camadas de nucleação são cristalinas e apresentam estrutura cristalina tipo wurtzita compatíveis com o padrão JCPDS 36-1451. Observa-se que ZnO da camadas de nucleação obtida via precursores poliméricos possui orientação preferencial na direção [002] (Figura 21).

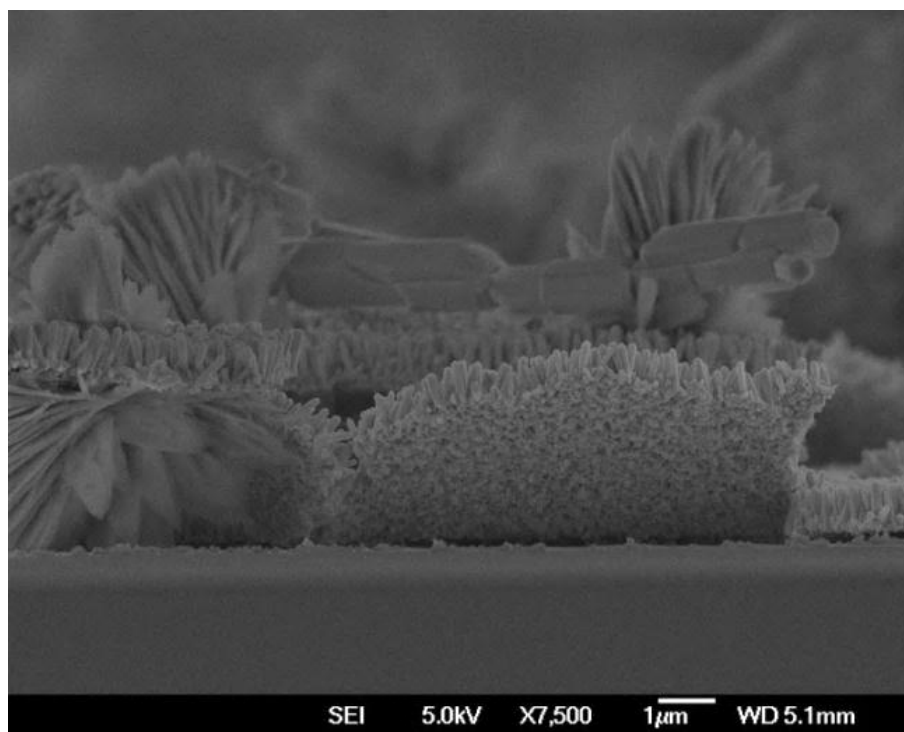


Figura 19: Micrografia de SEM-FEG dos nanobastões de ZnO crescidos sobre o substrato com HMDS e camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$.

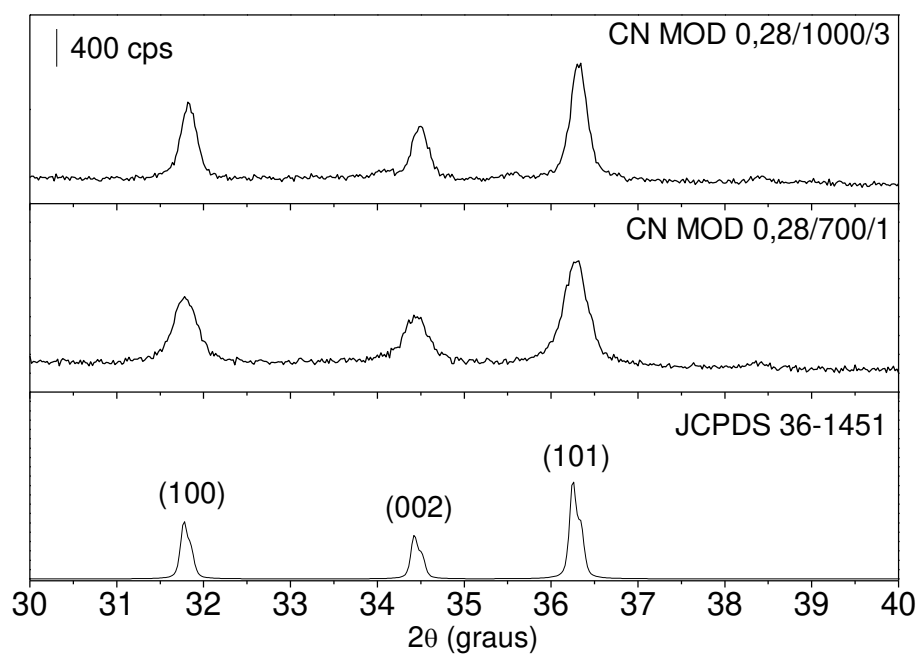


Figura 20: Difratoograma de raios X das camadas de nucleação de ZnO obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$.

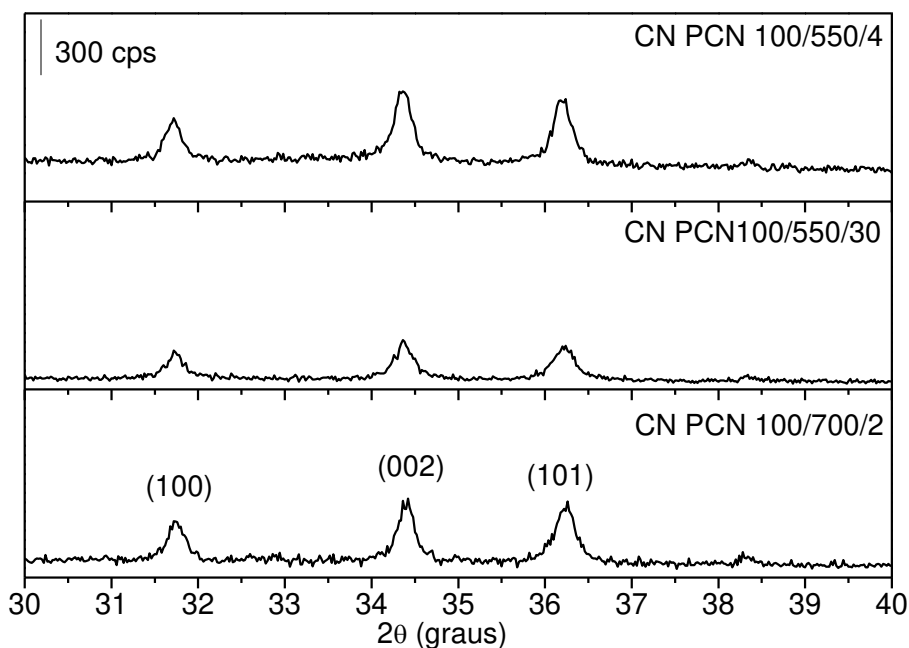


Figura 21: Difratoograma de raios X das camadas de nucleação de ZnO obtida via precursores polimérico.

Nas micrografias das camadas de nucleação obtidas via precursores poliméricos e $\text{Zn}(\text{hex})_2$ (Figuras 22, 23 e 24) observa-se que todas as camadas de nucleação apresentam microestrutura porosa com grãos de ZnO coalescendo, indicando o início do processo de sinterização.

No estudo da influência do tratamento térmico na camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$, observou-se nas micrografias de SEM (Figura 22) que as variações do tratamento térmico, bem como a concentração do precursor influenciam na microestrutura do filme da camada de nucleação de ZnO.

Para o tratamento térmico lento a 700 °C do filme de $\text{Zn}(\text{hex})_2$ (Figura 22a e 22c) houve a formação de uma camada de nucleação com microestrutura porosa, constituído de grãos de ZnO com tamanho nanométrico. No tratamento térmico rápido a 1000 °C (Figuras 22b e 22d) ocorreu a formação da camada de nucleação com microestrutura porosas e com grãos de ZnO com tamanhos maiores, decorrentes do processo de sinterização e coalescência dos grãos menores devido à alta temperatura do tratamento térmico.

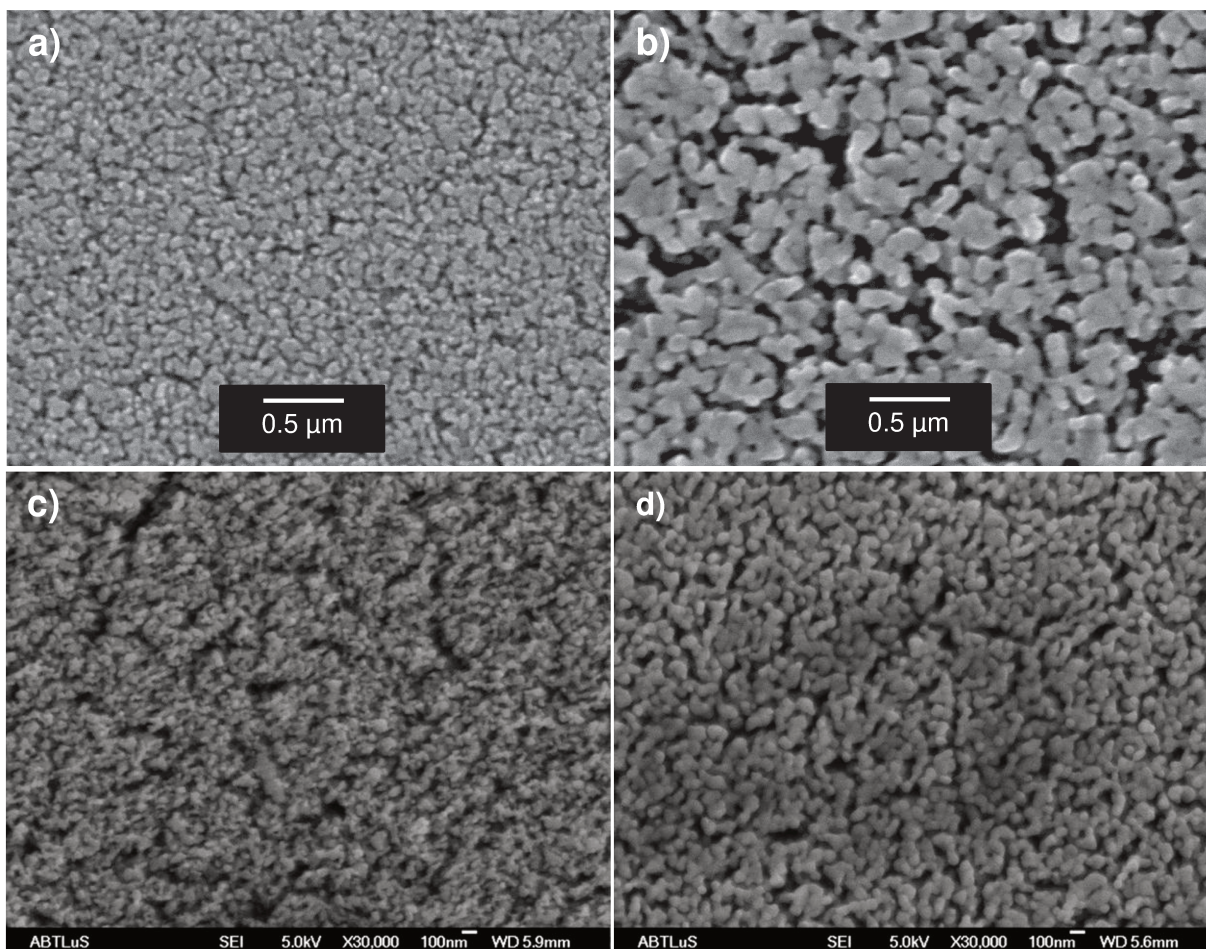


Figura 22: Micrografias de SEM com magnificação de 30 k das amostras a) CN MOD 0,28/700/2 e b) CN MOD 0,28/1000/3 e micrografias de SEM-FEG das amostras c) CN MOD 0,1/700/2 e d) CN MOD 0,1/1000/3.

Quando se compara a variação de concentração do precursor $\text{Zn}(\text{hex})_2$ constata-se que para a concentração de $0,28 \text{ mol L}^{-1}$ (Figuras 22a e 22b) ocorreu a formação de grãos maiores em relação à camada de nucleação com o precursor de concentração de $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ para o mesmo tratamento térmico (Figuras 20c e 20d). Isto ocorre, pois quanto maior é a concentração do precursor, mais núcleos são formados sobre o substrato. Estes núcleos como estão mais próximos um dos outros favorecem a coalescência no processo de tratamento térmico da camada de nucleação.

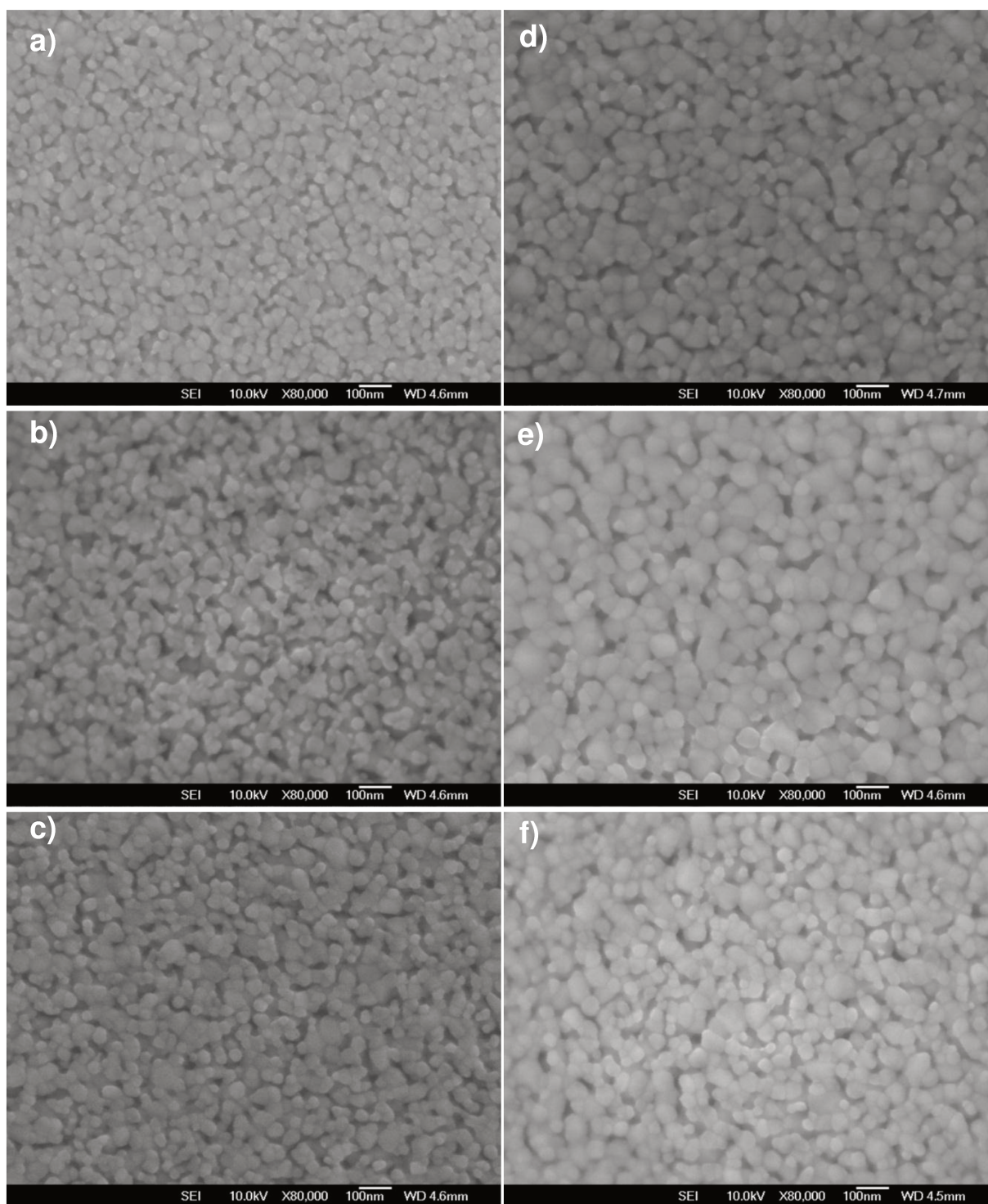


Figura 23: Micrografia de SEM-FEG das amostras: a) CN PCN 40/550/30, b) CN PCN 80/550/30, c) CN PCN 100/550/30, d) CN PCN 40/550/4, e) CN PCN 80/550/4 e f) CN PCN 100/550/4.

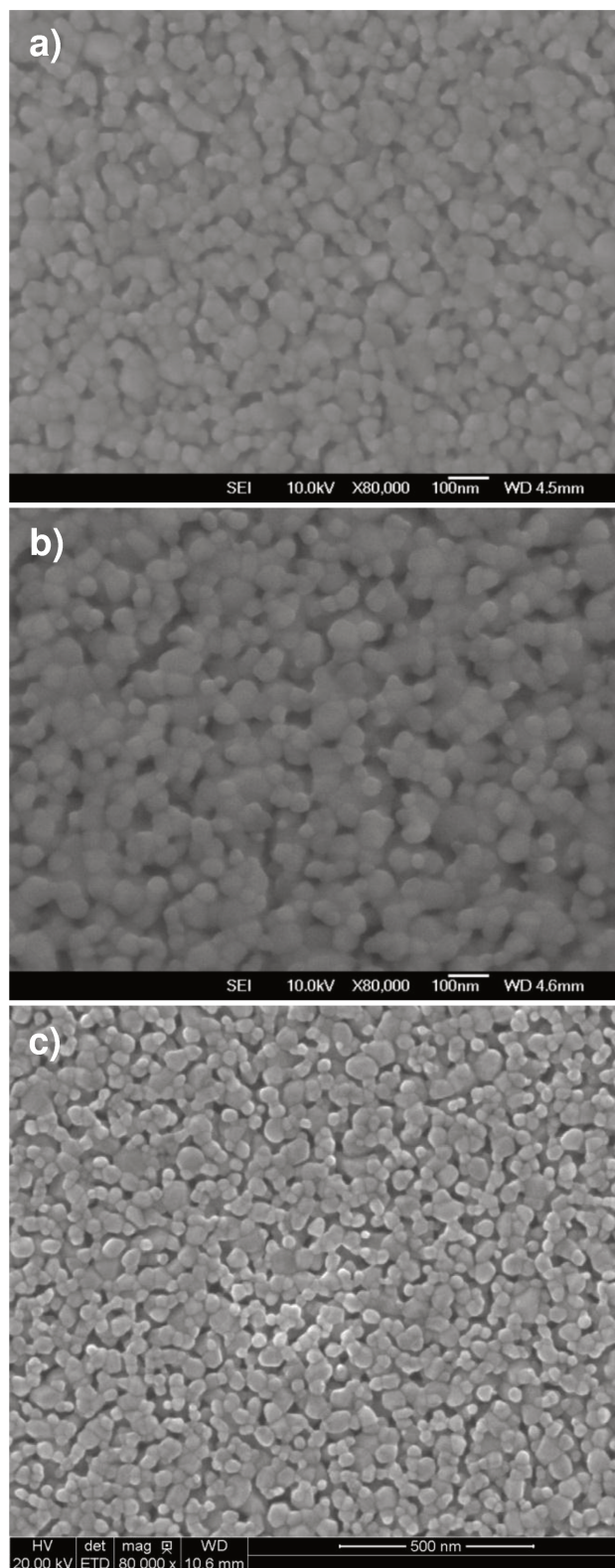


Figura 24: Micrografia de SEM-FEG das amostras: a) CN PCN 40/700/2, b) CN PCN 80/700/2 e SEM-HR da amostra c) CN PCN 100/700/2.

Nas micrografias de SEM-FEG e SEM –HR (Figuras 23 e 24) das camadas de nucleação de ZnO obtidas via precursor polimérico nota-se que não houve uma variação significativa do tamanho dos grãos de ZnO e da porosidade da camada de nucleação.

IV.3. - Nanobastões obtidos via síntese hidrotermal

Todas as camadas de nucleação foram investigadas quanto a obtenção dos nanobastões verticais ao substrato por síntese hidrotermal.

A Figura 25 mostra os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico, a partir da solução com viscosidade de 40 cP e tratado termicamente a 700 °C por 2 h. Nota-se que os nanobastões apresentam morfologia hexagonal e crescimento vertical ao substrato.

Neste trabalho não foi possível obter os nanobastões para as outras camadas de nucleação obtidas via precursores poliméricos, uma vez que estes foram removidos durante a síntese hidrotermal.

Nas Figuras 26 e 27 observa-se que a camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ também possibilitou a formação dos nanobastões de ZnO por síntese hidrotermal.

Observa-se que para a camada de nucleação de ZnO obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ com tratamento térmico rápido de 1000 °C (Figura 26a e 26b) ocorreu a formação de nanobastões hexagonais com orientações oblíquas e horizontais ao substrato, enquanto que a camada de nucleação com tratamento térmico lento a 700 °C (Figura 27a) possibilitou a formação de maior densidade das nanoestruturas hexagonais e com orientação mais vertical ao substrato.

Para a camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ com tratamento térmico a 700 °C por 1 h não foi possível observar o crescimento dos nanobastões, uma vez que a camada de nucleação foi removida do substrato durante a síntese hidrotermal. Nas Figuras 26a e 26b também é possível observar que a camada de nucleação foi removida em algumas regiões do substrato, durante a síntese hidrotermal.

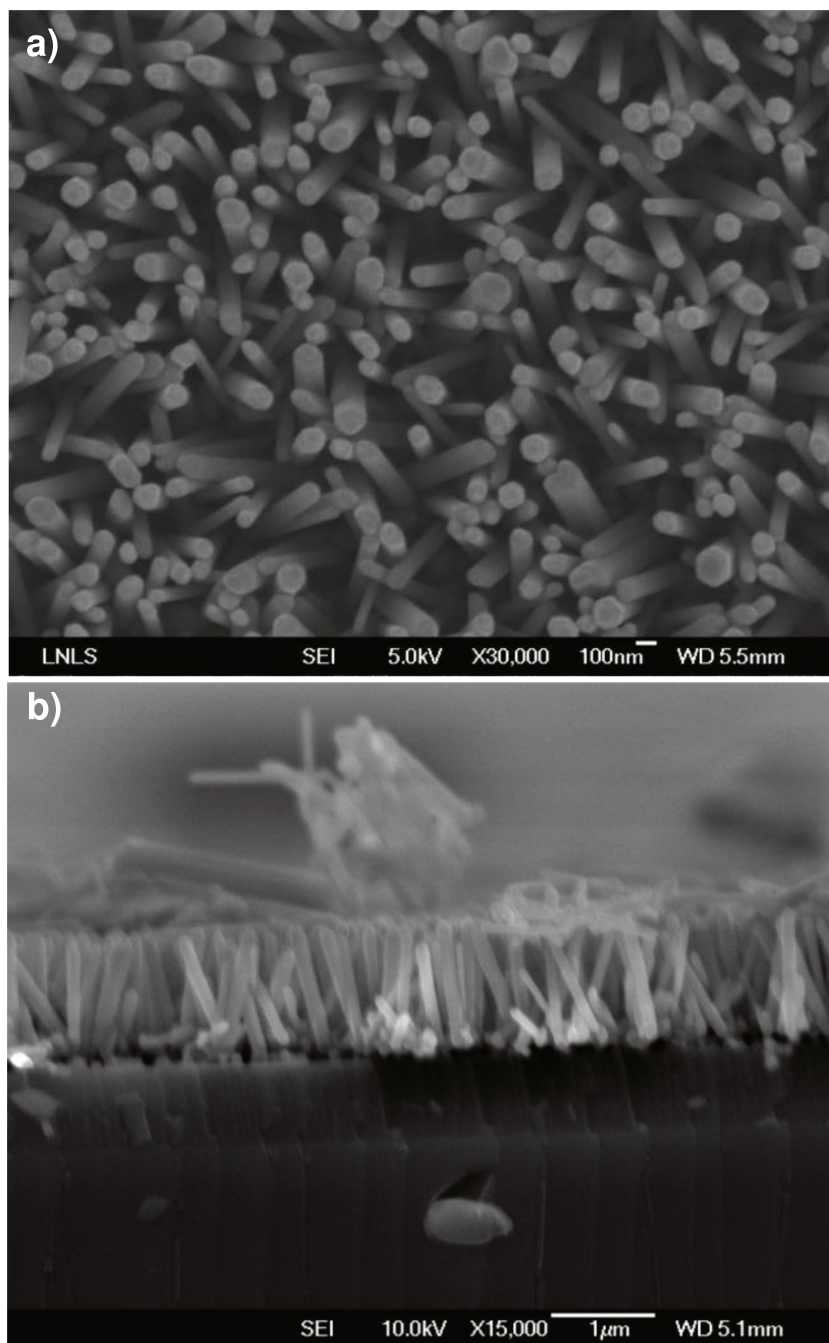


Figura 25: Micrografias de SEM-FEG da amostra NB PCN 40/700/2: obtida via síntese hidrotermal a) superfície e b) corte transversal.

A Figura 28 ilustra os difratogramas de raios X dos nanobastões de ZnO crescidos sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$. Constata-se que os nanobastões possuem estrutura cristalina tipo wurtzita com crescimento preferencial na direção [002].

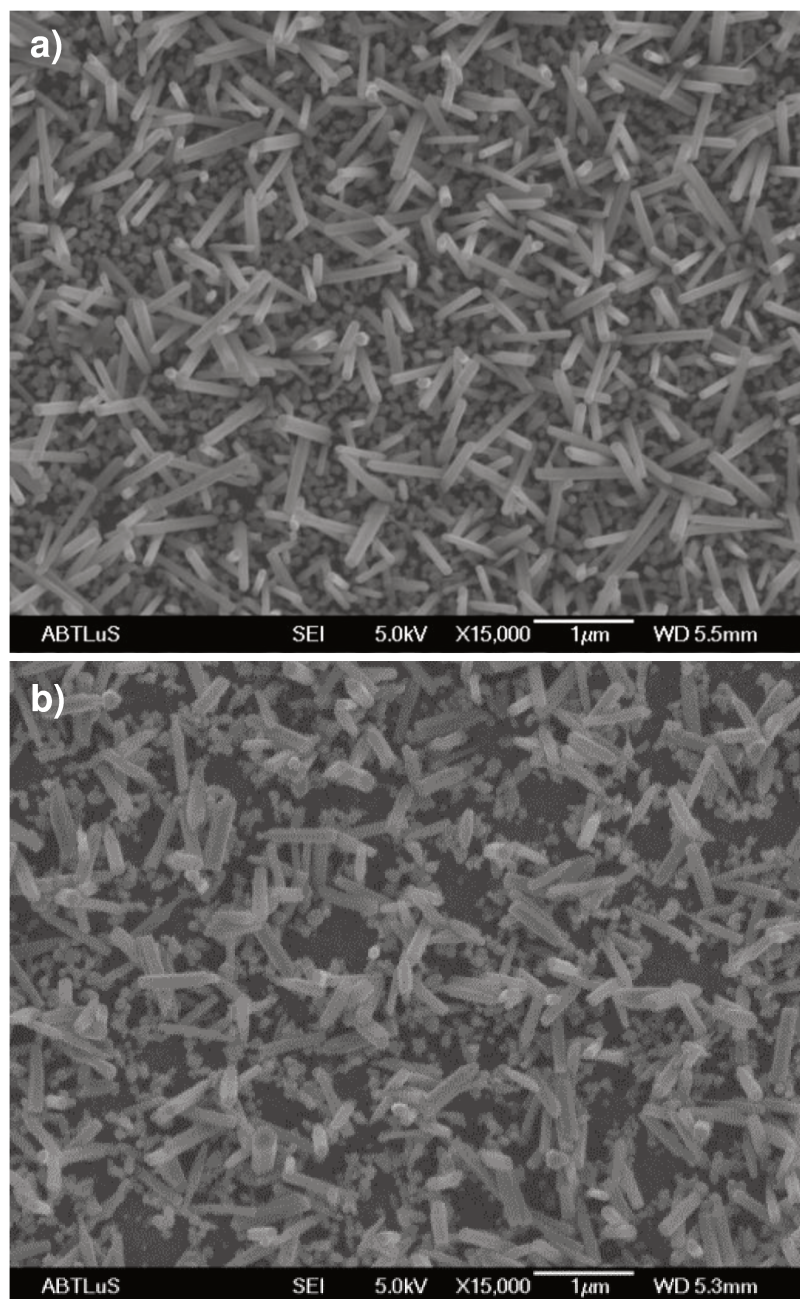


Figura 26: Micrografias de SEM-FEG das amostras obtidas via síntese hidrotermal: a) NB MOD 0,1/1000/3 e b) NB MOD 0,28/1000/3.

Em todas as amostras estudadas neste trabalho, observou-se que o crescimento dos nanobastões via síntese hidrotermal ocorreu de forma heterogênea sobre diferentes regiões do substrato de modo que houve a formação de ilhas dispersas constituídas de nanoestruturas de ZnO sobre o substrato. Isso indica que

as condições da síntese hidrotermal possivelmente favoreceram a remoção da camada de nucleação do substrato, impedindo a formação do filme de nanoestruturas de ZnO contínuo e homogêneo sobre a superfície do substrato.

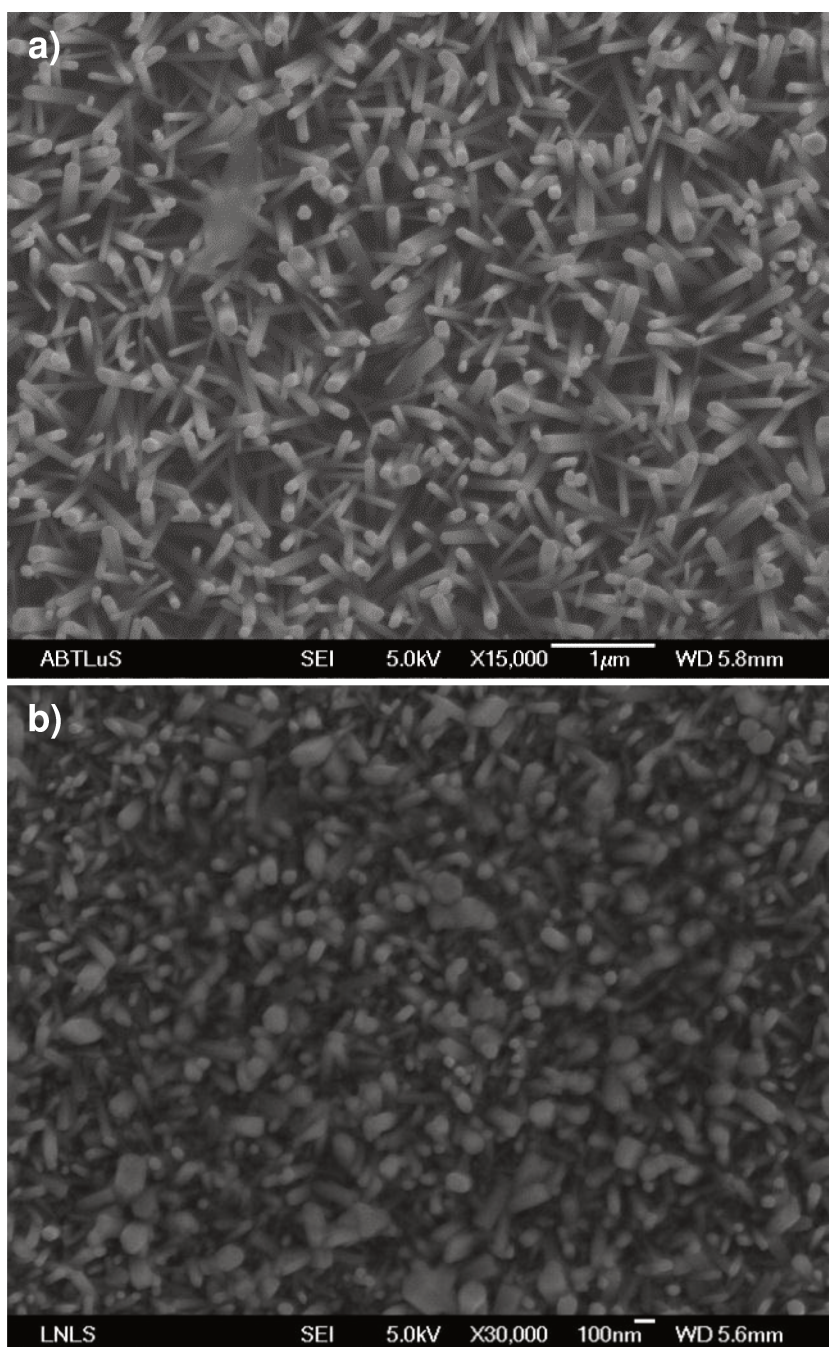


Figura 27: Micrografias de SEM-FEG das amostras obtidas via síntese hidrotermal: a) NB MOD 0,28/700/1 e b) amostra obtida via CBD NB MOD 0,28/700/1.

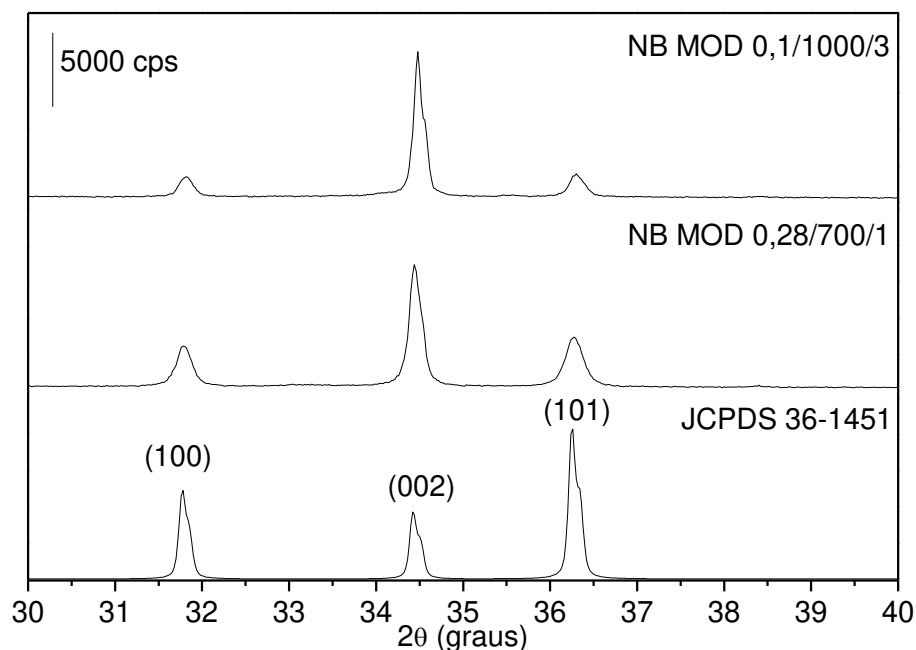


Figura 28: Difratomogramas de raios X dos nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ pelo método de síntese hidrotermal.

IV.4. - Nanobastões obtidos via deposição por banho químico – CBD

Para o crescimento dos nanobastões via CBD foi estudada a camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ com concentração de $0,28 \text{ molL}^{-1}$ com tratamento térmico a 700°C por 1 h, uma vez que esta apresentou maior densidade de crescimento dos nanobastões verticais ao substrato obtidos via síntese hidrotermal.

Na micrografia de SEM-FEG (Figura 27b) observa-se o crescimento de alguns nanobastões hexagonais obtidos por síntese CBD, entretanto, também ocorreu a formação de outras morfologias de ZnO não claramente definidas. Portanto, a camada de nucleação obtida via $\text{Zn}(\text{hex})_2$ não apresentou bons resultados no crescimento dos nanobastões hexagonais e verticais ao substrato por síntese CBD. Com isso, o estudo do crescimento dos nanobastões por síntese CBD foi conduzido

com o uso das camadas de nucleação obtida via precursor polimérico descritas na Tabela 4.

Nas micrografias obtidas por SEM (Figuras 29, 30 e 31), observa-se que as camadas de nucleação obtidas via precursores polimérico, possibilitou o crescimento dos nanobastões de ZnO hexagonais e verticais ao substrato. Os histogramas (Figuras 29, 30 e 31) indicam que a distância entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões apresentam valores distintos para cada tipo de camada de nucleação.

Na Tabela 8 constam os valores das distâncias médias entre os vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões para cada camada de nucleação obtida via precursor polimérico.

Tabela 8: Distância entre vértices das faces hexagonais dos nanobastões de ZnO sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via precursor polimérico.

Tratamento térmico	Distância média entre vértices opostos (nm)		
	Viscosidade (cP)		
	40	80	100
550 °C por 30 min.	133 ± 32	170 ± 39	146 ± 27
550 °C por 4 h.	107 ± 21	124 ± 29	72 ± 16
700 °C por 2 h.	138 ± 30	154 ± 37	82 ± 25

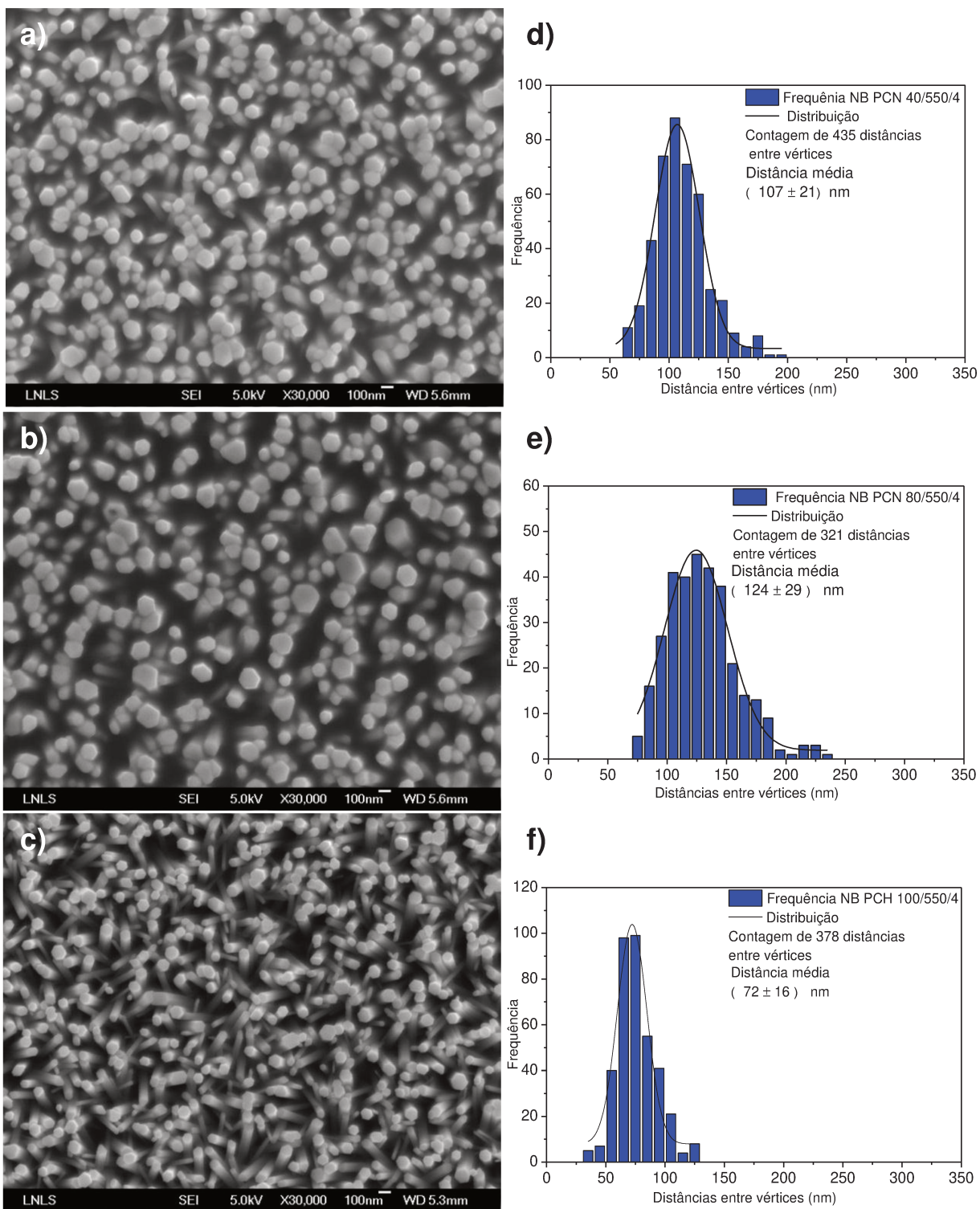


Figura 29: Micrografias de SEM-FEG das amostras: a) NB PCN 40/550/4, b) NB PCN 80/550/4 e c) NB PCN 100/550/4 e histograma da distribuição de distâncias entre vértices das amostras d) NB PCN 40/550/4, e) NB PCN 80/550/4 e f) NB PCN 100/550/4.

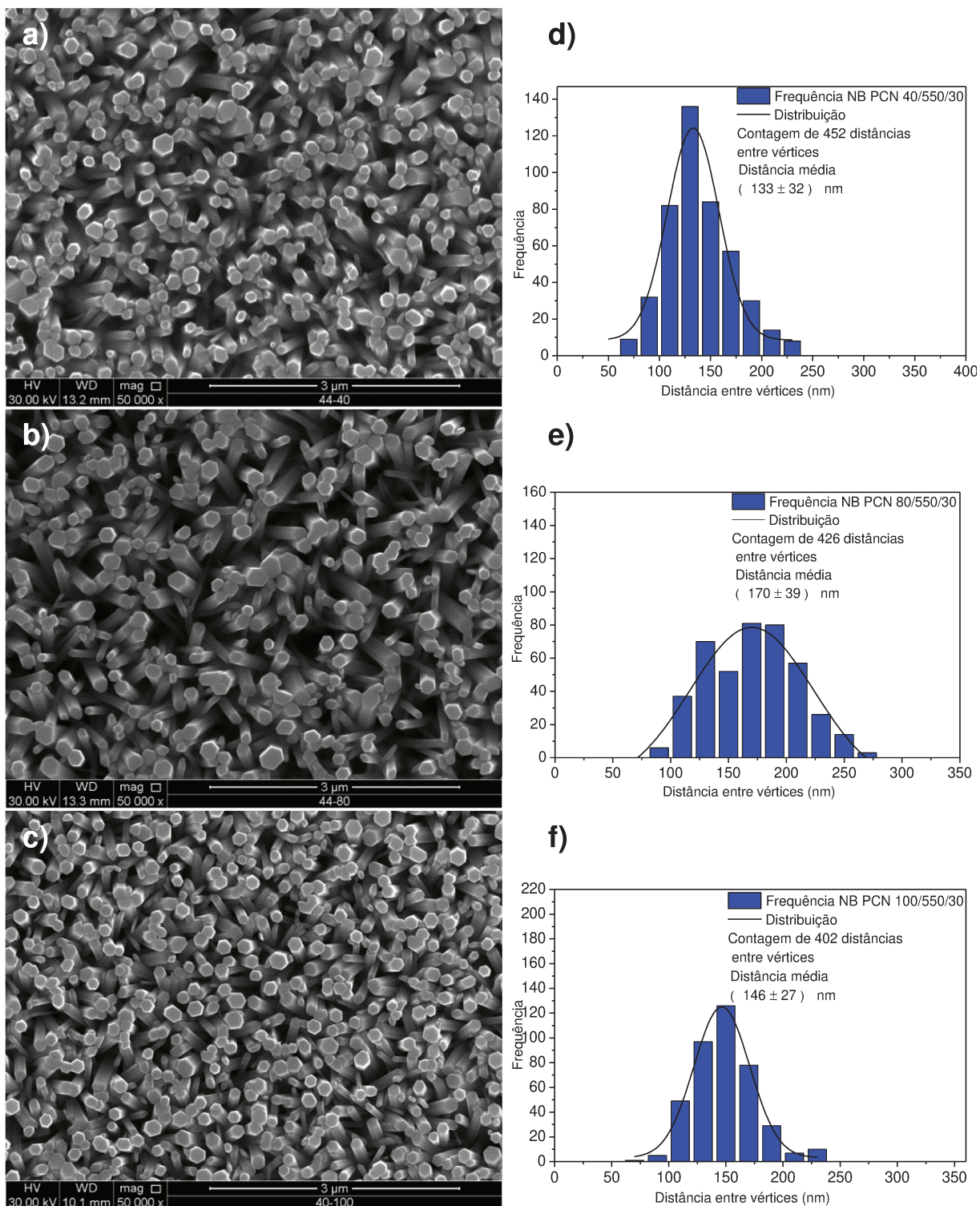


Figura 30: Micrografias de SEM-HR das amostras: a) NB PCN 40/550/30, b) NB PCN 80/550/30 e c) NB PCN 100/550/30 e histograma da distribuição de diâmetro entre vértices das amostras d) NB PCN 40/550/30, e) NB PCN 80/550/30 e f) NB PCN 100/550/30.

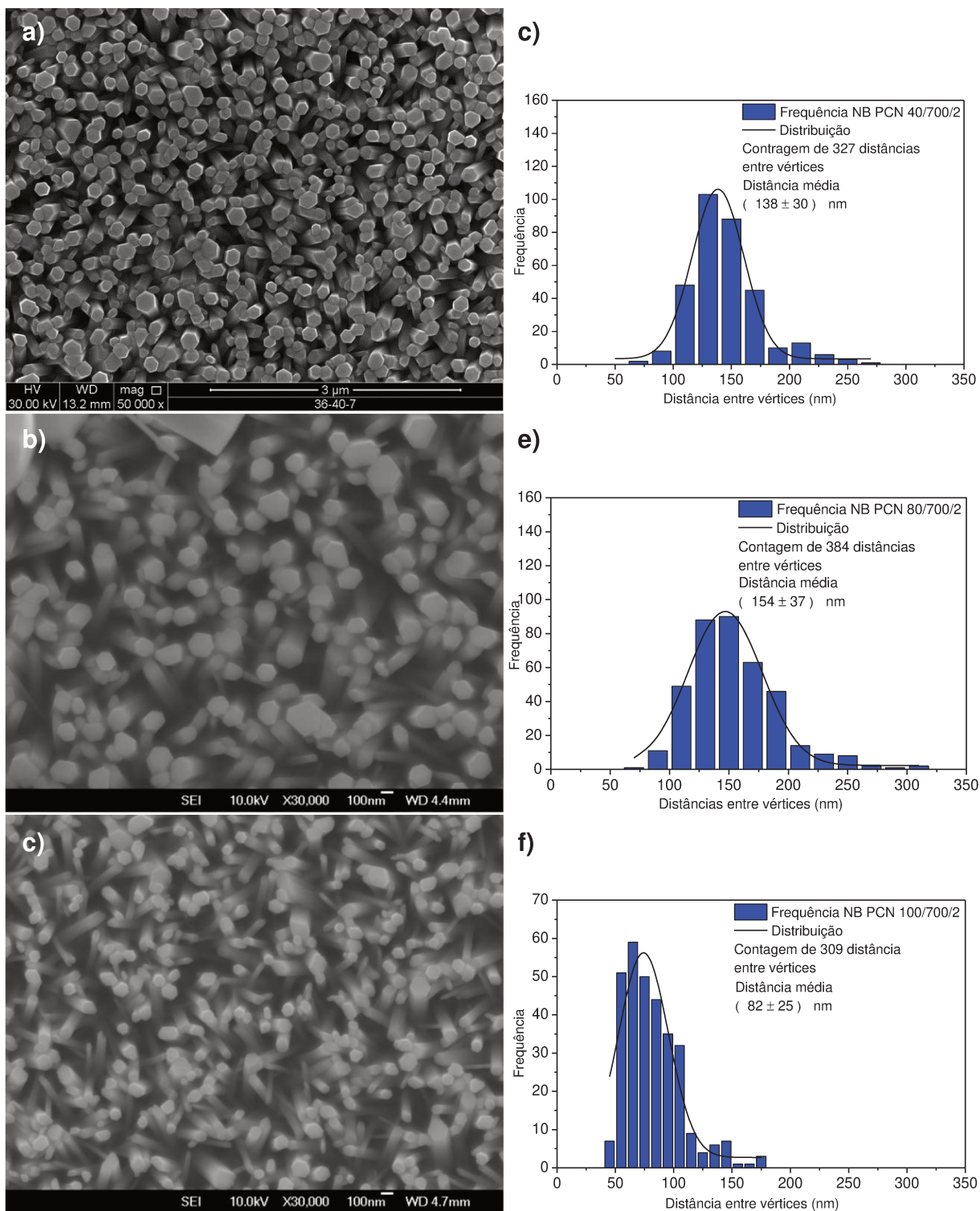


Figura 31: Micrografias de SEM-HR da amostra: a) NB PCN 40/700/2 e SEM-FEG das amostras b) NB PCN 80/700/2 e c) NB PCN 100/700/2 e histograma da distribuição de diâmetro entre vértices das amostras d) NB PCN 40/700/2, e) NB PCN 100/700/2 e f) NB PCN 100/700/2.

Na Figura 32 observa-se que o tempo e a temperatura de tratamento térmico utilizado na obtenção da camada de nucleação influenciam na distância média entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões. Nota-se que o tempo de tratamento de 30 min levou a formação de nanobastões com maiores distâncias entre vértices opostos quando comparado com os nanobastões obtidos sobre a camada de nucleação com 4 h de tratamento térmico. Os nanobastões obtidos sobre a camada de nucleação com tratamento térmico de 700 °C por 2 h possuem valores de distância média entre vértices opostos intermediários aos valores obtidos para a camada de nucleação tratada a 550 °C.

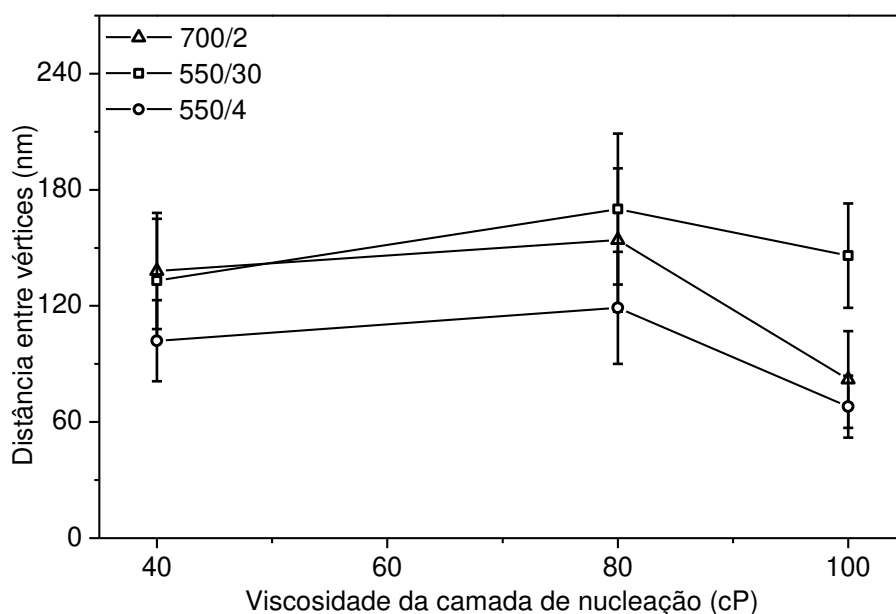


Figura 32: Variação da distância média entre os vértices dos nanobastões crescidos por CBD sobre diferentes camadas de nucleação obtidas via precursor polimérico em função da viscosidade da solução precursora da camada de nucleação.

Outro fator observado é que a variação da distância média entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões não é proporcional à variação de viscosidade do precursor da camada de nucleação de ZnO (Figura 32). Observa-se que o aumento da viscosidade do precursor de 40 cP para 80 cP possibilitou a formação de nanobastões com distâncias entre vértices opostos maiores. Entretanto,

quando a viscosidade aumenta para 100 cP a distância entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões diminui.

Nota-se que os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida com o precursor a 40 cP e a 80 cP com diferentes tratamentos térmicos não apresenta variação significativa na distância entre vértices opostos das faces hexagonais dos nanobastões, uma vez que, o desvio padrão de uma amostra contém o desvio padrão da outra amostra.

Resultados da literatura discutem a influência do número de sítios de Zn^{2+} na formação de nanobastões. Tem-se observado que quanto maior o número de sítios de Zn^{2+} menor é o diâmetro dos nanobastões e maior é a possibilidade destes crescerem com orientação mais oblíqua. ^(76, 77) Este comportamento é observado quando se aumenta a viscosidade do precursor polimérico para a formação do filme e obtenção da camada de nucleação de ZnO, isto é, o aumento da viscosidade acarreta no maior número de sítios de Zn^{2+} . Os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida com o precursor com viscosidade de 100 cP apresentam em média menores distâncias entre vértices opostos das faces hexagonais do que os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida com o precursor com viscosidades menores para a mesma temperatura de tratamento térmico da camada de nucleação.

Outra explicação encontrada na literatura é que os planos (002) presentes na camada de nucleação interferem na densidade de recobrimento, orientação e espessura dos nanobastões. ⁽⁷⁰⁾ A orientação dos nanobastões em relação ao substrato é influenciada pelo ordenamento cristalino dos planos (002) na camada de nucleação, sendo que, quanto mais ordenados estão os planos na camada de nucleação, maior é o crescimento vertical dos nanobastões sobre o substrato. A espessura dos nanobastões e a densidade de recobrimento são influenciadas pela quantidade de planos (002) presentes na superfície dos grãos da camada de nucleação, sendo que quanto menor é a quantidade de planos (002) na superfície dos grãos de ZnO, maiores são os nanobastões de ZnO e menor é a densidade de recobrimento dos nanobastões sobre o substrato.

Neste trabalho observou-se que os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação tratada termicamente a 550 °C por 4 h possui menor distância entre vértices das faces hexagonais do que os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação tratada termicamente a 550 °C por 30 min. Como observado no difratograma de raios X das camadas de nucleação obtidas via precursores poliméricos (Figura 21) a camada de nucleação tratada termicamente a 500 °C por 30 min é menos cristalina, logo, apresenta menor quantidade de planos (002) na superfície dos grãos de ZnO, com isso, os nanobastões que são formados possuem maior liberdade para o crescimento.

Nas análises de difração de raios X (Figura 33) observa-se que os nanobastões são cristalinos e possuem estrutura tipo wurtzita conforme o padrão JCPDS 36-1451 adotado neste trabalho. Também nota-se que os nanobastões apresentam crescimento preferencial na direção [002], na qual a propriedade piezoelétrica se manifesta.

As análises de espectroscopia Raman dos nanobastões crescidos via CBD (Figura 34a), dos pós obtidos com o tratamento térmico a 700 °C por 2 h do precursor polimérico e do Zn(hex)₂ e dos pós obtidos na síntese CBD (Figura 34b) indicam a formação do ZnO tipo wurtzita devido a presença das bandas E₂ e A₁ (TO), corroborando com os dados obtidos por difração de raios X. Contudo, não se observa deslocamentos nas bandas do ZnO, logo, os nanobastões não estão em regime de modo de confinamento quântico dos fônons. Outro fato observado é que o espectro obtido dos nanobastões apresentam o mesmo perfil dos espectros obtidos para os pós obtidos via tratamento térmico do precursor e dos pós obtidos via CBD. Portanto, a espectroscopia Raman não forneceu indícios sobre o efeito de morfologia e/ou tamanho, embora o ZnO apresente uma estrutura anisotrópica com modos longitudinais e verticais, os quais poderiam indicar uma variação de morfologia.

Nos espectros Raman da camada de nucleação (Figura 35a) nota-se o mesmo comportamento obtido para o espectro Raman do substrato (Figura 35b). Isto ocorre, pois a camada de nucleação é muito fina e o laser a atravessa, obtendo assim o espectro Raman do substrato.

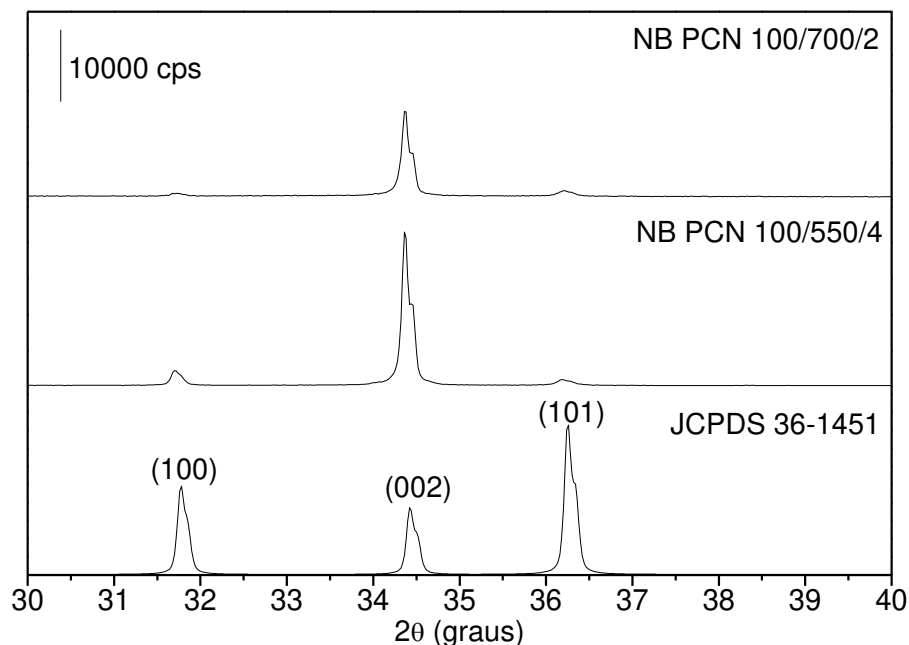


Figura 33: Difratogramas de raios X dos nanobastões de ZnO crescidos por CBD sobre diferentes camadas de nucleação obtidas via precursor polimérico.

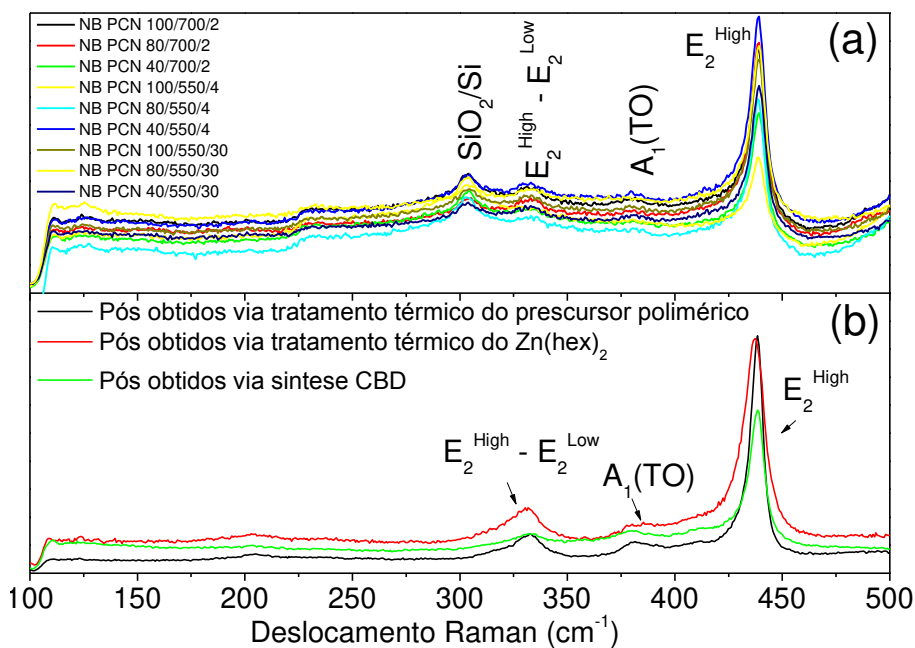


Figura 34: Espectros Raman: a) dos nanobastões de ZnO obtidos sobre a camada de nucleação de ZnO obtida via precursor polimérico, b) dos pós obtidos via tratamento térmico do precursor polimérico e $\text{Zn}(\text{hex})_2$ e dos pós obtidos na síntese CBD.

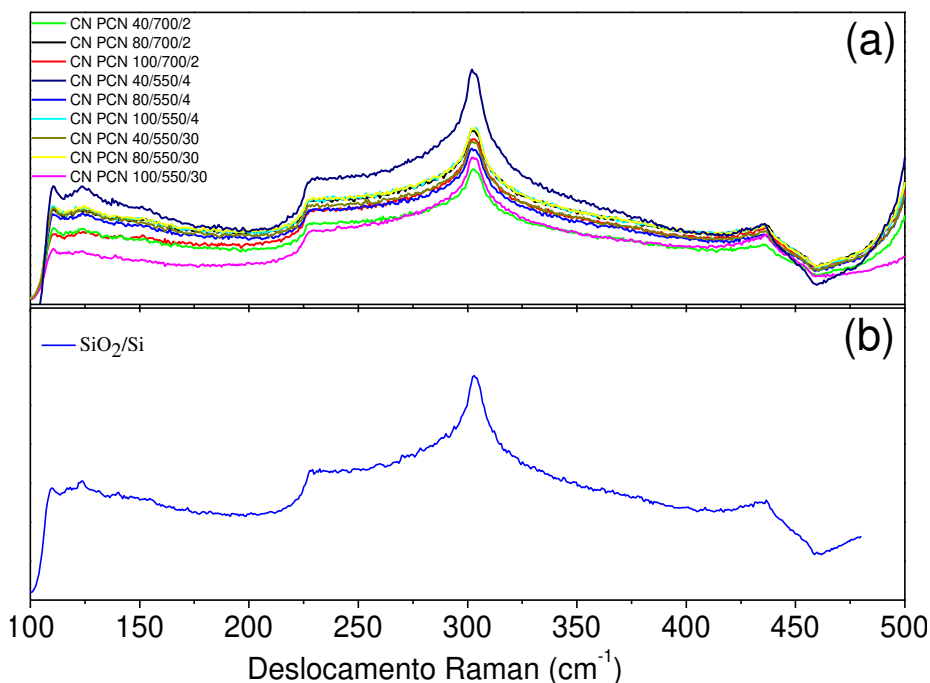


Figura 35: Espectros Raman: a) das camadas de nucleação de ZnO obtidas via precursores polimérico e b) do substrato de SiO₂/Si.

Nas análises de fotoluminescência dos nanobastões crescidos via CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico observa-se nos espectros de excitação com emissão em 600 nm (Figura 36) que os nanobastões apresentam uma banda em 275 nm atribuída a transferência de carga entre o zinco e oxigênio e uma banda centrada em 375 nm atribuída a banda proibida do ZnO.

A Figura 37 ilustra os espectros de emissão com excitação em 375 nm dos nanobastões e nota-se que as amostras apresentam banda de emissão máxima centralizada em 600 nm. Não há um consenso na literatura quanto às atribuições dos defeitos que contribuem majoritariamente para a emissão em 600 nm. Na Tabela 9, estão listados alguns artigos recentes nos quais se tentam atribuir os defeitos que geram a emissão na região de 600 nm.

A Figura 38 apresenta os espectros normalizados de emissão dos nanobastões com excitação em 275 nm. Kurbanov et al. ⁽²²⁾, relatam que a razão entre a intensidade de emissão em 375 nm pela intensidade de emissão da banda de defeitos indica a qualidade cristalina do ZnO, ou seja, quanto maior for esta razão

menor é a quantidade de defeitos que contribuem para a emissão em 600 nm. Seguindo este raciocínio, pôde-se obter a Figura 39, a qual ilustra estas razões. Observa-se que os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação com tratamento térmico de 550 °C por 4 h possuem maior razão indicando menor número de defeitos que contribuem para a emissão em 600 nm, possivelmente também possuem melhor qualidade cristalina.

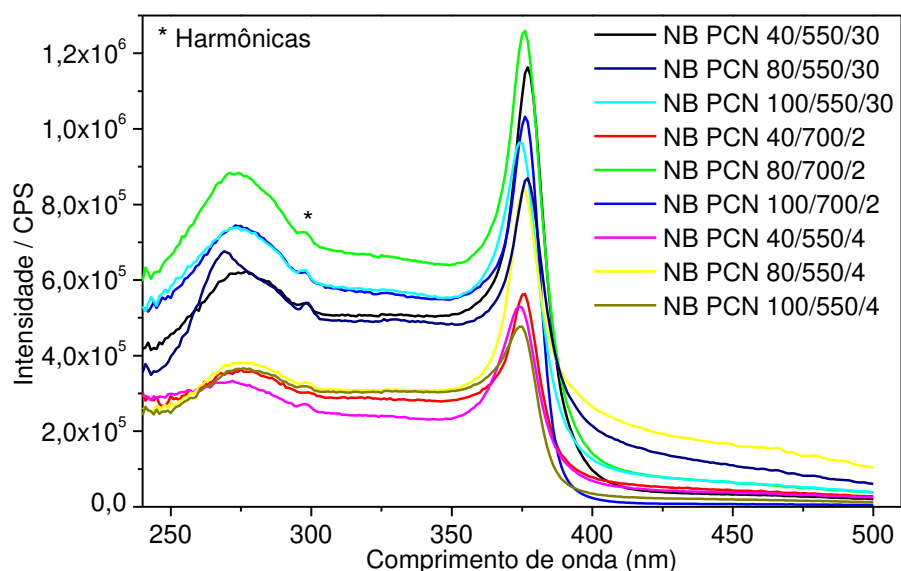


Figura 36: Espectros de excitação de fotoluminescência com emissão em 600 nm dos nanobastões crescidos por CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico.

Tabela 9: Atribuições dos defeitos cristalinos no ZnO que contribuem majoritariamente para a emissão na região de 600 nm.

Trabalho	Emissão	Atribuições
Bae et al. (26)	Laranja	Oxigênio intersticial
Chang et al. (27)	Amarelo	Vacâncias de oxigênio
Djurisic et al. (25)	Amarelo-laranja	Oxigênio intersticial
Kurbanov et al. (22)	Laranja - vermelho	Oxigênio intersticial
Lima et al. (21)	Laranja	Vacâncias de zinco

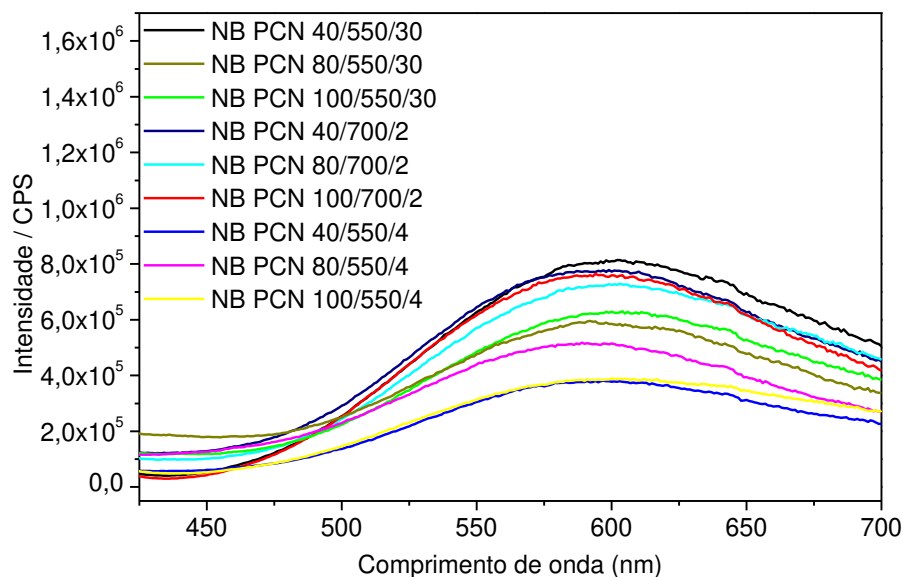


Figura 37: Espectros de emissão de fotoluminescência com excitação em 375 nm dos nanobastões de ZnO crescidos por CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico com diferentes viscosidades e tratada termicamente em diferentes temperaturas.

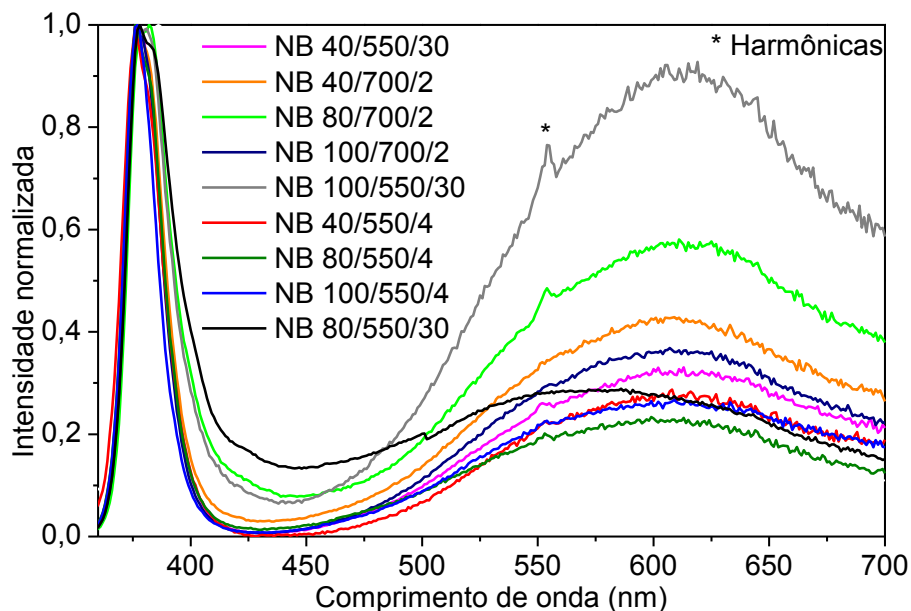


Figura 38: Espectros de emissão de fotoluminescência com excitação em 275 nm dos nanobastões de ZnO crescidos por CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico com diferentes viscosidades e tratada termicamente em diferentes temperaturas.

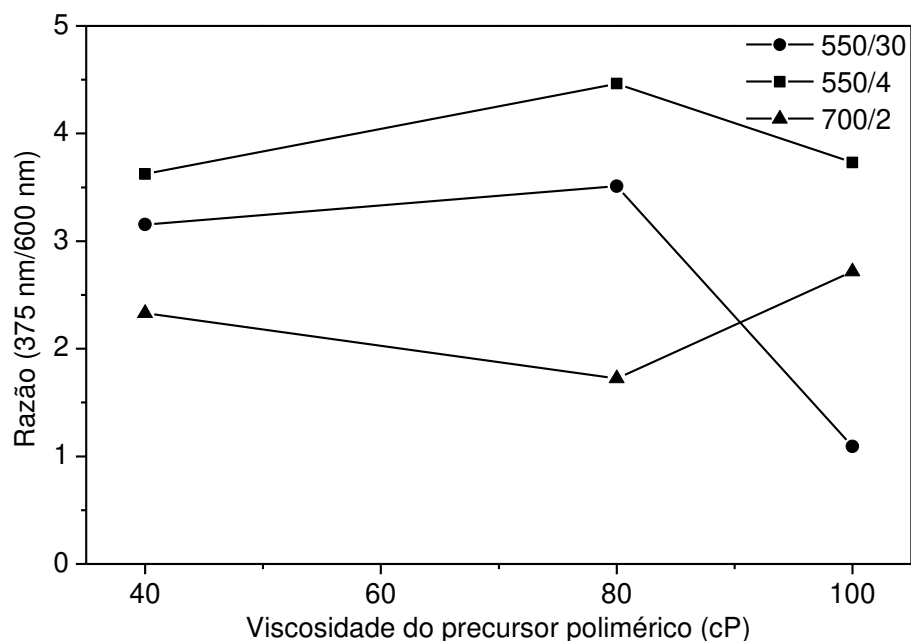


Figura 39: Distribuição da razão entre a intensidade de emissão em 375 nm pela intensidade de emissão em 600 nm dos nanobastões de ZnO excitados em 275 nm, obtidos via precursor polimérico.

Para possibilitar as medidas de piezoeletricidade dos nanobastões, estes foram crescidos sobre substrato Pt/Ti/SiO₂/Si(100). Foram reproduzidas no substrato condutor as camadas de nucleação obtidas via precursores polimérico com viscosidade de 100 cP e a síntese dos nanobastões via CBD.

Na Figura 40 observa-se a formação dos nanobastões sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico a 100 cP e tratada termicamente a 700 °C por 2 h sobre o substrato condutor.

As análises de espectroscopia Raman dos nanobastões (Figura 41b) crescidos sobre o substrato com filme de platina apresentam as bandas E₂ e A₁(TO) referentes a estrutura cristalina wurtzita. A Figura 41a mostra o espectro Raman das camadas de nucleação, onde nota-se que neste caso foi possível obter as bandas E₂, atribuída à estrutura wurtzita. Isto ocorre, pois, o filme metálico de platina impede que o laser atinja o substrato de silício, logo não é possível obter o espectro do silício como ocorreu nos espectros Raman das camadas de nucleação sobre o substrato SiO₂/Si (Figura 35).

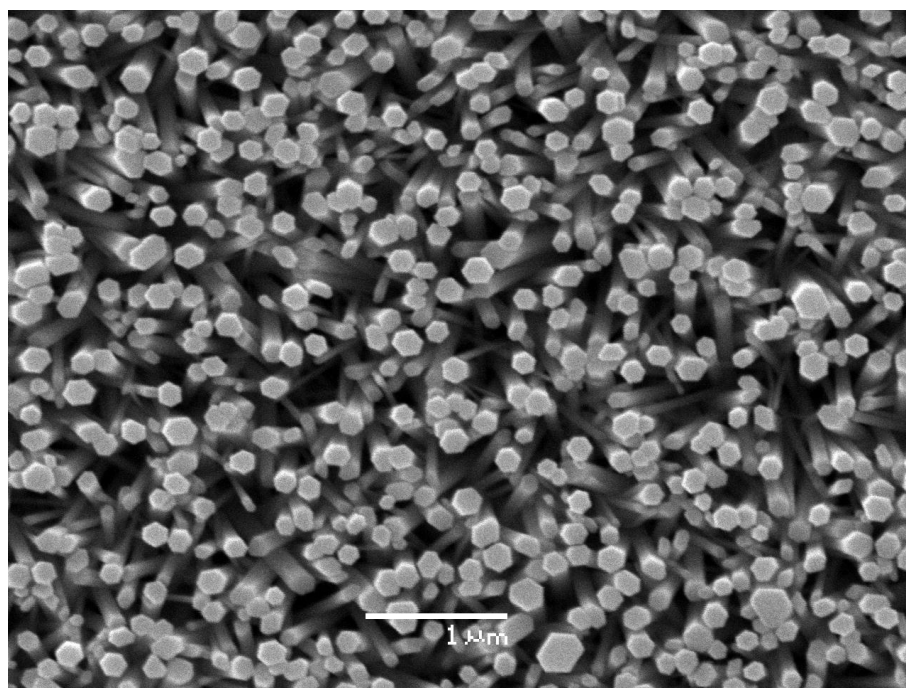


Figura 40: Micrografias de SEM dos nanobastões de ZnO crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico com viscosidade de 100 cP sobre o substrato Pt/Ti/SiO₂/Si(100) tratado térmico a 700 °C por 2 h.

As medidas piezoelétricas conduzidas no Centro de Tecnologia da Informação – Renato Archer (CTI-Renato Archer) foram realizadas para o dispositivo de ZnO nanoestruturado, através da montagem do dispositivo com eletrodo de nanobastões de ZnO crescidos sobre uma área de 700 mm² do substrato Pt/Ti/SiO₂/Si(100) e um contraeletrodo de Pt/Ti/SiO₂/Si(100).^(78, 79) A montagem do dispositivo está ilustrada na Figura 13.

Na Figura 42 estão as respostas das medidas de corrente elétrica que passa pelo dispositivo quando se aplica uma tensão elétrica. Observa-se que a junção entre a platina e o ZnO apresenta uma característica de diodo de Schottky. Isto ocorre, pois a platina tem uma função de trabalho de 6,1 eV e o ZnO tem uma afinidade eletrônica de 4,5 eV. A diferença entre estas características geram a tensão de joelho, ou seja, a tensão elétrica necessária a partir da qual o dispositivo começa a conduzir corrente elétrica.⁽¹⁸⁾ Neste trabalho o dispositivo formado pelos nanobastões de ZnO apresentaram uma tensão de joelho de 1,4 V, ou seja, o dispositivo começa a

conduzir corrente elétrica a partir desta tensão elétrica. Esta tensão de Joelho foi calculada com o uso da reta tangente à curva.

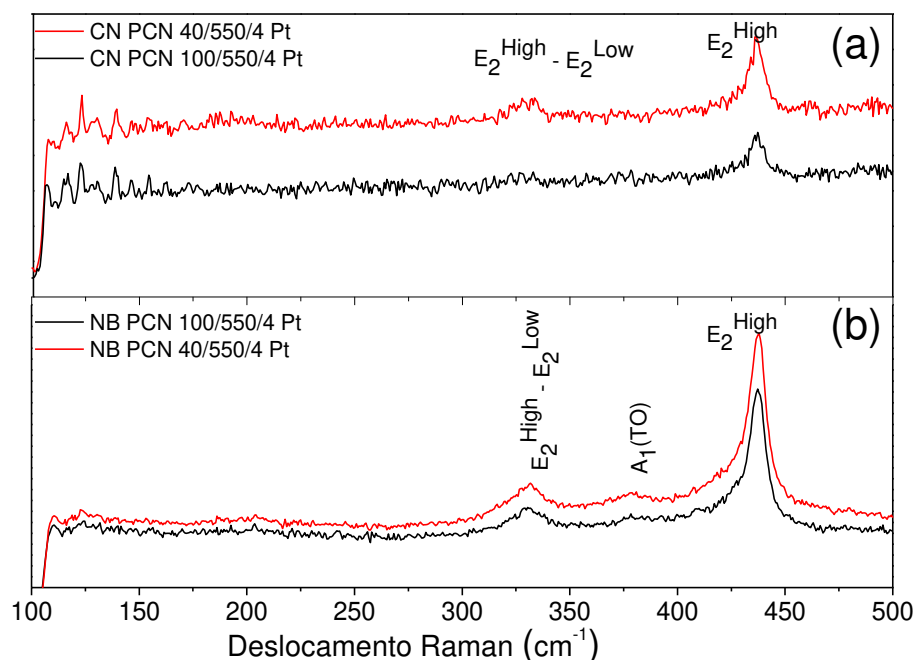


Figura 41: Espectros Raman: a) das camadas de nucleação de ZnO obtida via precursor polimérico sobre o substrato de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) e b) dos nanobastões de ZnO crescidos via CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico.

Também foi estudada a propriedade piezoelétrica dos nanobastões. Para isso foi aplicada uma pressão mecânica exercida manualmente sobre o dispositivo e mediu-se a tensão elétrica gerada. Notou-se que a pressão exercida na amostra a cada 5 s geram picos de tensão de até 7 mV (Figura 43), sendo estes resultados compatíveis com os resultados obtidos por Wang et al, ⁽¹⁸⁾ no qual o dispositivo com área de 100 μm^2 gerou uma tensão elétrica de aproximadamente 8 mV. Observa-se que a tensão elétrica obtida alterna entre tensão positiva e tensão negativa. Isso acontece, pois, a região comprimida dos nanobastões gera tensão negativa e a região que está esticada (tensionado) gera uma tensão positiva, como mostra a Figura 44. Logo, a resultante será o somatório das tensões geradas em cada

nanobastão, sendo que esta é dependente da direção de aplicação da força sobre o dispositivo. ⁽¹⁸⁾

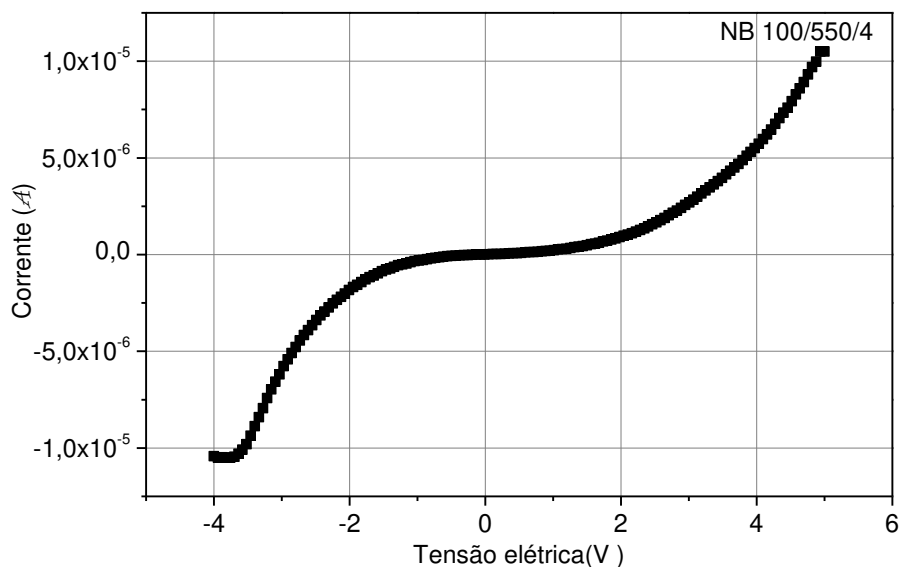


Figura 42: Curva de tensão elétrica x corrente elétrica do dispositivo formado pelos nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico e tratada termicamente a 550 °C por 4 h.

Estes resultados indicam que o ZnO nanoestruturado obtido via CBD sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico pode ser usado como um conversor de energia mecânica em energia elétrica, ou seja, apresenta a propriedade piezoelétrica.

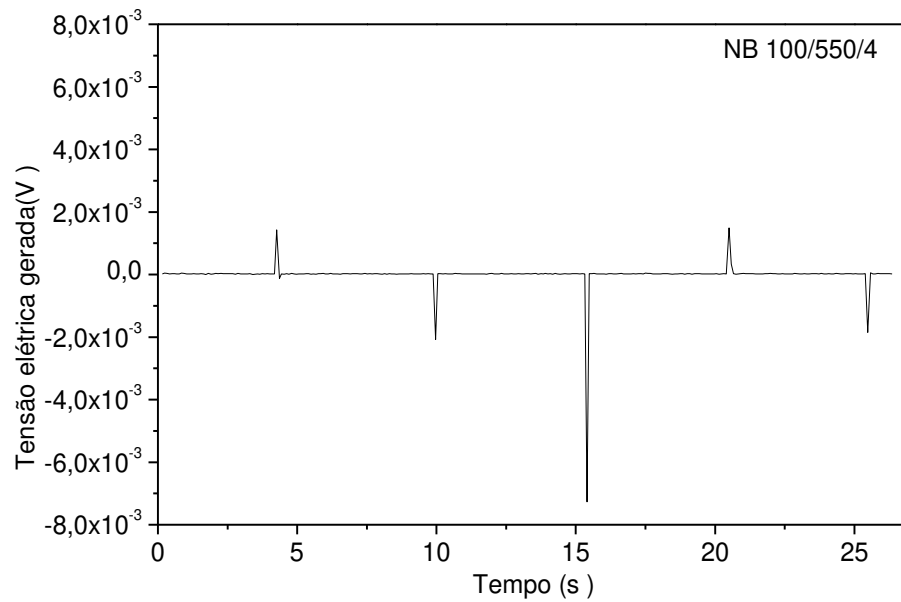


Figura 43: Resposta piezoelétrica do dispositivo formado pelos nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico e tratada termicamente a 550 °C por 4 h.

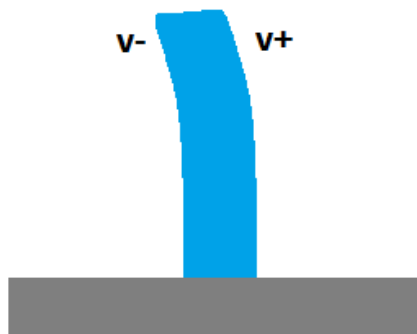


Figura 44: Representação da tensão elétrica formada nos nanobastões de acordo com a deformação aplicada. ⁽¹⁸⁾

Capítulo V

CONCLUSÕES

No presente trabalho foi possível obter nanobastões hexagonais e verticais ao substrato para todos os métodos estudados, sendo que a camada de nucleação obtida via precursores poliméricos e a síntese CBD possibilitaram obter os melhores resultados para a formação dos nanobastões de ZnO hexagonais e verticais aos substratos de SiO_2/Si e $\text{Pt/Ti/SiO}_2/\text{Si}(100)$, conforme mostram as micrografia de SEM. Os dados obtidos por difração de raios X revelam que os nanobastões possuem estrutura cristalina tipo wurtzita e apresentam orientação preferencial na direção [002], ou seja, crescem preferencialmente na direção z, na qual a propriedade piezoelétrica se manifesta. Para a camada de nucleação obtida via precursor polimérico foi possível obter os nanobastões em ambas as sínteses estudadas: síntese hidrotermal e CBD. Isto pode ter ocorrido pelo fato da camada de nucleação obtida via precursor polimérico orientar o crescimento dos nanobastões na direção [002].

A análise de espectroscopia Raman mostrou que os nanobastões possuem estrutura cristalina tipo wurtzita, corroborando com os dados obtidos por difração de raios X. A banda E_2 presente nos espectros Raman é atribuída aos modos vibracionais do ZnO na direção z, a qual indica que os nanobastões estão orientados na direção z de crescimento. Esta também aponta que os nanobastões não estão no modo de confinamento quântico, uma vez que não houve deslocamento da banda. Na análise de espectroscopia Raman não foi possível monitorar o controle da morfologia, uma vez que, os espectros não apresentaram diferenças.

Os espectros de fotoluminescência apontam que os nanobastões apresentam vários tipos de defeitos cristalinos com emissão radiativa centrada em 600 nm. Entretanto, como a banda de emissão é muito larga e não há um consenso na literatura das atribuições dos defeitos envolvidos no decaimento radiativo, não é

possível atribuir o tipo de defeito predominante na estrutura cristalina. Outro fato observado foi a razão entre a intensidade da banda em 375 nm em relação a banda dos defeitos, 600 nm. Esta razão indicou que os nanobastões crescidos sobre a camada de nucleação obtida via precursor polimérico e tratada termicamente a 550 °C por 4 h apresentaram a menor quantidade de defeitos cristalinos que contribuem para a emissão em 600 nm, possivelmente também possui melhor cristalinidade.

Portanto, observou-se que a camada de nucleação é um fator de grande importância na síntese de nanobastões de ZnO, uma vez que esta influencia nos parâmetros de crescimento dos nanobastões tais como diâmetro médio, orientação dos nanobastões em relação ao substrato, densidade de crescimento dos nanobastões e cristalinidade.

As medidas piezoelétricas indicaram que o dispositivo formado pelos nanobastões em substrato condutor de Pt/Ti/SiO₂/Si(100) apresenta a propriedade piezoelétrica, ou seja, com a aplicação de uma força mecânica sobre o dispositivo foi possível gerar uma tensão elétrica. Logo, o dispositivo com as nanoestruturas de ZnO pode ser utilizado como conversor de energia mecânica em energia elétrica.

Portanto, os resultados obtidos são compatíveis com os resultados encontrados na literatura, sendo que, os métodos químicos utilizados neste trabalho possuem as vantagens de ser de baixo custo, não requer equipamentos sofisticados, o procedimento é simples e pode ser realizado em qualquer laboratório químico. Com isso, a partir dos resultados obtidos pode se estudar novas aplicações para os nanobastões de ZnO como explorar as propriedades luminescentes e bem como desenvolver novos dispositivos piezoelétricos.

Capítulo VI

BIBLIOGRAFIA

1. WANG, Z.L. Towards Self-Powered Nanosystems: From Nanogenerators to Nanopiezotronics. **Adv. Funct. Mater.**, v. 18, pp. 3553–3567, 2008.
2. QIN, Y., WANG, X., WANG, Z.L. Microfibre–nanowire hybrid structure for energy scavenging. **Nature**, v. 451, pp. 809-813, 2008.
3. WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **J. Phys.: Condens. Matter.**, v. 16, pp. R829-R858, 2004.
4. FU, Y. Q., LUO, J.K., DU, X.Y., FLEWITT, A.J., LI, Y., MARKX, G.H., WALTON, A.J., MILNE, W.I. Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review. **Sens. Actuators B.**, v. 143, pp. 606–619, 2010.
5. WANG, X., SONG, J., WANG, Z. L. Nanowire and nanobelt arrays of zinc oxide from synthesis to properties and to novel devices. **J. Mater. Chem.**, v. 17, pp. 711-720, 2007.
6. FALCONI, C., MANTINI, G., D'AMICO, A., WANG, Z.L. Studying piezoelectric nanowires and nanowalls for energy harvesting. **Sens. Actuators B.**, v. 139, pp. 511-519, 2009.
7. ZHAO, M-H., WANG, Z. L., MAO, S. X. Piezoelectric characterization of individual zinc oxide nanobelt probed by piezoresponse force microscope. **Nano Lett.**, v. 4, pp. 587-590, 2004.
8. POOLE, C. P., OWENS, F.J. **Introduction to nanotechnology**. New Jersey, Ed. John Wiley & Sons, 2003.
9. SCHOENHALZ, A.L., ARANTES, J.T., FAZZIO, A., DALPIAN, G.M. Surface and quantum confinement effects in zno nanocrystals. **J. Phys. Chem. C** , v. 114, pp. 18293–18297, 2010.

10. WANG, Z. L. ZnO nanowire and nanobelt platform for nanotechnology. ***Mater. Sci. Eng.***, v. 64, pp. 33-71, 2009.
11. ÖZGÜR, Ü., ALIVOV, Y.I., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S-J., MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. ***J. Appl. Phys.***, v. 98, pp. 041301(1-103), 2005.
12. YANG, Y., QI, J., LIAO, Q., LI, H., WANG, Y., TANG, L., ZHANG, Y. High-performance piezoelectric gate diode of a single polar-surface dominated ZnO nanobelt. ***Nanotechnol.***, v. 20, pp. 125201(1-5), 2009.
13. SCHUMM, M. ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures. Würzburg, 2008. Dissertação (Doutorado em Ciências Naturais).Fakultät für Physik und Astronomie - Julius–Maximilians Universität.
14. VLACK, L. H. V. ***Princípios de ciência e tecnologia dos materiais***. Rio de Janeiro, Ed. Campos, 1984.
15. LU, C., CZANDERNA, A.W. ***Methods and phenomena 7: applications of piezoelectric quartz crystal microbalances***. Amsterdam, Ed. Elsevier, 1984.
16. CADY, W. G. ***Piezoelectricity: An introduction to the theory and applications of electromechanical phenomena in crystals***. New York, Ed. Dover Publications, INC, 1964.
17. FRADEN, J. ***Handbook of modern sensors: physics, designs, and applications***. New York, Ed. Springer-Verlag, 1996.
18. WANG, Z.L., SONG, J. Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays. ***Science***, v. 312, pp. 242-246, 2006.
19. WANG, X., SONG, J., LIU, J., ZHONG, L. W. Direct-current nanogenerator driven by ultrasonic waves. ***Science***, v. 316, pp. 102-105, 2007.
20. NAIK, P.V. ***Principles of Physics***. New Delhi, Ed. PHI Learning Private Limited, 2010.
21. VIJ, D.R., SINGH, N. ***Luminescence and related properties of II-VI semiconductors***. New York , Ed. Nova Science Publishers, Inc., 1998.

22. LIMA, S.A.M., SIGOLI, F.A., JAFELICCI JR, M., DAVOLOS, M.R. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide. **Int. J. Inorg. Mater.**, v. 3, pp. 749-754, 2001.
23. KURBANOV, S.S., PANIN, G.N., KIM, T.W. Strong violet luminescence from ZnO nanocrystals grown by the low-temperature chemical solution deposition. **J. Lumin.**, v. 129, pp. 1099–1104, 2009.
24. WILLANDER, M., NUR, O., ZHAO, Q. X., YANG, L. L., LORENZ, M., CAO, B. Q., PÉREZ, L.Z., CZEKALLA, C., ZIMMERMANN, G. Zinc oxide nanorod based photonic devices: recent progress in growth, light emitting diodes and lasers. **Nanotechnol.**, v. 20, p. 332001(1-41), 2009.
25. KLINGSHIRN, C.F., MEYER, B.K., WAAG, A., HOFFMANN, A., GEURTS, J. **Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications**. Berlin-Heidelberg, Ed. Springer, 2010.
26. DJURISIC, A.B., NG, A.M.C., CHEN, X.Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. **Prog. Quantum Electron.**, v. 34, pp. 191–259, 2010.
27. BAE, J., SHIM, E.L., PARK, Y., KIM, H., KIM, J.M., KANG, C.J., CHOI, Y.J. Direct observation of enhanced cathodoluminescence emissions from ZnO nanocones compared with ZnO nanowire arrays. **Nanotechnol.**, v. 22, pp. 285711 (1-7), 2011.
28. CHANG, J-Y., KIM, T. G., SUNG, Y-M. Synergistic effects of SPR and FRET on the photoluminescence of ZnO nanorod heterostructures. **Nanotechnol.**, v. 22, pp. 425708 (1-7), 2011
29. OLIVEIRA, G. M. **Simetria de moléculas e cristais: fundamentos da espectroscopia vibracional**. Porto Alegre, Ed. Bookman, 2009.
30. SALA, O. **Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho**. São Paulo, Ed. UNESP, 1996.
31. ALIM, K.A., FONOBEROV, V.A., SHAMSA, M., BALANDIN, A.A. Micro-Raman investigation of optical phonons in ZnO nanocrystals. **J. Appl. Phys.**, v. 97, pp. 124313(1-6), 2005.

32. PARK, S-J., HE, W., QIU, J., KIM, J.J., KIM, B., KIM, H-K., HWANG, Y-H. The structural and optical properties of Volmer–Weber-type ZnO nanorods. **Phys. Status Solidi A**, v. 208, pp. 1021-1026, 2011.
33. SCEPANOVIC, M., GRUJIC-BROJCIN, M., VOJISAVLJEVIC, K., BERNIK, S., SRECKOVIC, T. Raman study of structural disorder in ZnO nanopowders. **J. Raman Spectrosc.**, v. 41, pp. 914-921, 2010.
34. HENINI, M. **Handbook of self assembled semiconductor nanostructures for novel devices**. Amsterdam, Ed. Elsevier, 2008.
35. ZHANG, R., YIN, P-G., WANG, N., GUO, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sci.**, v. 11, pp. 865–869, 2009.
36. ZHANG, D-F., SUN, L-D., YAN, C-H. Optical properties of ZnO nanoplatelets and rectangular cross-sectioned nanowires. **Chem. Phys. Lett.**, v. 422, pp. 46-50, 2006.
37. HAGA, K., KAMIDAIRA, M., KASHIWABA, Y., SEKIGUCHI, T., WATANABE, H. ZnO thin films prepared by remote plasma-enhanced CVD method. **J. Cryst. Growth**, v. 214/215, pp. 77-80, 2000.
38. TRIBOULET, R., PERRIÈRE, J. Epitaxial growth of ZnO films. **Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.**, v. 47, pp. 65-138, 2003.
39. SHEN, G., BANDO, Y., LIU, B., GOLBERG, D., LEE, C.J. Characterization and field-emission properties of vertically aligned ZnO nanonails and nanopencils fabricated by a modified thermal-evaporation process. **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, pp. 410-416, 2006.
40. SÁNCHEZ, C., DORIA, J., PAUCAR, C., HERNANDEZ, M., MÓSQUERA, A., RODRÍGUEZ, J.E., GÓMEZ, A., BACA, E., MORÁN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Phys. B**, v. 405, pp. 3679-3684, 2010.
41. ZHU, Y., MEI, T., WANG, Y., QIAN, Y. Formation and morphology control of nanoparticles via solution routes in an autoclave. **J. Mater. Chem.**, v. 21, p. 11457- 11463, 2011.

42. XU, H. Y., WANG, H., ZHANG, Y.C., HE, W.L., ZHU, M.K., WANG, B. YAN, H. Hydrothermal synthesis of zinc oxide powders with controllable morphology. **Ceram. Int.**, v. 30, pp. 93-97, 2004.
43. GUO, M., DIAO, P., CAI, S. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions. **J. Solid State Chem.**, v. 178, pp. 1864-1873, 2005.
44. ASHFOLD, M.N.R., DOHERTY, R.P., NDIFOR-ANGWAFOR, N.G., RILEY, D.J., SUN, Y. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Thin Solid Films**, v. 515, pp. 8679-8683, 2007.
45. SONG, J., BAEK, S., LEE, J., LIM, S. Role of OH⁻ in the low temperature hydrothermal synthesis of ZnO nanorods. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, v. 83, pp. 345-350, 2008.
46. GOVENDER, K., BOYLE, D. S., KENWAY, P. B., O'BRIEN, P. Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution. **J. Mater. Chem.**, v. 12, pp. 2575-2591, 2004.
47. YANG, J., LANG, J., YANG, L., ZHANG, Y., WANG, D., FAN, H., LIU, H., WANG, Y., GAO, M. Low-temperature growth and optical properties of ZnO nanorods. **J. Alloys Compd.**, v. 450, pp. 521-524, 2008.
48. LI, Q., BIAN, J., SUN, J., WANG, J., LUO, Y., SUN, K., YU, D. Controllable growth of well-aligned ZnO nanorod arrays by low-temperature wet chemical bath deposition method. **Appl. Surf. Sci.**, v. 256, pp. 1698-1702, 2010.
49. LIOU, S.C., HSIAO, C.S., CHEN, S.Y. Growth behavior and microstructure evolution of ZnO nanorods grown on Si in aqueous solution. **J. Cryst. Growth.**, v. 274, pp. 438-446, 2005.
50. GURAV, K.V., PATIL, U.M., PAWAR, S.M., KIM, J.H., LOKHANDE, C.D. Controlled crystallite orientation in ZnO nanorods prepared by chemical bath deposition: Effect of H₂O₂. **J. Alloys Compd.**, v. 509, pp. 7723-7728, 2011.
51. ALVES, O. L., RONCONI, C. M., GALEMBECK, A. Decomposição de precursores metalorgânicos: uma técnica química de obtenção de filmes finos. **Quim. Nova**, v. 25, pp. 69-77, 2002.

52. SIMÕES, A.Z., GONZÁLEZ, A.H.M., ZAGHETE, M.A., CILENSE, M., VARELA, J.A., STOJANOVIC, B.D. Influence of viscosity and ionic concentration on morphology of PLZT thin films. **Appl. Surf. Sci.**, v. 172, pp. 68-74, 2001.
53. SIMÕES, A.Z., GONZÁLEZ, A.H.M., CILENSE, M., ZAGHETE, M.A., STOJANOVIC, B.D., VARELA, J.A. Influence of oxygen flow on crystallization and morphology of PLZT thin films. **Ceram. Int.**, v. 28, pp. 271–277, 2002.
54. COSTA, A. C. F. M., RAMALHO, M. A. F., NEIVA, L. S., ALVES-JR, S., KIMINAMI, R. H. G. A., GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2,3, pp. 14-19, 2007.
55. PECHINI, M. P. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. **U. S. Patent 3,330,697.**, 1967.
56. BARROS, B. S., BARBOSA, R., DOS SANTOS, N. R., BARROS, T. S., M.A., SOUZA. Synthesis and X-ray diffraction characterization of nanocrystalline ZnO obtained by pechini method. **Inorg. Mater.**, v. 42, pp. 1348-1351, 2006.
57. MAZALI, I.O. Efeito do método de preparação e da concentração de antimônio na sinterização e propriedades elétricas de cerâmicas densas à base de dióxidos de estanho. Araraquara, 1997. Dissertação (Mestrado em Físico-Química). Instituto de Química - Campus de Araraquara – Universidade Estadual Paulista. pp. 36.
58. CHOPPALI, U., GORMAN, B.P. Structural and optical properties of nanocrystalline ZnO thin films synthesized by the citrate precursor route. **J. Lumin.**, v. 128, pp. 1641-1648, 2008.
59. HE, G., CAI, J.H., NI, G. ZnO thin films prepared by a modified water-based Pechini method. **Mater. Chem. Phys.**, v. 110, pp. 110–114, 2008.
60. GALEMBECK, A., ALVES, O. L. BiVO₄ thin film preparation by metalorganic decomposition. **Thin Solid Films**, v. 365, pp. 90-93, 2000.
61. BYRAPPA, K., ADSCHIRI, T. Hydrothermal technology for nanotechnology. **Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.**, v. 53, pp. 117-166, 2001.

62. ZHANG, H., YANG, D., MA, X., JI, Y., XU, J., QUE, D. Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process. **Nanotechnol.**, v. 15, pp. 622-626, 2004.
63. TAO, Y., FU, M., ZHAO, A., HE, D., WANG, Y. The effect of seed layer on morphology of ZnO nanorod arrays grown by hydrothermal method. **J. Alloys Compd.**, v. 489, pp. 99-102, 2010.
64. WANG, Z., HUANG, B., QIN, X., ZHANG, X., WANG, P., WEI, J., ZHAN, J., JING, X., LIU, H., XU, Z., CHENG, H., WANG, X., ZHENG, Z. Growth of high transmittance vertical aligned ZnO nanorod arrays with polyvinyl alcohol by hydrothermal method. **Mater. Lett.**, v. 63, pp. 130-132, 2009.
65. CHEN, S.W., WU, J.M. Nucleation mechanisms and their influences on characteristics of ZnO nanorod arrays prepared by a hydrothermal method. **Acta Mater.**, v. 59, pp. 841–847, 2011.
66. YANG, J., ZHENG, J., ZHAI, H., YANG, X., YANG, L., LIU, Y., LANG, J., GAO, M. Oriented growth of ZnO nanostructures on different substrates via a hydrothermal method. **J. Alloys Compd.**, v. 489, pp. 51-55, 2010.
67. BAI, S. N., WU, S.C. Synthesis of ZnO nanowires by the hydrothermal method, using sol–gel prepared ZnO seed films. **J. Mater. Sci.: Mater. Electron.**, v. 22, pp. 339–344, 2011,
68. CHEN, H-G., LI, Z-W., LIAN, H-D. Control of epitaxial growth orientation in ZnO nanorods on c-plane sapphire substrates. **Thin Solid Films**, v. 518, pp. 5520-5524, 2010.
69. PAL, U., SANTIAGO, P. Controlling the morphology of ZnO nanostructures in a low-temperature hydrothermal process. **J. Phys. Chem. B**, v. 109, pp. 15317-15321, 2005.
70. AHSANULHAQ, Q., UMAR, A., HAHN, B.Y. Growth of aligned ZnO nanorods and nanopencils on ZnO/Si in aqueous solution: growth mechanism and structural and optical properties. **Nanotechnol.**, v. 18, p. 115603, 2007.
71. WANG, S-F., TSENG, T-Y., WANG, Y-R, WANG, C-Y, LU, H-C. Effect of ZnO seed layers on the solution chemical growth of ZnO nanorod arrays. **Ceram. Int.**, v. 35, pp. 1255-1260, 2009.

72. YANG, L.L., ZHAO, Q.X., WILLANDER, M. Size-controlled growth of well-aligned ZnO nanorod arrays with two-step chemical bath deposition method. **J. Alloys Compd.**, v. 469, pp. 623-629, 2009.
73. VERNARDOU, D., KENANAKIS, G., COURIS, S., KOUDOUMAS, E., KYMAKIS, E., KATSARAKIS, N. pH effect on the morphology of ZnO nanostructures grown with aqueous chemical growth. **Thin Solid Films.**, v. 515, pp. 8764-8767, 2007.
74. VEST, G. M., SINGARAM, S. Synthesis of Metallo-organic Compounds for MOD Powders and Films. **Mater. Res. Soc. Symp. Proc.**, v. 60, pp. 35-42, 1986.
75. REINHARDT, K. A, KERN, W. **Handbook of silicon wafer cleaning technology.** New York, Ed. William Andrew Inc., 2008.
76. AMEEN, S., AKHTAR, M.S., KIM, Y. S., YANG, O-B., SHIN, H-S. Influence of seed layer treatment on low temperature grown ZnO nanotubes: performances in dye sensitized solar cells. **Electrochim. Acta.**, v. 56, pp. 1111–1116, 2011.
77. KUMAR, R. S., SUDHAGAR, P., MATHESWARAN, P., SATHYAMOORTHY, R., KANG, Y. S. Influence of seed layer treatment on ZnO growth morphology and their device performance in dye-sensitized solar cells. **Mater. Sci. Eng. B.**, v. 172, pp. 283–288, 2010.
78. HEEVER, T S.V.D., BÜTTNER, U., PEROLD, W.J. A novel method to measure the generated voltage of a ZnO nanogenerator. **Nanotechnol.**, v. 22, pp. 395204 (1-5), 2011.
79. HUANG, N., SUN, C., ZHU, M., ZHANG, B., GONG, J., JIANG, X. Microstructure evolution of zinc oxide films derived from dip-coating sol–gel technique: formation of nanorods through orientation attachment. **Nanotechnol.**, v. 22, pp. 265612 (1-9), 2011.