

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS - UFSCar
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

FERNANDO MODESTO BORGES DE OLIVEIRA

MÉTODO SOLVOTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS APLICADO À
OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ITO: DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES DE ITO

São Carlos
2012

FERNANDO MODESTO BORGES DE OLIVEIRA

MÉTODO SOLVOTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS APLICADO À
OBTENÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ITO: DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE
FILMES DE ITO

Dissertação apresentada à Universidade Federal de
São Carlos como requisito à obtenção do título de
mestre em Química. Área de conhecimento: Físico -
Química

Orientador : Prof. Dr. José Arana Varela

Co-orientador: Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi

Araraquara

2012

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da
Biblioteca Comunitária da UFSCar**

O48ms

Oliveira, Fernando Modesto Borges de.

Método solvotérmico assistido por micro-ondas aplicado à obtenção de nanocristais de ITO : deposição e caracterização de filmes de ITO / Fernando Modesto Borges de Oliveira. -- São Carlos : UFSCar, 2012.
90 f.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2012.

1. Físico-química. 2. Sensores de oxigênio. 3. Spin-coating. I. Título.

CDD: 541 (20^a)

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Departamento de Química
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA
Curso de Mestrado Acadêmico

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a defesa de dissertação de mestrado acadêmico do candidato Fernando Modesto Borges de Oliveira, realizada em 17 de fevereiro de 2012:



Prof. Dr. José Arana Varela



Prof. Dr. Mario Cilense



Profa. Dra. Celly Meko Shinohara Izumi

Este trabalho é dedicado a minha mãe Isabel Modesto de Araújo e a meu irmão Daltro Borges de Oliveira Filho. O amor que sinto por eles me impulsionou a chegar ao ponto no qual estou.

Agradecimentos

Ao longo desses últimos anos, muitas pessoas contribuíram direta ou indiretamente para que este trabalho se tornasse real. Sendo assim, gostaria de agradecer a todas as pessoas que me ajudaram e me deram ânimo para que eu pudesse concretizar o objetivo de adquirir o título de mestre.

Gostaria de agradecer ao professor Marcelo Ornaghi Orlandi por me apresentar o Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica, foi a visita a esse laboratório que me despertou o interesse pela pesquisa em materiais. Também agradeço a ele por estar sempre presente no desenvolvimento de meu trabalho e por ter me apoiado de diversas formas.

Agradeço também ao professor Elson Longo a receptividade e pré-disposição a ajudar, o professor Longo me apresentou ao professor José Arana Varela que por sua vez aceitou me orientar e assim pude fazer parte desse grupo que me proporcionou momentos gratificantes.

Agradeço a banca por aceitar meu convite e contribuir com meu trabalho. Apesar de me torturar ao longo do tempo que precedeu a defesa gostaria de agradecer ao professor Mário toda ajuda e apoio.

Saúdo a todos meus colegas de convívio que contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho e também me apoiaram de diversas maneiras: Tarek, Ranilson, Eurípedes, Pedro, Élen Poliani, Anderson, Thiago, Felipe, Diogo, Ailton, Ederson, Marcio Góes, Joe, Rose, Carla, Márcio e a todos os outros que fazem parte de nosso laboratório.

Agradeço a Srta. Elis Cristiane de Freitas Branco por todo o carinho, por acreditar em mim e por revisar meu trabalho.

Agradeço a minha família o amor incondicional e companheirismo.

Resumo

Utilizando um forno micro-ondas doméstico adaptado como fonte de energia, estudou-se a formação de nanocristais de $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (ITO) por meio da conversão de energia radiante em térmica. O pó do material foi formado em uma temperatura de 200 °C por tempo de 30 minutos, a razão de aquecimento do sistema foi de 50 °C/min. Os pós obtidos por esse método foram caracterizadas por Difratomia de raios-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura com Campo Emissor de Elétron (FEG-SEM), Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução (HRTEM) e Difração em Área Seleccionada (SAD), essas técnicas possibilitaram a distinção das possíveis fases bem como a estrutura e morfologia do pó. Partículas esféricas e com tamanhos médios de 4, 8 e 13 nm foram identificadas. Os pós também foram caracterizados como sensores e suas respostas foram medidas na presença e ausência do gás oxigênio. Finalmente, o pó de ITO foi depositado sobre substrato de quartzo amorfo ou vidro pelo Método Spin Coating. Os filmes assim obtidos foram caracterizados por FEG-SEM, UV-VIS e a resistência elétrica superficial de cada um dos filmes foram medidas pelo método de quatro pontas. Os melhores resultados foram apresentados pelo filme cujas partículas foram sintetizadas em pH 6,5, sua transmitância é de 98,5%, “gap” óptico de 3,55 eV e resistividade de $3,6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$.

Palavras chaves: ITO, solvotérmico micro-ondas, Sensor de oxigênio, Spin Coating.

Abstract

The formation of $\text{In}_{1-x}\text{Sn}_x\text{O}_2$ (ITO) nanocrystals through the conversion of radiant energy into heat has been studied by using an adapted domestic microwave oven. The formation of powder was obtained by heating the oven to 200 C using a heating rate of 50 C/min and soaking time of 30 min. The obtained powder by this method was characterized by X-ray Diffraction (XRD), Field Emission Scanning Electron Microscope (FEG-SEM), High Resolution Transmission Electron Microscope (HRTEM) and Selected Area Diffraction technique whose enable to distinguish possible crystalline phases, as well as the structure and morphology of the powder. Spherical particles with average size of 4, 8 and 12 nm were identified. This powder was characterized by sensing response against the presence or absence of oxygen gas. Finally, ITO powder was deposited on amorphous quartz or glass substrates by spin coating method. The films thus obtained were characterized by FEG-SEM, UV-VIS and the electrical sheet resistance was measured using a four probe tips. Best results were obtained in the film whose particles were synthesized at pH 6,5. Optical transmittance at visible region of 98,5 % was observed and with an optical gap and resistance calculated to be 3,55 eV and $3,6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot \text{m}$ respectively.

Keywords: ITO, solvo-thermal microwave, oxygen sensor, Spin Coating.

Lista de Figuras

- Figura 1:** Resultado experimental do equilíbrio de fases do sistema pseudo-binário de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Imagem modificada [20]. 19
- Figura 2:** Estrutura cúbica de corpo centrado (bixbyite), cela unitária do In_2O_3 . Imagem modificada [21] 20
- Figura 3:** Comparação entre as medidas experimentais e medida teórica envolvendo densidades de portadores de carga e percentagem de estanho no ITO [21]... 21
- Figura 4:** (a) Estrutura da banda do In_2O_3 intrínseco; (b) Efeito da adição de impurezas (Sn). Imagem modificada [28] 22
- Figura 5:** Forno micro-ondas adaptado; imagem modificada [38]. 25
- Figura 6:** Representação esquemática do método de obtenção do filme [39]. 26
- Figura 7:** Filme pH 6,5 depositado sobre substrato de vidro fotografado em diferentes ângulos. Esse filme não foi analisado..... 32
- Figura 8:** Representação do canhão de elétrons: adaptada de [42]..... 35
- Figura 9:** Sinal gerado quando um feixe de elétrons de alta energia interage com a amostra; modificado [41]. 36
- Figura 10:** A região onde há convergência dos elétrons é formada por dois ânodos que funcionam como lentes eletrostáticas; imagem modificada [41]..... 37
- Figura 11:** Representação esquemática do equipamento quatro pontas [45]. 42
- Figura 12:** Difratoograma de raios-X da síntese realizada com acetato de índio em pH (4-5)..... 44

Figura 13: Difratoograma de raio-X da síntese realizada com acetato de índio em pH (6-7). A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica JCPDS # 6-416.	45
Figura 14: Difratoograma de raio-X do reagente $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - (Aldrich; 99,99%).	45
Figura 15: Difratoogramas de raio-X das sínteses realizadas com acetato de índio em pH (8-9), pH (10-11) e pH (12-13).	46
Figura 16: Difratoogramas de raio-X das sínteses realizadas com acetato de índio em pH (12-13), pH (10-11), pH (8-9) e pH (6-7) seguido de tratamento térmico posterior. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.	47
Figura 17: Difratoogramas de raio-X da síntese realizada com acetato de índio em pH (6-7) sem calcinação e após calcinação. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.	48
Figura 18: Difratoograma de raio-X das sínteses realizadas com cloreto de índio em pHs 4,5, 5,5 e 8,5	49
Figura 19: Difratoogramas de raio-X das sínteses realizadas com cloreto de índio em pHs 6,5, 7,5 e 9,5. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.	49
Figura 20: Difratoograma de raio-X da síntese realizada com cloreto de índio em pH10,5. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.	50
Figura 21: Difratoograma de raio-X da síntese realizada com cloreto de índio em pH10,5. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.	51
Figura 22: Imagens de FEG-SEM são referentes à amostra pH (6-7), obtidas pelo uso acetato de índio como precursor. a) e b) Processo solvotérmico/micro-ondas	

sem tratamento térmico; c) e d) Processo solvotérmico/micro-ondas seguido de tratamento térmico. 52

Figura 23: Imagens dos pós obtidos pelo processo SM. A Figura a) apresenta o material amorfo, b) material foi indexado na fase de In_2O_3 e $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ e c) material apresentado no item b) seguido de calcinação. 53

Figura 24: Histograma da distribuição dos diâmetros das partículas da amostra de pH 6-7. a) Fração centesimal por diâmetro partícula; b) Densidade de probabilidade por diâmetro de partícula..... 54

Figura 25: As imagens são referentes à amostra pH 6,5, obtida por uso de cloreto de índio como precursor. Os itens a), b), c) e d) apresentam respectivamente as imagens obtidas por: FEG-SEM, TEM, HRTEM e Difração de Elétrons em área selecionada (SAD). A reta a, no item c, refere-se ao comprimento de dez planos pertencentes à direção cristalográfica (222). A distância entre esses planos é de 2,9 Å..... 55

Figura 26: Histograma da distribuição dos diâmetros das partículas da amostra de pH 6,5. a) Fração centesimal por diâmetro de partícula; b) Densidade de probabilidade por diâmetro de partícula..... 56

Figura 27: As imagens são referentes à amostra pH 7,5, obtida por uso de cloreto de índio como precursor. Os itens a), b), c) e d) apresentam respectivamente as imagens obtidas por: FEG-SEM, TEM, HRTEM e Difração de Elétrons em área selecionada (SAD). A reta a e b, no item c, referem-se ao comprimento de dez planos pertencentes à direção cristalográfica (222). A distância entre esses planos é de 2,9 Å..... 56

Figura 28: As imagens são referentes à amostra pH 9,5, obtida por uso de cloreto de índio como precursor. Os itens a), b), c) e d) apresentam respectivamente as imagens obtidas por: FEG-SEM, TEM, HRTEM e Difração de Elétrons em área selecionada (SAD). A reta a, no item c, refere-se ao comprimento de dez planos

pertencentes à direção cristalográfica (222). A distância entre esses planos é de 2,9 Å..... 58

Figura 29: Histograma da distribuição dos diâmetros das partículas da amostra de pH 9,5. a) Fração centesimal de partículas por diâmetro de partícula; b) Densidade de probabilidade por diâmetro de partícula..... 59

Figura 30: Amostra pH (6-7) submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e de recuperação.... 60

Figura 31: Amostra pH 6,5 não calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e de recuperação. 62

Figura 32: Amostra pH 6,5 não calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e recuperação. 63

Figura 33: Amostra pH 7,5 calcinada submetida ao teste de Sensor de gás Oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e de recuperação. 64

Figura 34: Amostra pH 9,5 calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e de recuperação.... 65

Figura 35: Resistência em função da temperatura na presença e na ausência de oxigênio. a) amostra de pH (6-7) calcinada; b) amostra pH 6,5 não calcinada; c) amostra pH 6,5 calcinada; d) amostra de pH 7,5 calcinada; e) amostra de pH 9,5 calcinada. 66

Figura 36: Essa imagem é referente ao Filme 1 - amostra pH 6,5 - depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 68

Figura 37: Essa imagem é referente ao Filme 2 - amostra pH 7,5 - depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 69

Figura 38: Imagem referente ao Filme 4 a amostra pH (6-7) depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 39: Imagem referente ao Filme 3 a amostra pH 9,5 depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM. **Erro! Indicador não definido.**

Figura 40: Imagem referente ao Filme 5 a amostra pH 7,5 depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 71

Figura 41: Imagem referente ao Filme 6 a amostra pH 9,5 depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 72

Figura 42: Imagem referente ao Filme 7 a amostra pH (6-7) depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 73

Figura 43: Imagem referente ao Filme 8 a amostra pH 7,5 depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 74

Figura 44: Imagem referente ao Filme 9 a amostra pH 9,5 depositado sobre de substrato de vidro a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 75

Figura 45: Imagem referente ao Filme 10 a amostra pH (6-7) depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) Seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM..... 75

Figura 46: Espectroscopia de transmissão dos filmes depositados sobre substrato de quartzo amorfo. As linhas contínuas e coloridas representam os Filmes: 1 (preta), 2 (vermelha), 3 (verde) e 4 (azul)..... 77

Figura 47: Espectro de absorção referente à deposição realizada sobre substrato quartzo amorfo. Gráficos de absorbância dos respectivos Filmes: a) Filme 1; b) Filme 2; c) Filme 3 e d) Filme 4..... 78

Figura 48: Espectroscopia de transmissão e absorção referente à primeira deposição realizada sobre substrato de vidro. a) Transmitância dos Filmes 5,6 e 7; gráficos de absorbância dos respectivos filmes, imagens: b), c) e d). 79

Figura 49: Espectro de transmissão e absorção dos substratos de quartzo amorfo e vidro. a) Transmitância do quartzo amorfo e do vidro; b) Absorbância e c) Absorbância do vidro..... 80

Figura 50: Espectroscopia de transmissão e absorção referente à segunda deposição realizada sobre substrato de vidro. a) Transmitância dos Filmes 8,9 e 10; gráficos de absorbância dos respectivos filmes, imagens: b), c) e d). 81

Lista de Tabelas

Tabela 1: Apresentação dos filmes substratos e amostras que forma cada um deles	32
Tabela 2: Tempos de resposta e de recuperação obtidos em fluxo constante de gás oxigênio e temperatura variável.	66
Tabela 3: Tempos de resposta e de recuperação obtidos à temperatura constante e variação do fluxo de gás oxigênio.	66
Tabela 4: Medidas de “gap” óptico e transmitâncias obtidas pela técnica UV-Visível.	81
Tabela 5: Medidas de resistência de superfície e resistividade elétrica.	83

Lista de Abreviaturas e Siglas

ITO	Índium Tin Oxide
pH	Potencial Hidrogeniônico
DRX	Difração de Raios-X
FEG-SEM	Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope
SAD	Selected Area Diffraction
TEM	Transmission Electron Microscope
HRTEM	High Resolution Transmission Electron Microscopy
CdO	Óxido de Cádmió
SnO ₂	Óxido de Estanho
ZnO	Óxido de Zinco
FTO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor
ATO	Óxido de Estanho Dopado com Flúor Antimônio
TCO	Transparent Conducting Oxide
SM	Método Solvotérmico Assistido por Micro-ondas
RPM	Rotações por minuto
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
UV-VIS	Espectroscopia Ultravioleta e Visível

Sumário

1. INTRODUÇÃO.....	16
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1. ÓXIDOS TRANSPARENTES E CONDUTORES (TCOs) – ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS E AMBIENTAIS.....	17
2.2. COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DO ITO.....	19
2.3. PROPRIEDADES ELÉTRICAS.....	20
2.4. PROPRIEDADES ÓPTICAS	22
3. OBJETIVO PRINCIPAL	23
3.1. OBJETIVOS SECUNDÁRIOS.....	23
4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL	23
4.1. FORNO MICRO-ONDAS APLICADO À SÍNTESE DE MATERIAIS	23
4.2. DEPOSIÇÃO DO FILME: MÉTODO SPIN-COATING.....	25
4.3. REAGENTES	26
4.4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	26
4.5. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA TESTE SENSOR	29
4.6. PREPARAÇÃO DOS FILMES:	30
4.7. CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL.....	34
4.7.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X	34
4.7.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)	35
4.7.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO.....	38
4.8. SENSORES DE GÁS.....	38
4.9. CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS	41
4.10. CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA - MÉTODO QUATRO PONTAS.....	41
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	43
5.1. CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA.....	43
5.1.1 DEPOSIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ITO UTILIZANDO $\text{IN}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ COMO PRECURSOR.....	43
5.1.2 DEPOSIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ITO UTILIZANDO $\text{INCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ COMO PRECURSOR.....	48
5.1.3 ANÁLISES MICROSCÓPICAS REALIZADAS POR FEG-SEM.....	51
5.2. CARACTERIZAÇÃO DE SENSOR DE GÁS OXIGÊNIO.....	59
5.3. MICROGRAFIA SUPERFICIAL E TRANSVERSAL DOS FILMES	67
5.4. ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL	76
5.5. MEDIDAS ELÉTRICAS DOS FILMES – MÉTODO QUATRO PONTAS..	83
6. CONCLUSÃO.....	84
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

1. INTRODUÇÃO

Os materiais ITO (Indium Tin Oxide) são conhecidos por apresentar propriedades contraditórias em um mesmo material: transparência e condutividade. Essas propriedades não são exclusividades do ITO, outros materiais óxidos também possuem características semelhantes, dentre esses, podemos citar: CdO, SnO₂, ZnO, FTO, ATO entre outros. Contudo, o ITO é o óxido transparente condutor (TCO) com maior condutividade e transparência ao espectro visível o que lhe confere versatilidade para diversos tipos de aplicações. Com o intuito de aperfeiçoar suas propriedades e também de reduzir o custo da produção desse material, muitas técnicas de síntese foram propostas. A maioria delas está relacionada a processos de pulverização catódica por feixe de elétrons ou assistida por campo magnético, a intenção é o crescimento filmes finos. Dentre os métodos químicos tradicionalmente usados podemos citar a deposição química de vapor e spray pirólise [1].

O advento dos nanotubos de carbono descobertos em 1991 trouxe grande expectativa para a área de ciência e tecnologia dos materiais [2]. O prefixo “nano” equivale ao valor absoluto 10^{-9} , um material considerado nanométrico possui pelo menos uma de suas dimensões dez milhões de vezes menor que o metro (<100 nm). Nessa dimensão, os materiais apresentam propriedades diferentes daquelas encontradas em sua forma “bulk”. Outro fator que justifica a euforia quanto a esse tipo de estrutura é a possibilidade de miniaturização de dispositivos e componentes eletrônicos; isso nos remete a Richard Feynman e sua futurística palestra, ministrada na década de 50 [3]. Hoje, temos registro de uma infinidade de nanomateriais sintetizados por diferentes métodos. O método empregado na síntese pode definir a morfologia e essa, por sua vez, poderá ser útil em algum tipo de aplicação.

Dentre as técnicas utilizadas para obter nanoestruturas de ITO, podemos citar: coprecipitação de metal precursor [4, 5], redução carbotérmica [6], hidrotérmicos e Solvotérmicos assistidos por micro-ondas [7], método Sol-Gel [8,9], templates orgânicos [10] e processos em estado sólido assistidos por micro-ondas [11], [12]. Os métodos que utilizam micro-ondas como fonte de energia despertam a atenção pelo fato de realizar sínteses em baixas temperaturas, tempo reduzido e conseqüente economia energética. Essas

características somadas têm contribuído para sua popularização no meio acadêmico, fato que é evidenciado pelo número crescente de citações [13].

Nesse sentido, este trabalho será conduzido com a perspectiva de contribuir para o estudo e aperfeiçoamento das técnicas relacionadas à obtenção dos materiais nanoestruturados de ITO.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ÓXIDOS TRANSPARENTES E CONDUTORES (TCOs) – ASPECTOS SOCIOECONÔMICOS E AMBIENTAIS

As propriedades dos TCOs começaram a despertar interesse a partir de 1907, quando Badeker obteve CdO por meio de oxidação térmica de um filme de cádmio, depositado por pulverização. Desde então, muitas técnicas de deposição foram utilizadas para essa finalidade e outros óxidos metálicos com propriedades semelhantes foram investigados [1].

O óxido de estanho dispersado em óxido de índio ($\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$) despertou a atenção dos pesquisadores na década de 60, devido a seu elevado grau de transparência e condutividade elétrica [14]. Tendo se sobressaído aos demais TCOs em algumas situações, o ITO foi aplicado de diversas maneiras como, por exemplo [1,14,15]:

- Dispositivos opto – eletrônicos: écrans eletrocromáticas, sensíveis ao toque e de cristal líquido; diodos emissores de luz; eletrodos transparentes para heterojunções (células solares);
- Filmes Resistivos: parabrisas de aviões, revestimentos anticargas estáticas e espelhos aquecidos;
- Conversores Fototérmicos;
- Sensores de gás;
- Blindagem para micro-ondas;

A produção de eletrodos transparentes é sem dúvida a principal aplicação do ITO. Com o consumo crescente de telas de cristal líquido, a demanda de ITO cresceu de tal maneira que 84% do índio produzido mundialmente é destinado à produção do material ITO [16], do total da produção mundial, 60% é direcionada à fabricação de revestimentos (écrans e outros) [17]. As vendas de écrans planas em 2005 foram estimadas em 27

bilhões de dólares, enquanto que em 2000 era de 17 bilhões [18]. Da produção de índio Norte Americana, 49% é destinada à fabricação de revestimentos, o restante é destinado à produção de soldas de baixo ponto de fusão (33%), componentes elétricos e semicondutores (14%) e o restante é direcionado para outras finalidades [19].

Devido a sua extensa e crescente aplicabilidade o ITO é responsável por um grande impacto econômico, científico-tecnológico e também social, já que, a produção de bens e serviços reflete na qualidade de vida de uma nação. Por outro lado, a manufatura e inserção desses bens de consumo na sociedade têm implicações, tanto cultural quanto ambiental - essas facetas devem ser consideradas. O Japão, por exemplo, consome 50% da produção mundial de índio, o que nos leva a concluir que nesse país existe uma determinada dependência econômica com relação a esse setor [19]. Esse fato é preocupante, pois, o setor não continuará crescendo indefinidamente e as reservas minerais de índio não são ilimitadas.

Em 2004, o Japão consumiu 470 toneladas de índio na produção de eletrodos transparentes, 220 toneladas foram consideradas como potencial desperdício. No processo de pulverização catódica, técnica de deposição mais utilizada [17], foram perdidos 42,7 % e 10,5 % foram atribuídos ao processo de corrosão. Dessa quantidade 4,1 % foram reaproveitados e 36,3 % foram reciclados, assim, o desperdício efetivo foi de 28,16 toneladas [16].

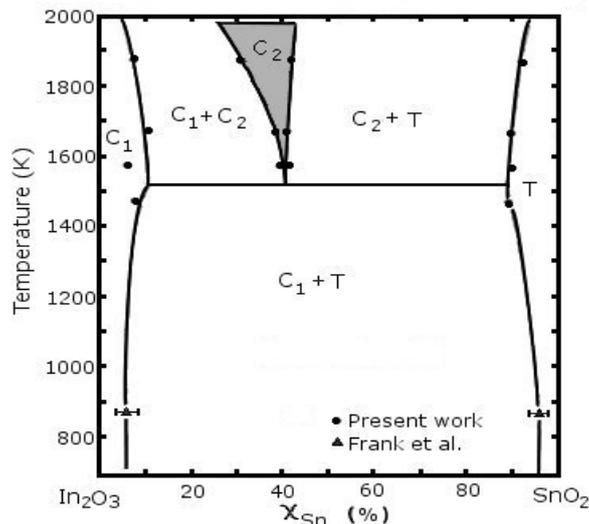
O índio foi identificado na Alemanha em 1863 pelos pesquisadores Reich e Richter. Eles analisavam o minério de Esfarelita que é a principal fonte de zinco. Entretanto, só foi utilizado comercialmente a partir de 1934. Sua disponibilidade na crosta terrestre é comparável à prata com concentração de 0,1 ppm e já se encontra comprometida. Nas jazidas de Esfarelita, sua abundância varia no máximo de 1 a 100 ppm [19].

A comercialização do índio apresenta prós e contras, como já discutimos, felizmente existem maneiras de reduzir os impactos socioeconômicos e ambientais causados pela comercialização do índio. Levando em consideração o custo comercial do índio (U\$ 500. Kg⁻¹) é razoável pensar em recuperação de revestimentos, reciclagem de componentes eletrônicos e até mesmo substituição do índio por um elemento mais abundante [17].

2.2 COMPOSIÇÃO QUÍMICA E ESTRUTURAL DO ITO

O material ITO é caracterizado pela solubilização de um material sólido em outro, $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. O óxido de estanho pode ser solubilizado em óxido de índio ou o oposto; o estado de oxidação do estanho e do índio também pode diferir com relação ao método de solubilização e conseqüentemente com as condições de temperatura, pressão ou a fração molar entre as espécies. O controle dessas condições pode conferir propriedades desejáveis ou não ao material resultante desse processo. A Figura 1 apresenta o diagrama de fases do material em questão, nesse observamos as condições necessárias para o crescimento de compostos intermediários no sistema $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. O composto C_2 é um cristal intermediário com estrutura cúbica semelhante ao In_2O_3 . Para temperatura abaixo de 1000 K (727 °C), notamos sistemas monofásicos em frações molares de estanho abaixo de 8 % ou acima de 95 %. Esses intervalos são importantes, pois podemos obter nessas regiões materiais ITO do tipo-p (T) ou tipo-n (C_1).

Figura 1: Resultado Experimental do Equilíbrio de Fases do Sistema Pseudo-Binário de $\text{In}_2\text{O}_3\text{-SnO}_2$. Imagem modificada [20].

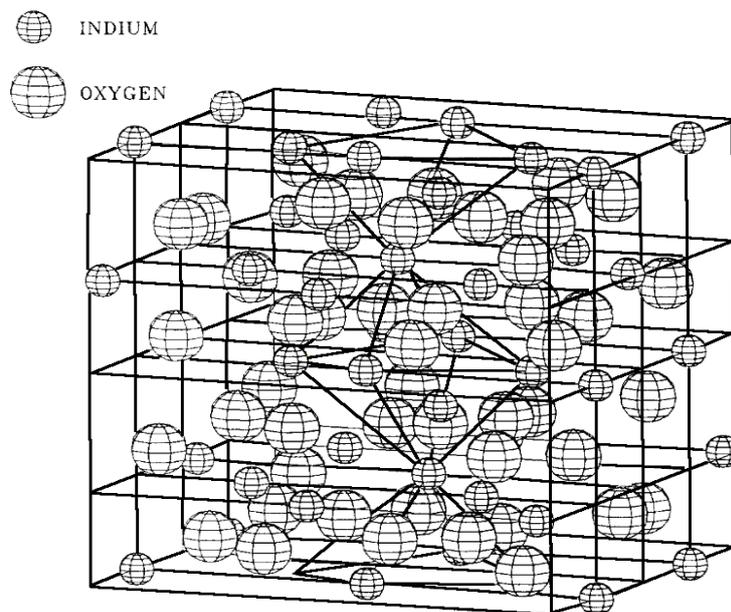


Fonte: Journal of Materials Science, v. 26, n. 15, p. 4110-4115, august.1991.

Com relação à formação estrutural do óxido de índio, livre de defeitos, podemos pensar no arranjo de In_2O_3 de tal modo que a interação entre duas ou mais unidades resulte em uma estrutura com menor energia possível. Essa condição é satisfeita quando organizamos no mínimo 16 partes de In_2O_3 . A

Figura 2 ilustra a geometria e arranjo dos átomos da estrutura do óxido de índio. Essa estrutura define a cela unitária do óxido de índio estequiométrico que possui parâmetro de rede de 10,118 Å, densidade teórica de 7,12 g/cm⁻³ e distância entre os átomos de In-O igual a 2,18 Å [21, 22]. Mudança na organização atômica da cela unitária pode ocorrer causando distorções estruturais no retículo cristalino.

Figura 2: Estrutura cúbica de corpo centrado (bixbyite), cela unitária do In₂O₃. Imagem modificada [21].



Fonte: Thin solid films, v. 223, n. 2, p. 303-310, february. 1993.

O retículo cristalino do ITO é igual ao representado pela Figura 2, contudo, alguns átomos de índio são substituídos por átomos de estanho. Nem sempre a solubilização acarretará em substituição, também pode ocorrer à existência de átomos nos interstícios das estruturas cristalinas.

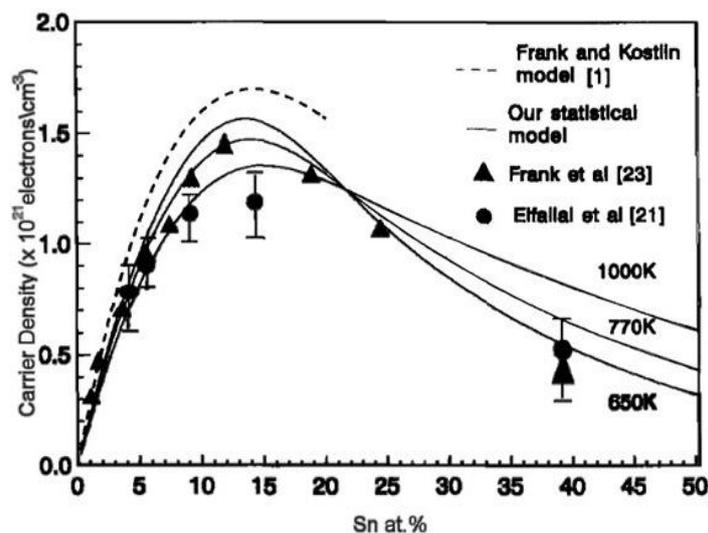
2.3 PROPRIEDADES ELÉTRICAS

O óxido de índio é um semicondutor e dessa forma possui propriedades elétricas intermediárias entre os metais e os materiais isolantes. Os metais possuem concentração de elétrons livres de aproximadamente 10²²-10²³ cm⁻³ enquanto que os semicondutores possuem 10¹³-10¹⁷ cm⁻³ [23]. Todavia, o número de portadores pode ser alterado pelo aquecimento do material ou

mesmo pela inserção de defeitos estruturais. As vacâncias de oxigênio presente no óxido de índio intrínseco contribuem com dois elétrons livres para a banda de condução, dessa forma, esse tipo de defeito pode ser induzido para mudar as propriedades elétricas desse material. Encontramos na literatura In_2O_3 com concentração de portadores de 10^{19} - 10^{20}cm^{-3} [24].

Com o intuito de modificar a condutividade do óxido de índio, podemos inserir em sua estrutura outro tipo de elemento com raio atômico próximo ao do índio e com eletronegatividade semelhante. O número de oxidação, desse elemento, pode ser maior ou menor que o do In^{+3} e definirá o tipo de portador majoritário no material, tipo-p ou tipo-n. Dopando o In_2O_3 com estanho (ITO) pode ocorrer a substituição do In^{+3} por Sn^{+2} ou Sn^{+4} , formando óxido de estanho SnO e SnO_2 [25]; o primeiro é aceitador de elétrons e o segundo é doador. Para frações molares de estanho abaixo de 8 %, a presença de Sn^{+4} é dominante, concentrações maiores que essa fazem com que haja o crescimento de uma fase secundária (Figura 1) com conseqüente diminuição no número de portadores. A concentração de portadores para o $\text{In}_2\text{O}_3\text{:Sn}$ é normalmente em torno de 10^{20} - 10^{21}cm^{-3} . Na Figura 3, percebemos que a inserção de impurezas (Sn) conduz para um valor máximo na concentração de portadores. Outro fator que devemos atentar está relacionado à mobilidade eletrônica do material: essa grandeza é inversamente proporcional ao número

Figura 3: Comparação entre as medidas experimentais e medida teórica envolvendo densidades de portadores de carga e percentagem de estanho no ITO [21].



Fonte: Thin solid films, v. 223, n. 2, p. 303-310, february. 1993.

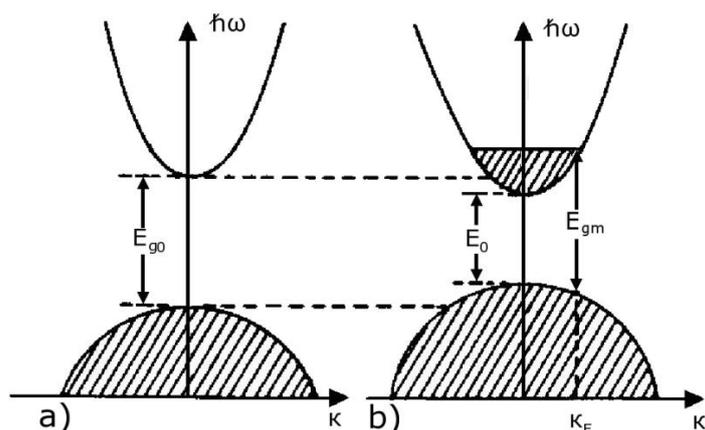
de portadores e, além disso, as impurezas se distribuem de maneira aleatória nos sítios da matriz causando distorções na estrutura cristalina e consequente espalhamento de elétrons.

2.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Os materiais óxidos no geral apresentam boa transparência no espectro visível (em torno de 80%) e alta condutividade elétrica ($>10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$), essas características não são possíveis em um óxido intrínseco estequiométrico. Por meio da inserção controlada de impurezas, podemos obter materiais óxidos com maior percentagem de transmitância e maior condutividade. Existem TCOs com transmitância entre 85 e 95% no espectro visível, condutividade de $10^5 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ e “gap” óptico acima de 3 eV [1].

A interação da luz com a matéria pode ser relacionada com processos eletrônicos (absorção e reflexão) e físicos (espalhamento) [26]. Para materiais com concentração de portadores maior que a densidade crítica de Moss ($N > 10^{19} \text{ cm}^{-3}$), existe um aumento na energia de absorção (“gap” óptico) do material; esse efeito é conhecido como Burstein-Moss [27]. A Figura 4 apresenta o efeito da adição de estanho em uma matriz de óxido de índio.

Figura 4: (a) Estrutura da banda do In_2O_3 intrínseco; (b) Efeito da adição de impurezas (Sn). Imagem modificada [28]



Fonte: Thin solid films, v. 176, n. 1, p. 33-34, september. 1989.

A Figura 4 a) ilustra a estrutura da Banda In_2O_3 intrínseco, o “gap” nesse material é maior que aquele representado pela Figura b). No material extrínseco, a diferença de energia entre a banda de valência e de condução é

menor que no material intrínseco, fato que é explicado pelo princípio da exclusão de Linus Pauling. Entretanto, o aumento do número de portadores acima de um valor crítico degenera a banda de condução, resultando no alargamento do “gap” diretamente estimulado. Esse efeito é conhecido como deslocamento Burstein-Moss ($\Delta E_g^{BM} = E_{gm} - E_0$). Dessa forma, podemos entender que a degenerescência da banda de condução causa uma ampliação na janela óptica do material. O aumento do “gap” óptico é proporcional à densidade de portadores, entretanto, a mobilidade eletrônica é inversamente proporcional a essa densidade. Logo, são as características do material que desejamos obter que determinarão o doping a ser realizado.

3. OBJETIVO PRINCIPAL

O objetivo geral deste trabalho está pautado na síntese e caracterização estrutural, morfológica e elétrica de nanocristais de ITO, utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas.

O método solvotérmico é uma variante do método hidrotermal, entretanto, a reação ocorre em uma solução não aquosa. Assim, solubilizamos os precursores em etilenoglicol e em diferentes pHs.

3.1 OBJETIVOS SECUNDÁRIOS

Após o crescimento dos nanocristais de ITO, desejamos testar suas propriedades como sensor de gás oxigênio por meio do monitoramento de corrente elétrica. Com a intenção de criar um filme resistivo, pretendemos depositar essas partículas por meio do método Spin Coating. As propriedades desse filme serão analisadas por UV-VIS e método elétrico quatro pontas.

4. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

4.1 FORNO MICRO-ONDAS APLICADO À SÍNTESE DE MATERIAIS

O Magnetron é o dispositivo responsável pelo funcionamento de um forno de micro-ondas, ele converte energia elétrica em ondas eletromagnéticas de baixa frequência. Esse dispositivo foi criado em 1939, pelo físico norte-

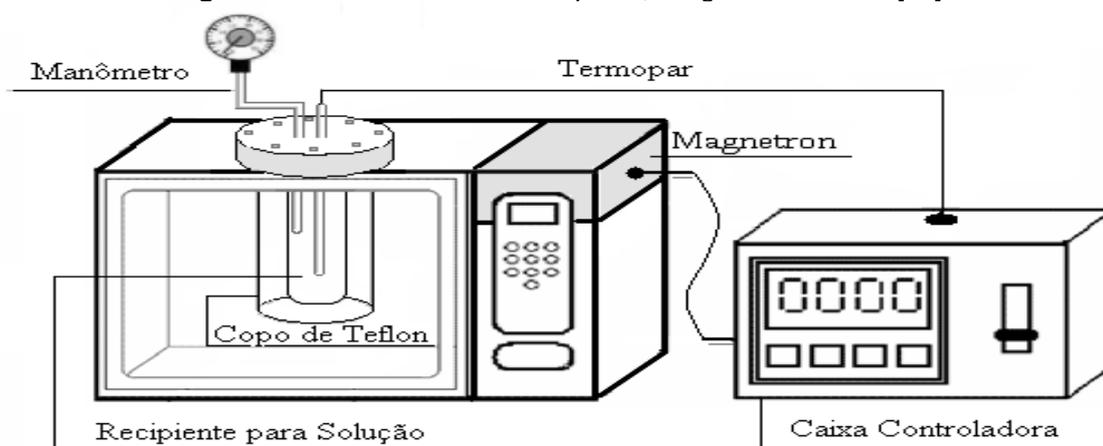
americano Albert Wallace Hull e, em 1946, foi empregado em aparelhos de radar, pelo engenheiro eletrônico Percy Spencer. Um ano mais tarde, Spencer utilizou o magnetron para aquecer alimentos, dando origem ao primeiro forno micro-ondas. Hoje, os magnetrons são utilizados também para geração de sinais em sistemas de comunicação.

Com a finalidade de converter energia radiante em térmica, os fornos de micro-ondas estão sendo empregados em ambientes laboratoriais, substituindo, em alguns casos, os processos realizados por fornos convencionais. Eles possuem vantagens energéticas, pois, seu rendimento é maior que dos fornos convencionais, o tempo de síntese é baixo e sua taxa de aquecimento é elevada; algumas sínteses são conduzidas em até alguns segundos [29, 30, 31]. Em soluções, as sínteses por micro-ondas são conduzidas a baixas temperaturas e com aquecimento homogêneo. Essas particularidades permitem controlar o tamanho das partículas e promover estruturas proporcionais [32, 33].

Apesar da sua aceitação, a síntese assistida por micro-ondas desperta curiosidades e controvérsias. Muitas hipóteses foram criadas para explicar o tempo de reação, bem como, as características estruturais e morfologias propiciadas por essa técnica. Dentre essas hipóteses, podemos citar como exemplo, a orientação preferencial de átomos e moléculas, induzida pelas micro-ondas que poderia culminar na redução do fator estérico. Elas também poderiam ser responsáveis por rompimentos em ligações químicas, rotação e condução iônica e também absorções seletivas por movimento rotacional. Entretanto, por análise teórica, Stuerger e Guillard chegaram às seguintes conclusões [34, 35]: a energia das micro-ondas não é suficiente para quebrar ligações químicas, não causam mudanças no equilíbrio químico, seu campo eletromagnético não pode induzir organização e por isso os momentos dipolares continuam distribuídos randomicamente devido à agitação térmica. Em fases condensadas, a taxa de colisão induz transferência de estado rotacional em vibracional, no entanto, em líquidos não existem estados rotacionais, a distribuição rotacional de energia é contínua. Logo, a ação das micro-ondas, segundo esses autores, restringe-se a absorção de radiação e conseqüente indução de movimentos dipolares (perda dielétrica) caóticos que convertem, dessa maneira, energia radiante em térmica.

O forno de micro-ondas utilizado em nosso laboratório é uma adaptação de um forno micro-ondas doméstico (M-301, LG®, 2.45 GHz de frequência e 900 W de potência). Essa adaptação foi realizada por Volanti, que o considera uma alternativa viável para aplicações em sínteses hidrotermais, solvotermiais e em tratamentos térmicos [36]. Esse forno apresenta bons resultados e baixo custo, se comparado com os fornos micro-ondas industriais ou convencionais [37].

Figura 5: Forno Micro-ondas Adaptado; imagem modificada [38].

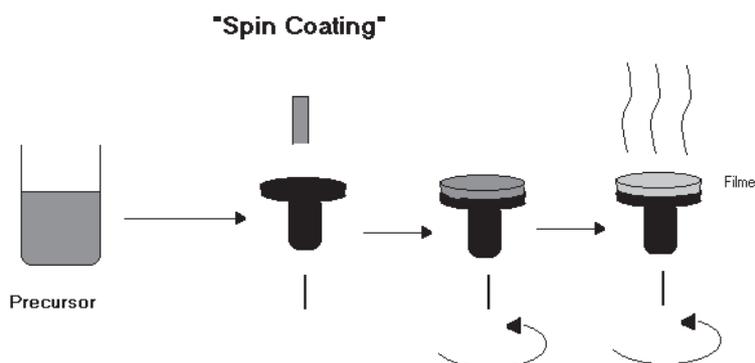


Fonte: Cerâmica, São Paulo, v. 52, n. 321, Jan./Mar. 2006.

4.2 DEPOSIÇÃO DO FILME: MÉTODO SPIN-COATING

O método Spin-Coating é uma técnica de deposição de filmes que consiste basicamente em uma base giratória sobre a qual fixamos um substrato por diferença de pressão. No centro do substrato em movimento, goteja-se a solução que formará o filme. Forças tangenciais agem sobre o líquido (ou resina) depositado fazendo com que ele se espalhe sobre a superfície do substrato formando, assim, um filme. A espessura desse filme dependerá da

Figura 6: Representação esquemática do método de obtenção do filme [39].



Fonte: Quim. Nova, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 674-677, fevereiro. 2003.

velocidade da base giratória, velocidade de evaporação e viscosidade do solvente. A Figura 6 ilustra o princípio de funcionamento dessa técnica. Ao fim desse processo, o filme é conduzido a um forno para que o solvente seja completamente volatilizado.

4. 3 REAGENTES

As sínteses realizadas neste trabalho foram preparadas a partir dos seguintes precursores: álcool etilenoglicol ($C_2H_4(OH)_2$, Sigma-Aldrich; 99%); acetato de índio ($In(CH_3COO)_3$, Aldrich; 99,99%); cloreto de índio tetra-hidratado ($InCl_3 \cdot 4H_2O$, Aldrich; 97%); cloreto de estanho penta-hidratado ($SnCl_4 \cdot 5H_2O$, Aldrich; 98%); hidróxido de tetrametilamónio penta-hidratado ($N(CH_3)_4OH \cdot 5H_2O$, Sigma; 97%); água deionizada.

O acetato de índio e o cloreto de índio possuem diferentes solubilidades e, uma vez dissociados, liberam íons In^{3+} para o meio; por esse motivo conduzimos a reação com um ou o outro reagente.

O álcool etílico (C_2H_5OH , Quimis; 99,5%) foi utilizado para lavar as partículas após o processo solvotérmico assistido por micro-ondas.

A limpeza dos circuitos interdigitais foi realizada com acetona ($C_2H_6(CO)$, Quimis; 99,5%). As partículas foram dispersas em álcool isopropílico ($C_3H_7(OH)$, Quimis; 99,5%) e depositadas sobre os circuitos interdigitais.

A limpeza dos substratos de quartzo amorfo e de vidro foi realizada com hidróxido de amónio (NH_4OH , Quimis; 30%); peróxido de hidrogénio (H_2O_2 , Synth; 29%); ácido sulfúrico (H_2SO_4 , Quimis; 98%)

Para preparação dos filmes, dispersamos as partículas de ITO numa solução polimérica constituída pelos seguintes reagentes: ácido cítrico anidro - $C_3H_4OH(COOH)_3$, Synth; >98%); etilenoglicol P.A (Synth); água deionizada.

4. 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

As sínteses foram realizadas com base no trabalho HAMMARBERG et al [40], que se refere ao crescimento de partículas de ITO pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas (SM). Todavia, alguns parâmetros foram alterados para efeito de comparação ou por limitação operacional, dentre

eles podemos citar: sais precursores, volume do solvente, concentração hidrogeniônica (pH) e tempo de reação.

O processo de síntese seguiu-se com o auxílio de forno de micro-ondas convencional adaptado para trabalhar com um reator externo. O reator utilizado no forno de micro-ondas possui uma cavidade na qual se introduz a solução que será irradiada; esse recipiente possui volume físico de 100 ml e volume de trabalho de 70 ml - valor convencional -, isso porque durante a síntese a solução poderá transbordar, acarretando a perda de reagente e possível contaminação da célula reacional. A pressão interna do sistema é determinada pela pressão de vapor do solvente e controlada por uma válvula de segurança. O ponto de ebulição do solvente - etilenoglicol¹ -, bem como a temperatura de trabalho do reator², delimita os intervalos de temperatura empregados na síntese. Tendo em vista essas observações, conduzimos os experimentos obedecendo às restrições impostas por nosso sistema.

Para cada síntese foram preparadas duas soluções da seguinte maneira: na primeira utilizou-se o acetato de índio como precursor e empregou-se 1,38g de $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ e 0,084g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que resulta na razão molar de 5% entre os íons $\text{Sn}^{4+}/\text{In}^{3+}$. Posteriormente, os sais foram misturados com 50 ml de etilenoglicol sob agitação mecânica e temperatura de 80°C por alguns minutos. Com o passar do tempo a solução – levemente opaca – torna-se transparente, e é possível observar que parte do $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ precipita, indicando que a solubilidade desse reagente não é suficiente para disponibilizar integralmente os íons In^{3+} na proporção pré-estabelecida. A segunda solução empregada nessa síntese foi preparada pela adição de 2,17g de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 1,4ml de água deionizada. Essa solução é misturada à primeira com auxílio de uma micropipeta; gotejamos lentamente a segunda solução à primeira com o intuito de definir o pH no qual a síntese apresentaria melhores resultados; à medida que o pH aumenta, a solução deixa de ser transparente e sua opacidade aumenta. Uma vez que o pH é definido, a solução é conduzida ao recipiente que tomará lugar no reator. Essa solução é

¹Temperatura de Ebulição do Etilenoglicol é 197,6 °C. <http://www.cpact.embrapa.br/fispq/pdf/Etilenoglicol>.

²O Teflon possui boa margem de temperatura de trabalho de -180 °C a 250 °C -, em 200 °C vitrifica e acima de 375 °C entra em estado "gel". <http://www.polifluor.com.br/teflon.html>.

aquecida com taxa de 50°C/min até que sua temperatura chegue a 200°C, e o sistema permanece nessa temperatura por 30 min. Ao término do processo, espera-se o conjunto - reator-solução - se equilibrar termicamente ao ambiente. A suspensão, assim obtida, é dispersa em álcool etílico e levada a uma centrifuga (HITACHI himac CR21) para serem lavadas. Utilizando 10.000 RPM (rotações por minuto) e decurso de 10 minutos conseguimos precipitar as partículas que estavam dispersas no meio, e o sobrenadante foi descartado. Esse procedimento de lavagem foi executado por três vezes. O material final decantado apresentava coloração esverdeada e foi levado a uma estufa na qual permaneceu por três horas a 80°C para secagem.

Por meio do processo de síntese citado anteriormente, obtivemos cinco amostras com os seguintes pHs: 4-5, 6-7, 8-9, 10-11, 12-13, que foram nomeadas como Grupo 1 (acetato de índio como precursor). Os valores dos pHs são qualitativos - as medidas foram adquiridas pelo uso de papel tornassol - e por essa razão são apresentados em intervalos. Com o auxílio de forno tipo tubo (EDG Equipamentos, modelo FT-HI 40), submetemos essas amostras a tratamento térmico de 400 °C durante 60 minutos e sob fluxo de oxigênio de 40cm³/min para eliminação de eventuais resíduos orgânicos. Após a calcinação, a amostra que era de cor esverdeada torna-se de coloração amarelo intenso.

O outro grupo de amostras foi preparado pela substituição do $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ por $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Assim como nas amostras anteriores, preparamos duas soluções: na primeira havia 25 ml de etilenoglicol, 0,7 g de $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ e 0,042g de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, mantendo a proporção entre os íons $\text{Sn}^{4+}/\text{In}^{3+}$ em 5%. A segunda solução foi preparada pela adição de 13,592 g de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 30 ml de água deionizada e, dessa forma obtivemos uma solução padronizada de 2,5 mol/L. Com o auxílio de um pHmetro de bancada (Quimis-Q400MT), repetimos o processo já citado e obtivemos dez amostras, nomeadas como Grupo 2, com pHs variando entre 4,5 – 12,5, com diferença de uma unidade entre as amostras subseqüentes e uma última com pH 13. Essas amostras não foram submetidas a tratamento térmico posterior.

A solução de 2,5 mol/L foi adotada para facilitar o trabalho no processo de síntese, pois é muito difícil controlar o pH da solução adicionando a base de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, que está em pó. O valor 2,5 mol/L foi encontrado após

algumas tentativas, pois para soluções muito concentradas ou com baixa concentração não observamos a formação do material de interesse. No entanto, quando variamos o pH da solução perdemos o controle sobre a pressão do sistema, já que, ao atingir 100°C, a água existente no sistema evapora e, por consequência, a pressão do sistema aumenta. Como a temperatura de trabalho adotada foi de 200°C, sabe-se que a pressão será maior para maiores quantidades de água. A água presente na célula reacional é provida pela solução empregada para ajustar o pH. Assim, variando a concentração dessa solução observamos diferença de pressão do sistema de acordo com o pH. Mantendo a concentração em 2,5 mol/L, a pressão do sistema situa-se entre 3 atm para pH 6,5 e próximo de 7 atm para pH 12,5, condições que atendem à pressão de trabalho de nosso reator.

4. 5 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS PARA TESTE SENSOR

Das amostras do Grupo 1, apenas uma - pH 6-7 - apresentou a fase desejada sem a necessidade de pós-tratamento térmico, entretanto, não obtivemos reprodutibilidade da mesma. Após o tratamento térmico, todas as amostras desse grupo apresentaram a fase ITO, implicando que a formação dessa fase ocorre durante a etapa de calcinação e não durante o processo de síntese assistido por micro-ondas. Dessa forma, o método SM torna-se um processo intermediário que controla a forma e tamanho das partículas, mas não a sua fase. Mesmo assim realizamos a caracterização da amostra de pH 6-7 como sensor de gás oxigênio.

Das amostras do Grupo 2, três foram caracterizadas como sensor de gás oxigênio, foram elas as de pH 6,5, pH 7,5 e de pH 9,5.

Para tanto, dispersamos o material a ser analisado em álcool Isopropílico com o auxílio de uma ponta ultrassônica, essa suspensão foi gotejada sobre um substrato interdigital de alumina (Al_2O_3) levemente aquecido. Antes do gotejamento, todos os substratos foram lavados em banho ultrassônico de acetona pelo tempo de 10 minutos, seguido de banho ultrassônico em álcool isopropílico, no mesmo intervalo de tempo para limpeza das trilhas.

Para constatar o preenchimento dos espaços vazios entre os contatos, utilizamos um manipulador ótico, pois, a distância entre os contatos é da ordem de 10 micra. O substrato com suas trilhas preenchidas com material a ser analisado foram levados até uma câmara de gás hermeticamente fechada. Utilizando uma fonte de tensão estabilizada (Keithley, modelo 237) submetemos o substrato interdigital a uma diferença de 100 milivolts. A resposta do material como sensor de gás foi verificada pela variação da resistência elétrica do material em função da atmosfera e da temperatura do meio.

A atmosfera constituía-se de gás nitrogênio e oxigênio, onde o fluxo de gás nitrogênio fluía continuamente a razão de 150 cm³/min. A temperatura constante de 300 °C variamos o fluxo de gás oxigênio entre 20, 15, 10, 5, 1 e 0,1 cm³/min. Dessa forma, analisamos o comportamento elétrico do material em função do fluxo de gás oxidante. Numa segunda análise, mantivemos o fluxo de gás oxigênio em 20 cm³/min e variamos a temperatura entre os respectivos valores: 300, 275, 250, 225 e 200 °C; assim, obtivemos o comportamento elétrico do material em função da temperatura da câmara de gás. Realizando esse teste para a amostra de pH 6,5 do Grupo 2, percebemos que, em temperaturas da ordem de 300 °C, uma camada de carbono formava-se sobre a superfície do material teste; indicando que o processo de lavagem não foi suficiente para retirar toda a matéria orgânica adsorvida na superfície das nanopartículas. Por essa razão, calcinamos todas as amostras submetidas ao teste sensor, com o intuito de evitar interferências elétricas oriundas da presença do carbono.

4. 6 PREPARAÇÃO DOS FILMES:

Os quatro sistemas caracterizados como sensor de gás também foram depositados na forma de filmes finos utilizando substratos de quartzo amorfo ou vidro.

Os substratos foram limpos com duas soluções: uma de ácido sulfúrico (H₂SO₄) e peróxido de hidrogênio (H₂O₂) 30%, na proporção 4:1, e a outra de hidróxido de amônio (NH₄OH), peróxido de hidrogênio e água, na proporção de 1:1:5. Imergimos os substratos na primeira solução à temperatura de 80°C e

pelo tempo de 30 minutos; em seguida, os lavamos em banho ultrassônico em água deionizada pelo tempo de três minutos. A lavagem é realizada por três vezes. O procedimento de limpeza realizado com a solução de H_2SO_4 é repetido para a segunda solução, os substratos são mantidos imersos em água deionizada até seu uso. Os substratos limpos pelo modo descrito acima foram utilizados logo após sua limpeza e foram secados na base giratória do *Spin Processor* (WS-400-6NPP-LITE).

Para a suspensão das partículas, preparamos uma resina polimérica com viscosidade controlada. Para tanto, em um recipiente adequado, colocamos 37,5 ml de água deionizada e 17 g de ácido cítrico sob agitação mecânica constante e temperatura de aproximadamente 120 °C. Quando a solução entra em equilíbrio térmico com a chapa aquecida, adicionamos 5 ml de etilenoglicol. Dez minutos depois, podemos diminuir a temperatura do sistema e controlar a viscosidade do polímero por meio de evaporação ou adição de água.

Com a ajuda de ponta ultrassônica (Unique, modelo DES 500W), dispersamos 0,1g de nanopartículas de ITO em uma alíquota de 3 ml do polímero obtido no processo anterior. Dessa forma, preparamos quatro suspensões, três com amostras do Grupo 2 e uma amostra do Grupo 1. Essas suspensões foram gotejadas em substratos de quartzo amorfo que giravam sob rotação de 1000 RPM. Decorridos 15 segundos, a velocidade de rotação foi aumentada para 4000 RPM e permaneceu nessa rotação por 30 segundos. Após a deposição por *spin coating* os filmes foram colocados sobre placas aquecidas em 100 °C para secagem e, posteriormente, inseridos em um forno tipo tubo (EDG Equipamentos, modelo FT-HI 40) onde foram mantidos por 60 minutos na temperatura de 400°C e fluxo de oxigênio de 40 cm^3/min para eliminação de orgânicos. Esse processo de deposição foi repetido três vezes para todos os filmes. A deposição dos filmes sobre substratos de vidro ocorreram da mesma maneira. A Tabela 1 identifica os materiais e substratos que constituem cada filme.

Para o pH 6,5 fizemos apenas um filme, pois uma parte do material produzido foi consumida em testes iniciais. As mesmas soluções que deram origem aos filmes 2,3 e 4 receberam 1 ml a mais do polímero utilizado como dispersante. Essas novas dispersões originaram os filmes 5, 6 e 7 que foram

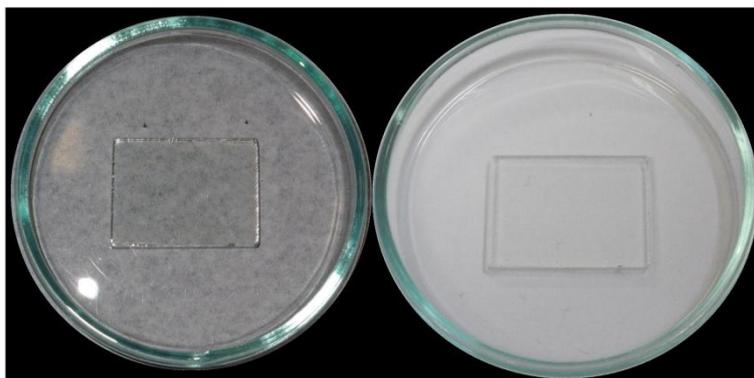
depositados sobre substrato de vidro. A razão para que fizéssemos uma nova dispersão se deve ao fato das amostras 2,3 e 4 não apresentarem o mesmo grau de dispersão da amostra pH 6,5, cujo filme apresentou características satisfatórias (Figura 7), e, assim, diminuímos a concentração das dispersões citadas acima.

Tabela 1: Denominação dos filmes depositados nos diferentes substratos.

Filme	pH	Substrato
1	6,5	quartzo
2	7,5	quartzo
3	9,5	quartzo
4	6-7	quartzo
5	7,5	vidro
6	9,5	vidro
7	6-7	vidro
8	7,5	vidro
9	9,5	vidro
10	6-7	vidro

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 7: Filme pH 6,5 depositado sobre substrato de vidro fotografado em diferentes ângulos. Esse filme não foi analisado.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Os filmes 8, 9 e 10 são provenientes de uma nova diluição, contudo, o acréscimo de polímero foi qualitativo. Desse modo, acrescentamos o polímero a cada dispersão até que o corpo de fundo diminuísse consideravelmente. As amostras que apresentaram menor grau de dispersão receberam uma alíquota maior da solução polimérica. A amostra pH 6,5 apresentou o maior grau de dispersão, a justificativa se encontra no seguinte fato: quando preparamos o Filme 1, não havíamos calcinado o pó resultante da síntese do material ITO. Mesmo após o processo de lavagem, não conseguimos eliminar totalmente os resíduos orgânicos que envolvia as partículas, logo, as partículas que constituem amostra pH 6,5 possui uma camada superficial orgânica. Essa camada pode ter inibido as cargas superficiais das partículas, diminuindo a interação dessas com as demais facilitando a suspensão dessas no polímero utilizado como dispersante.

Quando o pó da amostra pH 6,5 - não calcinada - foi submetida ao teste sensor, percebemos que existia uma camada de carbono sobre o substrato. Esse carbono interferia na condutividade da amostra, para resolver o problema, calcinamos todas as amostras. Entretanto, não percebemos que calcinando as amostras antes de fazer o filme estaríamos interferindo em sua densidade superficial de cargas e conseqüentemente nas propriedades desse filme. Também é importante ressaltar que mesmo com resultados satisfatórios, o Filme 1 apresentava certa coloração quando mudávamos sua inclinação em relação à incidência luminosa. Acreditamos que a camada orgânica que envolvia as partículas era muito espessa, o que dificultou a eliminação da matéria orgânica que existia sobre as partículas. O processo de calcinação torna-se necessário, todavia, uma nova maneira de mudar a solubilidade dessas partículas deve ser pensada.

4. 7 CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA E ESTRUTURAL

4. 7. 1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X

A difratometria de raios-X é uma importante ferramenta aplicada à caracterização microestrutural de materiais cristalinos e consiste na interação de raios-X com o material que se deseja analisar.

A interação de um feixe monocromático de raios-X com os átomos e elétrons do material que se deseja analisar, pode resultar em espalhamento ou dispersão do feixe incidente. Se os átomos estiverem arranjados regularmente ao longo da estrutura cristalina com distâncias adjacentes próximas ao comprimento de onda da radiação incidente, então observaremos espalhamentos periódicos e efeitos de difração em ângulos diferentes. A condição para que ocorra interferência construtiva deve obedecer à Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen} \theta \quad (1)$$

O comprimento de onda da radiação incidente é representado por λ , n é o número inteiro de comprimento de onda, d refere-se à distância interatômica e θ é o ângulo entre feixe incidente e o vetor normal à amostra.

Bombardando um metal com um feixe de elétrons acelerado por uma grande diferença de potencial (>KV), podemos estimular a transição eletrônica entre dois níveis de energia do elemento alvo. A energia emitida nessa transição é discreta e peculiar ao elemento alvo, dessa forma, recebe o nome de raios-X característico. Dentre os metais frequentemente utilizados para essa finalidade, podemos citar o molibdênio, ferro, cromo e cobre.

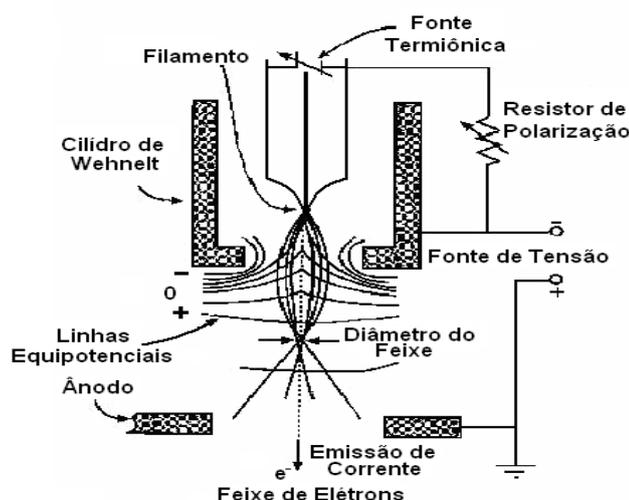
A energia utilizada para ionizar o metal não corresponde exatamente à energia emitida pela radiação; o cobre, por exemplo, possui energia de ionização de 8,993 KeV e o raio-X emitido nessa transição (decaimento do nível 2 para o 1, K_{α}) é de 8,048 KeV [41].

4. 7. 2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (SEM)

Para realizar análises morfológicas, estruturais e de composição química, recorreremos ao microscópio eletrônico de varredura. Essa técnica consiste na ejeção de um feixe de elétrons direcionado e focalizado sobre uma região alvo, que se queira analisar; a interação do feixe de elétrons com a amostra gera informações que são coletadas por sensores e decodificadas em forma de imagens. De uma maneira informal, podemos entender que os elétrons são a luz que nos permite enxergar objetos que possuem dimensão menor que o comprimento de onda situada no espectro visível, todavia, a possibilidade de “visualização” de pequenos objetos está relacionada, também, com a tensão de aceleração desses elétrons. Esses microscópios possuem resolução de até 3 nm e aumento de 50.000 vezes.

O equipamento consiste basicamente de um canhão emissor de elétrons e lentes eletromagnéticas contidos em uma coluna sob condições de alto vácuo. O cátodo, que pode ser um filamento de tungstênio ou cristal Hexaborato de Lantânio (fonte termiônica), é aquecido por uma corrente elétrica e emite um feixe de elétron que é acelerado por uma diferença de potencial em direção ao ânodo [41]. Abaixo temos representado o canhão emissor de elétrons.

Figura 8: Representação do Canhão de Elétrons: Adaptada de [42].

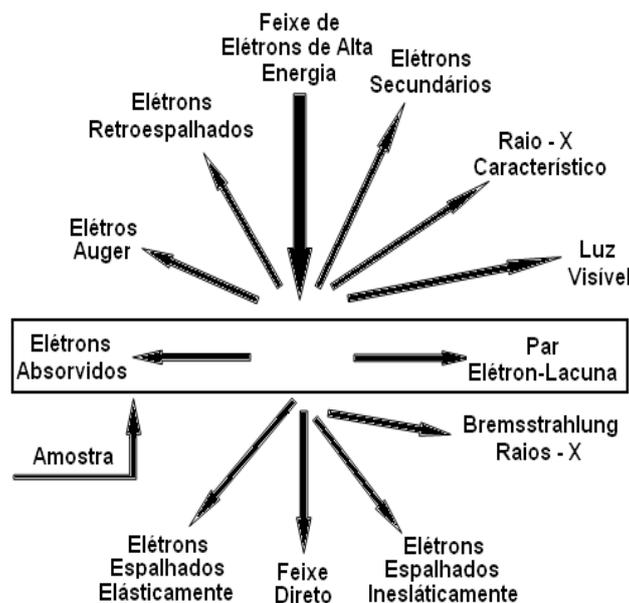


Fonte: Microscopia Eletrônica De Varredura: Aplicações e preparação de amostras. Edição. Rio Grande do Sul: EDIPUCRS, 2007.

O Cilindro de Wehnelt possui um campo elétrico que repele os elétrons emitidos pelo filamento e eles se colimam num ponto que corresponderá à fonte luminosa (diâmetro do feixe). Depois de passar pelo ânodo, o feixe passa por algumas lentes magnéticas (a quantidade varia com o modelo do microscópio), causando a demagnificação do feixe por repulsão de forças magnéticas, pois, cargas elétricas em movimento geram campo magnético. É importante lembrar que o vácuo é imprescindível para o bom funcionamento do microscópio, caso contrário, a matéria existente na coluna poderia interagir com os elétrons diminuindo a intensidade de corrente do feixe. Por fim, o feixe passa por uma lente objetiva que o focalizará sobre a amostra a ser analisada. Mantendo fixa a distância de trabalho (distância entre a amostra e a lente objetiva), podemos ajustar o foco alterando a tensão da lente objetiva ou a tensão de aceleração do feixe. A incidência do feixe de elétrons sobre a amostra resulta em fenômenos ilustrados pela Figura 9.

Todos esses fenômenos são importantes para compreensão da natureza da matéria, entretanto, na microscopia eletrônica de varredura o foco são os elétrons retroespalhados e os elétrons secundários; eles são capturados por um detector e os padrões apresentados são decodificados e assim forma-se a imagem. Os elétrons retroespalhados são apresentados em tons claros e

Figura 9: Sinal gerado quando um feixe de elétrons de alta energia interage com a amostra; modificado [41].

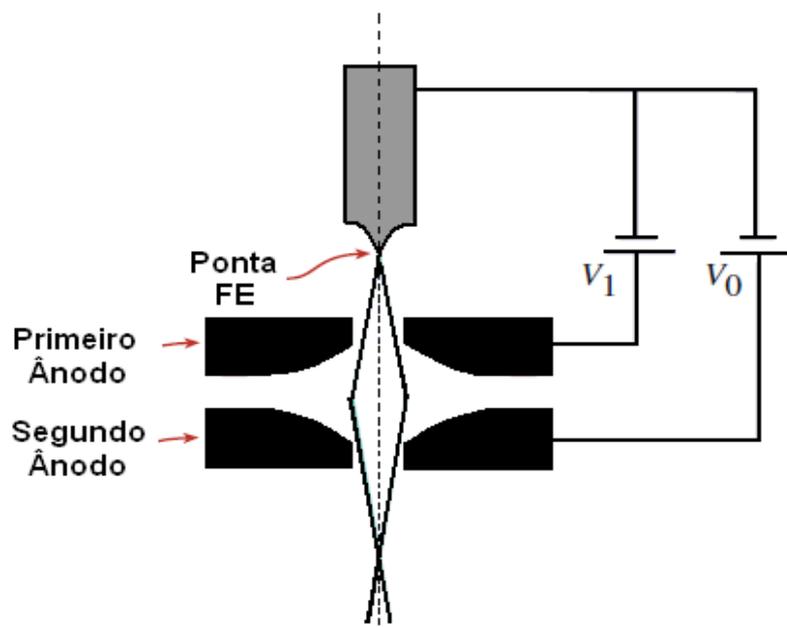


Fonte: Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. 2ª edição. USA: Springer, 2009.

escuras: os tons claros pertencem a regiões da amostra com maior número atômico e as regiões mais escuras representa o oposto. As regiões escuras também podem estar relacionadas com efeito de carregamento em casos de amostras não condutoras, a densidade de elétrons acumuladas nessa região contribui para o espalhamento dos elétrons incidentes e, conseqüentemente, há uma perda de resolução nessa região. Já os elétrons secundários pertencem ao material e estão próximos da superfície analisada, eles são ejetados por meio da transferência de energia que ocorre quando o feixe incidente colide com a amostra, dessa forma, eles contribuem positivamente para formação da imagem. Regiões claras e escuras também podem representar a topografia da amostra de forma que, as regiões mais escuras estão mais longe do detector e as mais claras estão mais próximas.

No intuito de melhorar a resolução da imagem, podemos optar por um canhão de elétrons de fonte eletrostática (Field Emission Electron Guns) que é constituído de uma ponta de tungstênio com raio da ordem de alguns nanômetros, essa ponta muito fina resulta num campo elétrico muito intenso ($E=V/r$). A Figura 10 esse canhão, observamos que a aceleração dos elétrons é promovida por uma diferença de potencial entre dois ânodos. Assim, os

Figura 10: A região onde há convergência dos elétrons é formada por dois ânodos que funcionam como lentes eletrostáticas; imagem modificada [41].



Fonte: Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science. 2ª edição. USA: Springer, 2009.

elétrons não são espalhados durante a aceleração como ocorria no Cilindro de Wehnelt e conseqüentemente a área da fonte luminosa é menor permitindo melhor resolução para equipamentos com esse tipo de canhão.

Os microscópios eletrônicos de varredura podem ainda estar acoplados com a ferramenta (Sistema de Energia Dispersiva, EDS) que permite fazer análise qualitativa e semiquantitativa da composição da amostra, por meio da decodificação dos raios-X característicos.

4. 7. 3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

O microscópio eletrônico de transmissão funcionamento de maneira análoga ao de varredura, entretanto, sua coluna é maior em função do aumento no número de lentes. Além disso, a caracterização do material é realizada por meio dos sinais fornecidos pelo feixe de elétrons transmitidos pela amostra (interagem por meio de espelhamentos elásticos e inelásticos), assim, a amostra sujeita à análise deve ter sua espessura definida em função da tensão de aceleração e da densidade da amostra. Para amostras de baixa densidade e tensão de aceleração de 100 KV, a amostra deve ter espessura menor que 500 nm. Devido ao seu “poder” de demagnificação do feixe eletrônico esse microscópio possibilita a resolução de 0,3 nm e aumento de até 300.000 vezes. Por meio dessa técnica, é possível observar defeitos de empilhamentos, estrutura cristalina, pequenas partículas em outra fase e também discordâncias.

4.8 SENSORES DE GÁS

A qualidade do ar, bem como, sua composição química é fundamental para o equilíbrio atmosférico. A mudança na composição atmosférica pode desencadear uma série de eventos nocivos à biosfera local ou global. Os óxidos de enxofre, gás ozônio na troposfera, metano, gás carbônico, monóxidos de carbono, clorofluorcarbonetos, óxidos nitrosos entre outros são exemplos de gases que provocam o deslocamento do equilíbrio atmosférico. Esses deslocamentos são responsáveis por chuvas ácidas, ilhas de calor, depleção da camada de ozônio, intoxicação de espécies animais e vegetais,

além do notório efeito estufa. Dessa maneira, o monitoramento ambiental visando ao controle de determinados gases é fundamental para a qualidade de vida animal e vegetal. Assim, os sensores de gás desempenham papel importante na identificação e quantificação dos elementos que compõem determinada atmosfera.

Os semicondutores podem reconhecer a atmosfera no qual está inserida, por meio de processos de adsorção física e química que resultarão em mudança de massa, temperatura, resistência elétrica. Na presença de um gás redutor ou oxidante, a mobilidade eletrônica e o número de portadores livres do material sensor sofrem modificações que resultarão no aumento ou diminuição da condutividade elétrica. O tipo de portadores majoritários no sensor determinará o aumento ou diminuição da condutividade dele.

Para caracterizar desempenho de um sensor e sua possível seletividade utilizamos as seguintes grandezas: sinal de detecção (S), sensibilidade (m), tempo de resposta e recuperação ($t_{res.}/t_{rec.}$) e seletividade (m_{ij}). A resposta do sensor pode ser expressa em condutância (G) ou resistência (R) e (C) é a concentração do gás. Essas grandezas são representadas matematicamente pelas equações abaixo:

$$\text{Sinal do sensor } S: S_{red} = \frac{R_0}{R} = \frac{G}{G_0} \geq 1 \text{ e } S_{ox} = \frac{R}{R_0} = \frac{G_0}{G} \geq 1$$

$$\text{Sensibilidade } m: m_{red}(c) = -\frac{\partial R}{\partial c}; m_{red}(c) = \frac{\partial G}{\partial c} \text{ e } m_{ox}(c) = \frac{\partial R}{\partial c}; m_{ox}(c) = \frac{\partial G}{\partial c};$$

$$\text{Tempo de resposta } t_{resposta}: R_0 + 90\%(R_0 - R_{gás});$$

$$\text{Tempo de recuperação } t_{recuperação}: R_{gás} - 90\%(R_0 - R_{gás});$$

$$\text{Seletividade } m_{ij}: m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{S_i}{S_j} \text{ e } m_{ij}(c_i, c_j) = \frac{m_i}{m_j};$$

O sinal do sensor é a razão entre a resistência ou condutividade na presença ou ausência do estímulo (gás). Se o sensor for constituído de portadores do tipo n, na presença de um gás redutor ele terá sua resistência diminuída ($>S_{red}$) e na presença de um gás oxidante sua resistência aumentará ($>S_{ox}$) (em alguns casos, os materiais óxidos podem ter comportamentos

inversos), portanto o sinal sempre é representado por valores maiores que a unidade.

A sensibilidade é representada pela variação da resistência ou condutividade em função da concentração de gás, os gráficos que representam essa grandeza são sempre decrescentes, já que, a variação da resistência em função da concentração do gás tende a 1 (taxa de adsorção e dessorção são iguais).

Quando um sensor “sente” a presença do estímulo sua resistividade aumenta ou diminui até atingir uma nova estabilidade, o tempo despendido para esse processo é chamado de tempo de resposta (t_{resp}). Esse tempo é definido como a diferença entre o tempo correspondente à resistência que possui valor igual a 90 % do aumento ou diminuição da resistência após estímulo, e o tempo correspondente à resistência na iminência do estímulo. O tempo de recuperação ($t_{recup.}$) é definido da mesma forma, entretanto, está relacionado com o retorno da resistência ao seu valor inicial na ausência do gás. Ou seja, o tempo de resposta está relacionado com o equilíbrio entre a adsorção e dessorção do gás. Já, o tempo de recuperação refere-se à dessorção completa do gás. A condutividade de um sensor pode ser alterada em função da temperatura, umidade relativa do ar e da mistura de gases, assim, todos os fatores especificados podem ser alterados em decorrência dessas variáveis. Além disso, a seletividade de um sensor avalia a especificidade de um sensor, pois, de um modo geral eles são sensíveis a mais de um gás, assim, é necessário comparar os efeitos que diferentes gases exercem sobre um sensor. Além dessas grandezas, ainda temos a sensibilidade analítica, que é a precisão com que o gás responde a um estímulo, e também a estabilidade do sensor que está relacionado com o desvio da resposta do sensor, em relação a uma resposta referência ao longo de várias medidas. Por fim, temos a reprodutibilidade do sensor, que compara a resposta do sensor na presença de estímulos iguais [43].

4.9 CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA - ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO UV-VIS

Esse tipo de análise é conduzida com radiação ultravioleta e visível, possuem comprimento de onda que se estendem de 200-400 nm e 400-700 nm respectivamente, a energia dessas ondas são suficientes para causar transições eletrônicas. Por meio delas, podemos estimar o “gap” óptico do material. Essa é uma informação importante, pois, podemos induzir determinados comportamentos em um material lhe fornecendo energia adequada.

A absorbância está relacionada com a fração de radiação absorvida por um material, ela foi definida por Lambert-Beer da seguinte forma:

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot b \quad (2)$$

O termo ε é chamado de absortividade molar e é característico do material, c é a concentração de espécies e b é a distância percorrida pela radiação. A absorbância está relacionada com a transmitância, como mostra a equação abaixo:

$$A = \log \frac{1}{T} \quad (3)$$

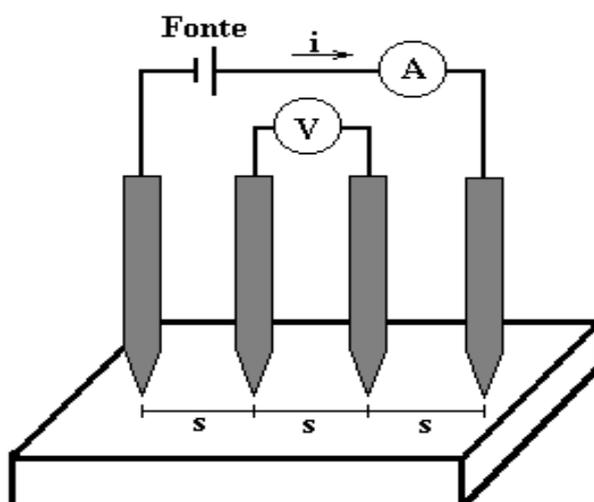
Esses parâmetros são registrados por um espectrofotômetro que mede a intensidade de radiação incidente e transmitida. Para os filmes, a referência de absorção nula é o substrato branco, ou seja, sem a presença da amostra [44].

4.10 CARACTERIZAÇÃO ELÉTRICA - MÉTODO QUATRO PONTAS

A técnica de medida por quatro pontas possui ampla aplicação na caracterização elétrica de materiais, é uma técnica simples e garante boa precisão nas medidas de resistência de superfície ($R_s = \rho \cdot t^{-1}$). O método consiste no arranjo linear de quatro pontas que estão igualmente distantes uma das outras. Aplicando uma diferença de potencial contínua nas pontas das extremidades, induz-se o fluxo de corrente elétrica entre esses terminais e as

duas pontas que estão internas registram a diferença de potencial entre elas. A Figura 11 ilustra a disposição espacial das pontas. As pontas externas estão acopladas com um amperímetro e as internas com um voltímetro. Quando fazemos uma medida pelo método duas pontas, consideramos que a resistência total do circuito é contribuição exclusiva da amostra, ainda que os cabos possuam resistências desprezíveis, não podemos ignorar a contribuição resistiva que o contato entre as pontas e a amostra confere ao circuito. Dessa forma, o método duas pontas não realiza uma medida real da região específica onde as pontas estão situadas. No método duas pontas, essas contribuições resistivas são eliminadas, pois, a corrente que circula entre os terminais internos é praticamente desprezível, eles medem apenas a diferença de potencial naquela região.

Figura 11: Representação esquemática do equipamento quatro pontas [45].



Fonte: Quim. Nova, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-647, agosto. 2002.

A distância entre as pontas e a geometria e dimensão da amostra interfere nas medidas, assim, esses fatores devem ser bem definidos para que se possa fazer uma medida precisa. Conhecendo também a espessura da amostra é possível encontrar a resistividade dela.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MORFOLÓGICA

Por meio da técnica de difratometria de raios-X (DRX) e pelo uso do método computacional de identificação de fases, analisamos a possibilidade de obter nanocristais na fase ITO fazendo uso do método solvotérmico assistido por micro-ondas. O material a ser analisado foi irradiado com ondas eletromagnéticas geradas pela transição CuK_α do cobre com o auxílio do equipamento Rigaku, modelo RINT 2000 que registrou a fase de In_2O_3 no intervalo 2θ entre 10° e 70° [44, 46, 47].

Para realizar a caracterização morfológica das amostras, utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de varredura com campo emissor de elétrons (FEG-SEM), com o auxílio do equipamento JEOL (modelo 7500F). As amostras que foram analisadas por FEG-SEM necessitaram de preparação anterior. Essa preparação ocorreu mediante dispersão do pó em álcool isopropílico. Algumas gotas dessa dispersão foram depositadas sobre um substrato de silício condutor.

Também utilizamos a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) para caracterizar os materiais sintetizados. As análises, viabilizadas por essa técnica, ocorreram com o emprego de um microscópio eletrônico da marca Philips, modelo CM200, operado em 200 KV. Esse tipo de análise também necessita de preparação prévia das amostras que é similar ao procedimento adotado para FEG-SEM. Entretanto, depositamos apenas uma gota da dispersão sobre uma grade de cobre, recoberta com carbono.

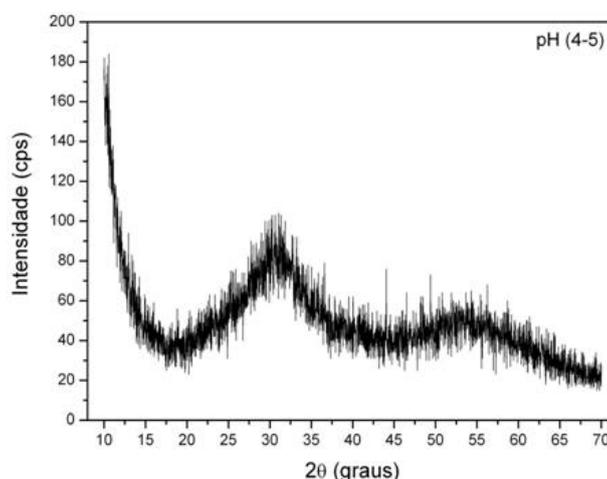
5.1.1 DEPOSIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ITO UTILIZANDO $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ COMO PRECURSOR.

Dissociando o acetato de índio e cloreto de estanho em etilenoglicol, obtivemos uma solução ácida com pH próximo de 1. No intuito de investigar a concentração hidrogeniônica mais efetivas para a formação de nanocristais de ITO, utilizamos uma solução alcalina de $\text{N}(\text{CH}_3)_4\text{OH}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$. O valor de pH desejado foi verificado com o auxílio de papel tornassol. Dessa forma,

obtivemos cinco amostras com pHs entre quatro e cinco (4-5), seis e sete (6-7), oito e nove (8-9), dez e onze (10-11) e doze e treze (12-13). A imprecisão na medida do pH é atribuída ao instrumento utilizado na medição do mesmo.

A Figura 12 apresenta o difratograma de raios-X da amostra sintetizada em pH 4-5. Para essa amostra, percebemos que não há a ocorrência de picos bem definidos, mas apenas a presença de dois “ombros” alargados, um deles centrado em 31° e o outro em 53° . Esse fato indica que esse material é nanométrico possuindo “picos” muito alargados ou ele não possui ordem de longo alcance. Realizando teste elétrico duas pontas nesse material, não

Figura 12: Difratograma de raios-X da síntese realizada com acetato de índio em pH (4-5).

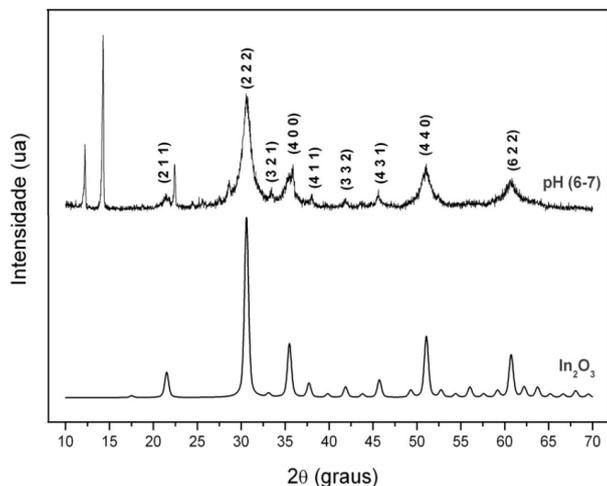


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

registramos a existência de corrente elétrica e por esse motivo descartamos esse material das análises subsequentes.

A Figura 13 ilustra os picos de difração da amostra obtida em pH 6-7. Observamos a existência de dois tipos de picos, uns mais alargados e outros mais estreitos, estes últimos localizados em $12,3^\circ$, $14,1^\circ$ e $22,3^\circ$. Comparando esse difratograma com o padrão referente à fase do óxido de índio (ficha # 6-416), fornecido pelo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), pode ser observado que todos os picos alargados desta amostra coincidem com os da ficha padrão. Esse alargamento pode ser consequência da existência de pequenas partículas que constituem esta fase. Os picos mais

Figura 13: Difratoograma de raio-X da síntese realizada com acetato de índio em pH (6-7). A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica JCPDS # 6-416.

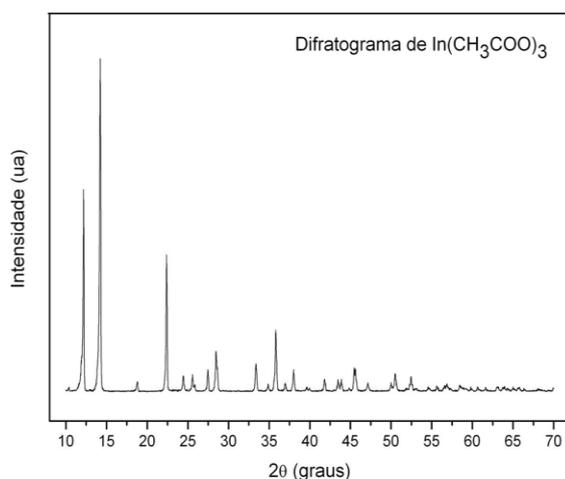


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

estreitos são pertencentes a uma fase secundária, e consideramos a possibilidade de ser $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ pelo fato dessa substância possuir baixa solubilidade em etilenoglicol.

Com o intuito de comprovarmos a asserção anterior, analisamos o reagente $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ por DRX. Assim, obtivemos o difratograma ilustrado na Figura 14. Os três picos de maior intensidade nessa figura correspondem exatamente aos picos mais estreito presentes no difratograma da amostra pH (6-7). Os picos adjacentes foram superpostos por aqueles pertencentes à fase de óxido de índio e que são mais alargados.

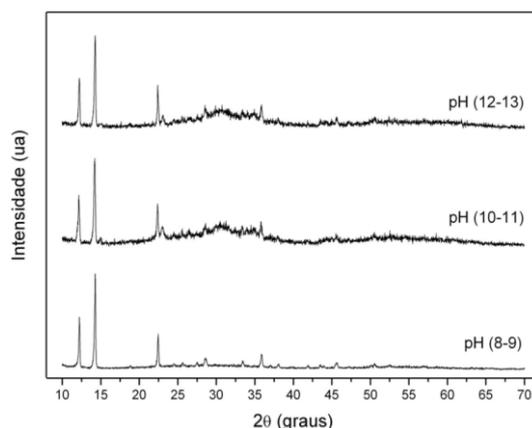
Figura 14: Difratoograma de raio-X do reagente $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ - (Aldrich; 99,99%).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 15 contém os difratogramas das amostras de pHs 8-9, 10-11 e 12-13. Todas as amostras apresentam fases semelhantes. Percebemos que a fase de $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$, evidenciada na Figura 14, é predominante nessas amostras. Isso indica que o aumento do pH inibiu a cristalização das partículas na fase de óxido de índio. Dessa forma, quando utilizamos $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ como

Figura 15: Difratogramas de raio-X das sínteses realizadas com acetato de índio em pH (8-9), pH (10-11) e pH (12-13).



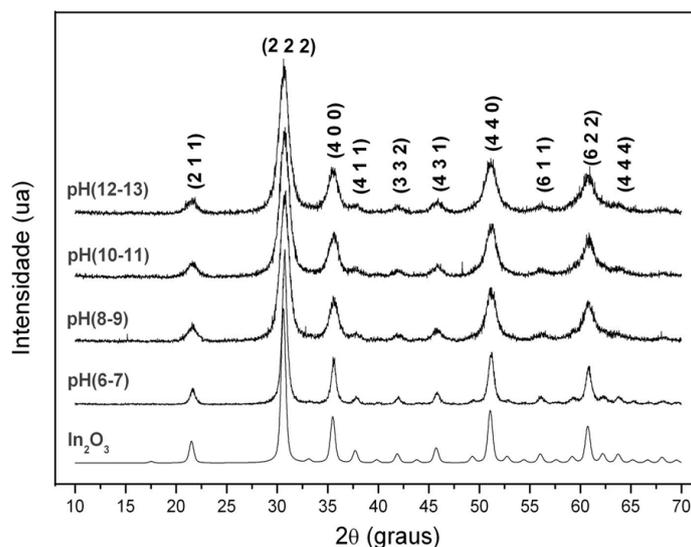
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

precursor, devemos manter o meio com pH menor que 7 para que possamos obter nanopartículas de óxido de índio de maneira direta.

Todas as amostras que foram citadas anteriormente foram submetidas ao processo de calcinação à temperatura de 400 °C durante 60 minutos e sob fluxo de oxigênio de 40 cm³/min. As fases cristalizadas depois desse processo são discutidas abaixo.

Na Figura 16 estão ilustradas as fases resultantes desse processo, excetuando a amostra de pH 4-5, que após calcinação não apresentou quantidade de matéria suficiente para que fosse possível analisá-la por DRX. Nesta figura, além das amostras resultantes de pHs 6-7, 8-9, 10-11, 12-13, está plotado também o gráfico da fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416. Pela análise da Figura 16 percebemos que todas as fases possuem picos característicos com intensidades relativas, entre eles, semelhantes aos picos apresentados pelo difratograma padrão do óxido de índio. Também podemos observar que os pós obtidos em pHs mais elevados favoreceram a diminuição no tamanho das partículas, esse fato pode ser observado pelo alargamentos dos picos de difração. Concluimos, portanto, que

Figura 16: Difratogramas de raio-X das sínteses realizadas com acetato de índio em pH (12-13), pH (10-11), pH (8-9) e pH (6-7) seguido de tratamento térmico posterior. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.



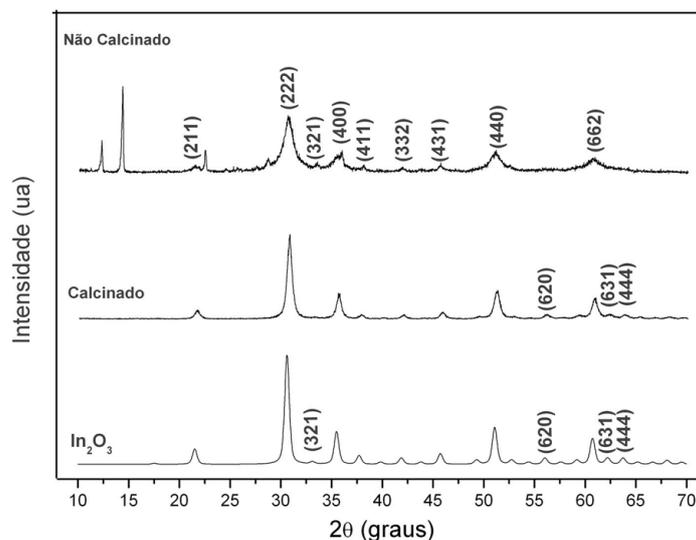
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

todas as amostras calcinadas apresentam a fase de óxido de índio sem direção preferencial de crescimento.

Os picos que apareciam nos difratogramas anteriores difratados nas direções 2θ $12,3^\circ$, $14,1^\circ$ e $22,3^\circ$ não se encontram presentes no difratograma após calcinação, indicando que todo o $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ reagiu nesse processo.

A Figura 17 apresenta uma comparação entre três difratogramas: amostra pH 6-7 antes e após calcinação e a fase padrão de pó de óxido de índio. Nessa comparação, percebemos que os picos difratados nas direções 2θ $12,3^\circ$, $14,1^\circ$ e $22,3^\circ$ não estão presentes na amostra calcinada. Logo, essa amostra contém apenas a fase de óxido de índio. Observamos que a cristalinidade desse material também aumenta, pois os picos difratados estão com intensidade maior. Além disso, notamos que os picos são mais finos que os picos da amostra não calcinada; esse fato evidencia que essas partículas são maiores que aquelas que compõem a amostra não calcinada, crescimento esse que certamente ocorreu durante o tratamento térmico.

Figura 17: Difratogramas de raio-X da síntese realizada com acetato de índio em pH (6-7) sem calcinação e após calcinação. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

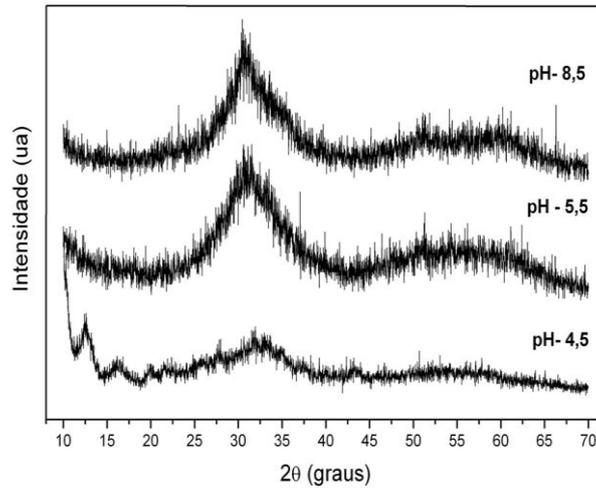
O conjunto de planos (321) não está presente na amostra calcinada e, no entanto, surgem outros planos nas direções (620) (631) (444), aumentando com isso a semelhança com a amostra da ficha padrão de óxido de índio. Assim, a cristalinidade do material é maior que a da amostra não calcinada.

5. 1. 2 DEPOSIÇÃO DE NANOCRISTAIS DE ITO UTILIZANDO $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ COMO PRECURSOR.

As análises de DRX relativas às dez amostras preparadas com $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ como precursor serão discutidas nesta seção.

Os dados de DRX das amostras de pHs: 4,5, 5,5 e 8,5; estão apresentados na Figura 18. Essas amostras possuem características ou de sólidos sem ordem de longo alcance ou de materiais com partículas nanométricas, pois os “picos” existentes nos difratogramas estão muito alargados. Como essas amostras não apresentaram condutividade, também não foram submetidas às análises posteriores.

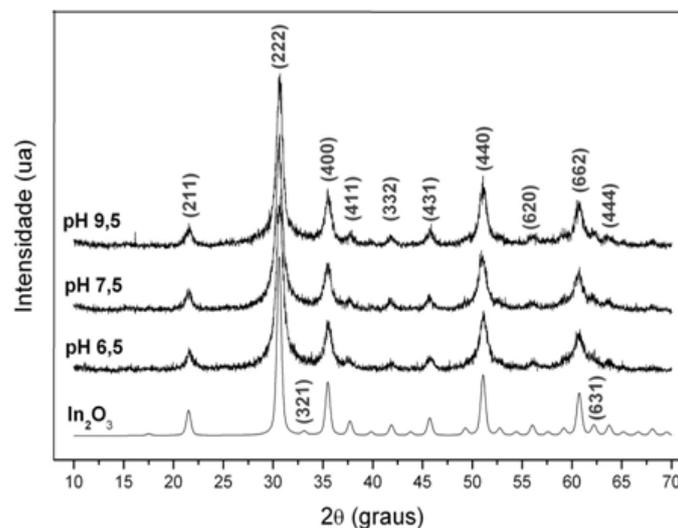
Figura 18: Difratoograma de raio-X das sínteses realizadas com cloreto de índio em pHs 4,5, 5,5 e 8,5



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 19 estão ilustrados os difratogramas das amostras pHs 9,5, 7,5 e 6,5. Todas essas amostras foram completamente indexadas pela fase do óxido de índio sem a necessidade de tratamento térmico posterior. As três amostras possuem intensidades relativas semelhantes ao difratograma padrão - ficha cristalográfica # 6-416 – e também entre si; esse fato indica que as cristalinidades dessas amostras são análogas e não possuem direção preferencial de deposição. A largura dos picos difratados nos revela que os tamanhos das partículas que compõem cada uma das amostras possuem magnitude semelhantes. Essa similaridade entre os materiais foi um dos

Figura 19: Difratoogramas de raio-X das sínteses realizadas com cloreto de índio em pHs 6,5, 7,5 e 9,5. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.

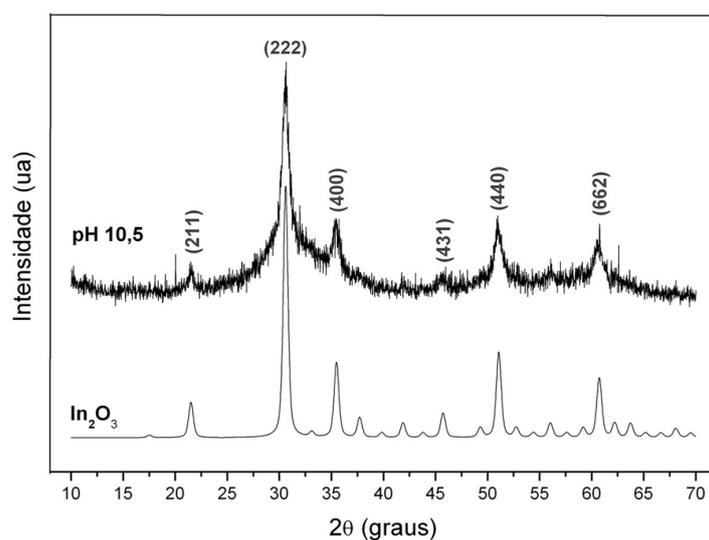


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

critérios escolhidos para selecionar as amostras que seriam submetidas a caracterizações posteriores.

A Figura 20 apresenta o difratograma da amostra pH 10,5, apenas os picos principais (221), (222), (400), (440) e (662) estão evidentes. Se compararmos a intensidade dos picos desse difratograma com aqueles referente às amostras pHs 6,5, 7,5 e 9,5, percebemos que os picos dessa amostra são muito menores e mais alargados, indicando que o tamanho dessas partículas são menores que aquelas que compõem as amostras citadas ou, essas partículas, não apresentam o mesmo grau de cristalinidade. Por esse

Figura 20: Difratograma de raio-X da síntese realizada com cloreto de índio em pH10,5. A fase de Óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.

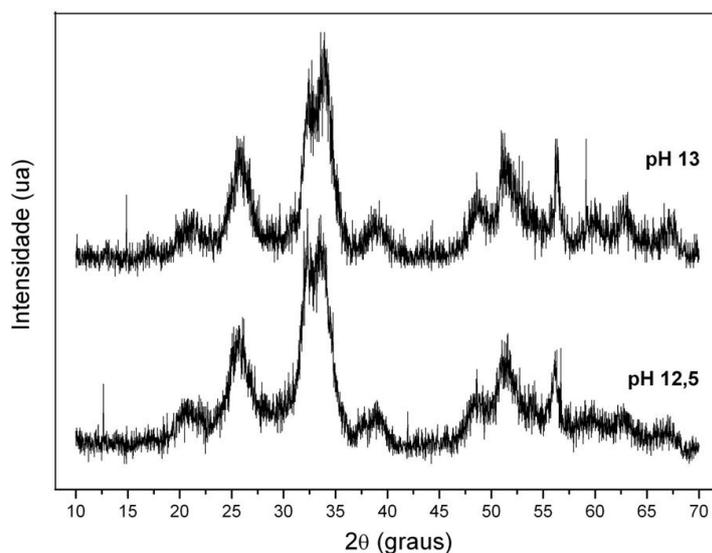


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

motivo, juntamente com a baixa condutividade apresentada por este material, a amostra pH 10,5 não foi utilizada nas análises subsequentes.

Na Figura 21, temos os difratogramas das amostras pH 12,5 e 13, a cristalinidade dessas amostras não estão bem definidas, entretanto, existe ordem de longo alcance. As larguras dos picos mostram que as partículas que compõem esse cristal são muito pequenas, todavia, não encontramos nenhuma ficha cristalográfica que nos permitisse identificar a fase a qual esses materiais pertencem, estamos partindo do pressuposto que os dois materiais possuem mesma fase.

Figura 21: Difratograma de raio-X da síntese realizada com cloreto de índio em pH10,5. A fase de óxido de índio corresponde à ficha cristalográfica # 6-416.



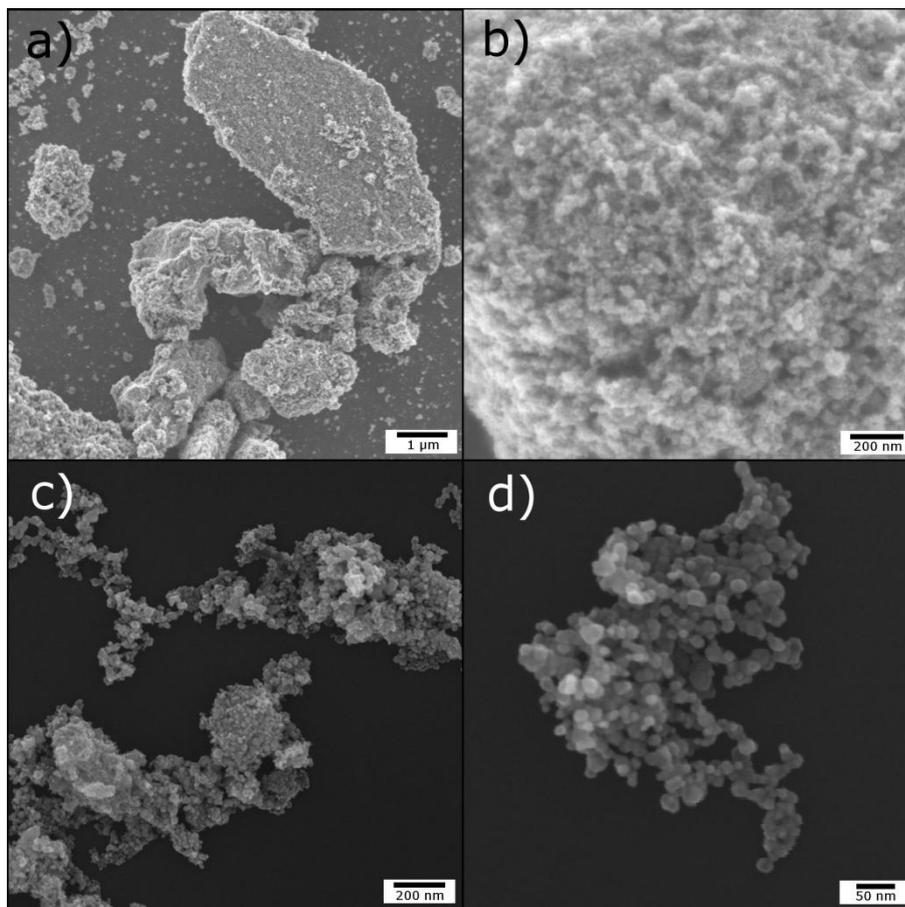
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5. 1. 3 ANÁLISES MICROSCÓPICAS REALIZADAS POR FEG-SEM

Na Figura 22, são apresentadas as micrografias obtidas por FEG-SEM (Field Emission Gun - Scanning Electron Microscope) da amostra pH 6-7 antes, e após a calcinação em 400 °C. As imagens 22 a) e 22 b) ilustram a morfologia da amostra pH 6-7, não calcinada, em diferentes ampliações. Essas imagens nos mostram que o material analisado possui grandes agregados sem forma definida. Na imagem 22 b), com maior aumento, percebemos que os agregados são compostos de partículas menores com formato arredondado e diâmetro em torno de 40 nm. Após o tratamento térmico a 400°C durante 60 minutos sob fluxo de oxigênio de 40 cm³/min, o material adquiriu uma cor amarela e uma menor tendência de aglomeração.

Na Figura 22 c) observamos também a presença de agregados, no entanto, esses são menores do que aqueles presentes no material não calcinado. Esses agregados são oriundos dos maiores, sem a presença da matéria orgânica que os envolvia antes do tratamento térmico. A Figura 22 d) com maior aumento que Figura 22 c), nos mostra que a média das partículas são bem menores que 40 nm, reforçando o fato de que a matéria orgânica foi eliminada. Comparando a amostra calcinada com a não calcinada, observamos que as partículas da amostra calcinada possuem contornos mais nítidos e

Figura 22: Imagens de FEG-SEM são referentes à amostra pH (6-7), obtidas pelo uso acetato de índio como precursor. a) e b) Processo solvotérmico/micro-ondas sem tratamento térmico; c) e d) Processo solvotérmico/micro-ondas seguido de tratamento térmico.

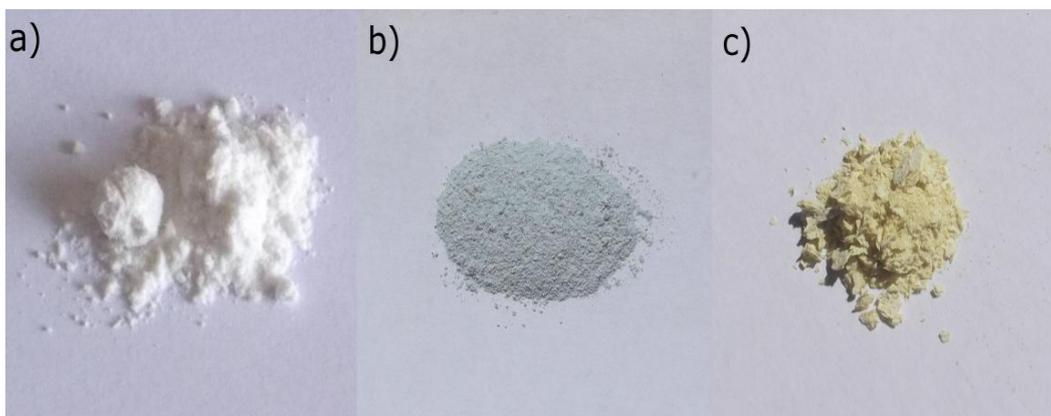


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

definidos, que também associamos ao fato da ausência de matéria orgânica, macroscopicamente observamos diferenças nítidas na coloração das amostras.

A Figura 23 ilustra a presença de três materiais que possuem cores características. Na imagem 23 a), temos um material cor branca que, não apresentou a fase de óxido de índio. A imagem 23 b) ilustra um material cor verde-azulado, que apresenta uma fase de In_2O_3 e outra de $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$. O item c), Figura 23, consiste do material apresentado na 23 b) seguido de tratamento térmico; esse material possui cor amarelo intenso. Os materiais obtidos por $\text{InCl}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ também apresentam esses três tipos de coloração.

Figura 23: Imagens dos pós obtidos pelo processo SM. A Figura a) apresenta o material amorfo, b) material foi indexado na fase de In_2O_3 e $\text{In}(\text{CH}_3\text{COO})_3$ e c) material apresentado no item b) seguido de calcinação.



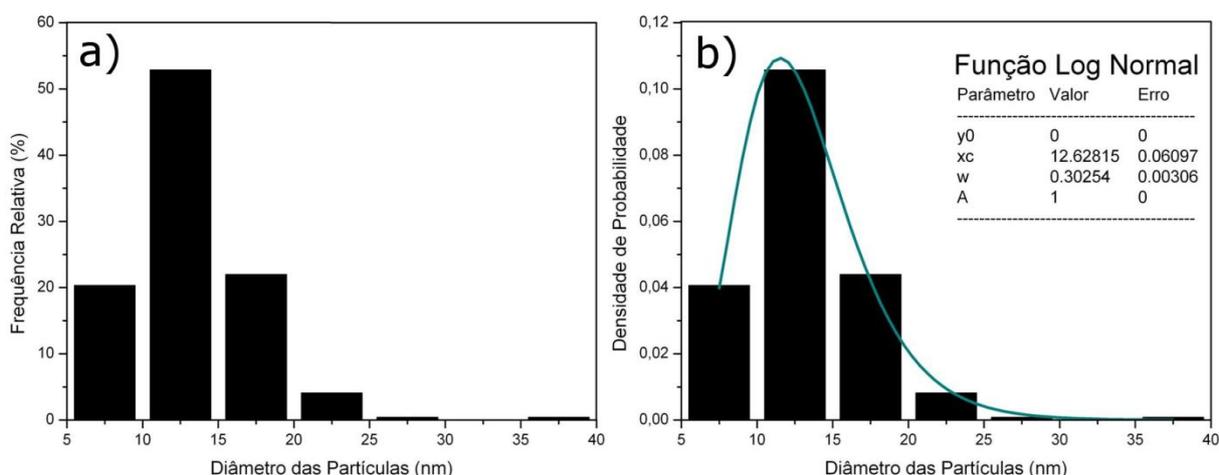
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Utilizando as micrografias obtidas por FEG-SEM da amostra pH 6-7 calcinada, foi possível obter a dimensão de 246 partículas. Essas partículas foram agrupadas por tamanho de acordo com a Figura 24. O item a) apresenta a frequência relativa por diâmetro das partículas. No item b), dividimos a frequência relativa por cem vezes o intervalo no qual ela é encontrada, assim, encontramos a densidade de probabilidade. A área total, sob a curva, é igual à unidade e independe do intervalo ao qual um dado valor pertence. Em outras palavras, transformamos em contínua uma distribuição que antes era discreta. Com o auxílio do de software de tratamento de dados foi possível ajustar uma função contínua ao conjunto de dados contidos no gráfico de densidade de probabilidade. A curva do ajuste corresponde à função lognormal e está representada abaixo.

$$y = y_0 + \frac{A}{\sqrt{2\pi wx}} \cdot e^{-\frac{[\ln \frac{x}{x_c}]^2}{2w^2}} \quad (4)$$

Na Figura 24 a), vemos que 53% das partículas, pertencentes à população analisada, possui diâmetro entre 10 e 15 nm. O tamanho médio das partículas é apresentado no item b) e possui 12,6 nm com desvio padrão de 0,30. Integrando a função acima de 7 até 20 nm chegamos ao valor 0,9, isso

Figura 24: Histograma da distribuição dos diâmetros das partículas da amostra de pH 6-7. a) Fração centesimal por diâmetro partícula; b) Densidade de probabilidade por diâmetro de partícula.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

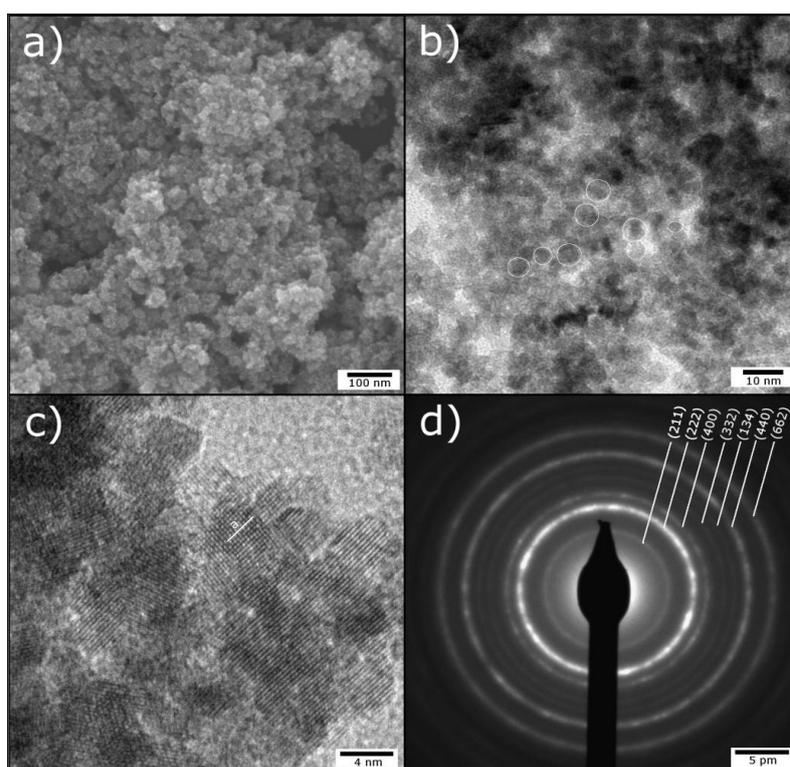
significa que 90% das partículas possuem diâmetro dentro desse intervalo – esse valor foi obtido com o auxílio do software Visual Cálculo Numérico³.

A Figura 25 apresenta a morfologia da amostra sintetizada com pH 6,5 utilizando cloreto de índio como precursor. O item a) apresenta a imagem realizada por FEG-SEM e, observamos a existência partículas muito pequenas formando agregados. Na imagem b), feita por microscopia eletrônica de transmissão (TEM), percebemos por diferença de contraste que as partículas dessa amostra possuem formas esféricas e são menores que 10 nm - algumas esferas foram evidenciadas por contornos circulares para melhor observação. No item c), temos a imagem de transmissão de alta resolução (HRTEM), nessa podemos observar a reta a, ela correspondente ao comprimento de dez colunas atômicas. Por meio de cálculos, indexamos esse conjunto plano pelos índices de Miller (222) e que pertencem fase In_2O_3 ; a distância entre os planos é de 2,9 Å. No item d), apresentamos o padrão de difração de elétrons obtido por SAD; nesse percebemos a existência de anéis concêntricos que nos permite dizer que a amostra é policristalina. Os índices entre parênteses, nessa Figura – 25 d) -, são os índices de Miller dos respectivos conjunto de planos que são representados pelos anéis. Esses planos foram indexados na como

³ Disponível no site: <http://www.matematica.pucminas.br/lcn/vcn1.htm>

sendo constituintes da fase de In_2O_3 ; por esta técnica, não observamos a existência de fases secundárias.

Figura 25: As imagens são referentes à amostra pH 6,5, obtida por uso de cloreto de índio como precursor. Os itens a), b), c) e d) apresentam respectivamente as imagens obtidas por: FEG-SEM, TEM, HRTEM e difração de elétrons em área selecionada (SAD). A reta a, no item c, refere-se ao comprimento de dez planos pertencentes à direção cristalográfica (222). A distância entre esses planos é de 2,9 Å.

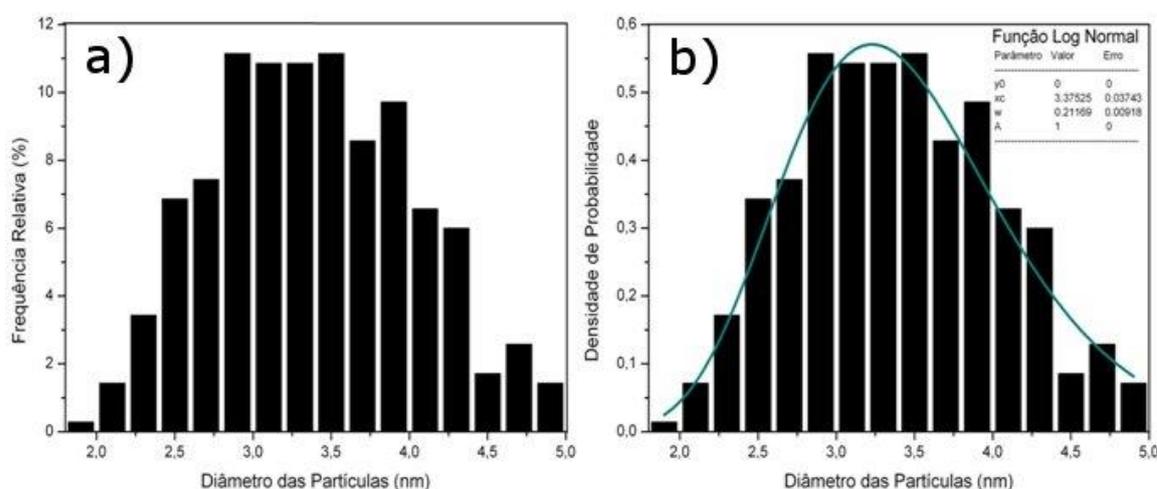


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Por meio das imagens, fornecidas por TEM, obtivemos a dimensão de 350 partículas que foram subdivididas em rupos que são demonstrados na Figura 26.

A Figura 26 apresenta o histograma da amostra pH 6,5. O item a) refere-se à frequência relativa por diâmetro de partículas e o item b) refere-se ao gráfico de densidade de probabilidade. Neste gráfico também temos uma função contínua associada - função lognormal. O ponto médio dessa distribuição, que é o tamanho médio das partículas, corresponde a 3,4 nm com desvio padrão de 0,21. Calculando a área sob a curva no intervalo entre 2 e 4,5 nm chegamos ao resultado 0,9 e, assim, concluímos que 90 % dessa população possui diâmetro entre 2 e 4,5 nm.

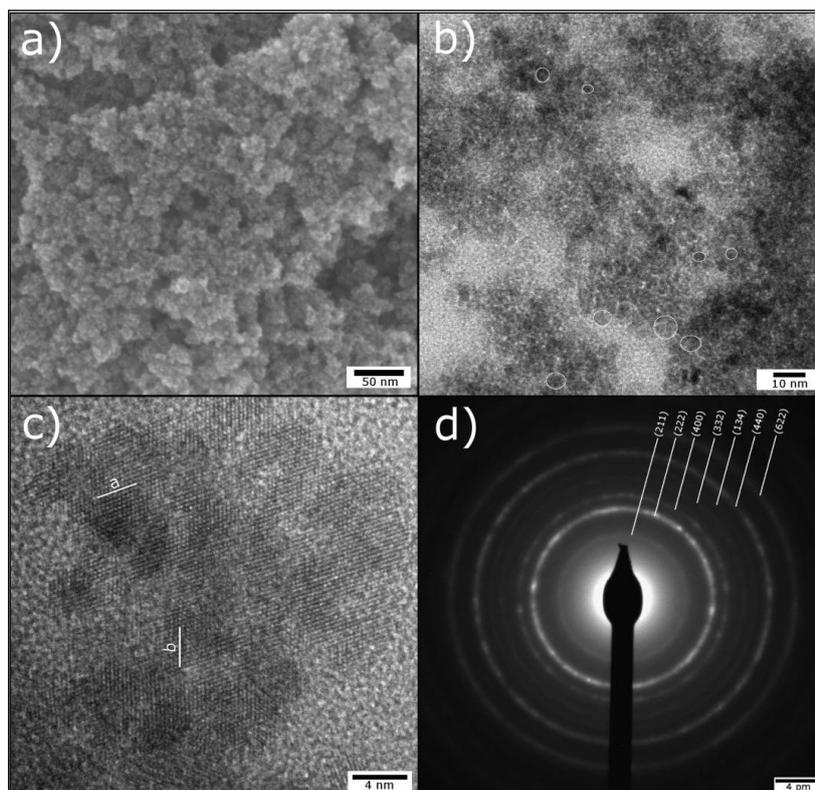
Figura 26: Histograma da distribuição dos diâmetros das partículas da amostra de pH 6,5. a) Fração centesimal por diâmetro de partícula; b) Densidade de probabilidade por diâmetro de partícula.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 27 compreende as imagens da amostra pH 7,5 que pertence ao grupo obtido por uso do cloreto de índio como precursor. No item a), a imagem foi obtida por FEG-SEM e, ao contrario do sistema anterior, não foi

Figura 27: As imagens são referentes à amostra pH 7,5, obtida por uso de cloreto de índio como precursor. Os itens a), b), c) e d) apresentam respectivamente as imagens obtidas por: FEG-SEM, MET, HRTEM e difração de elétrons em área selecionada (SAD). A reta a e b, no item c), referem-se ao comprimento de dez planos pertencentes à direção cristalográfica (222). A distância entre esses planos é de 2,9 Å.



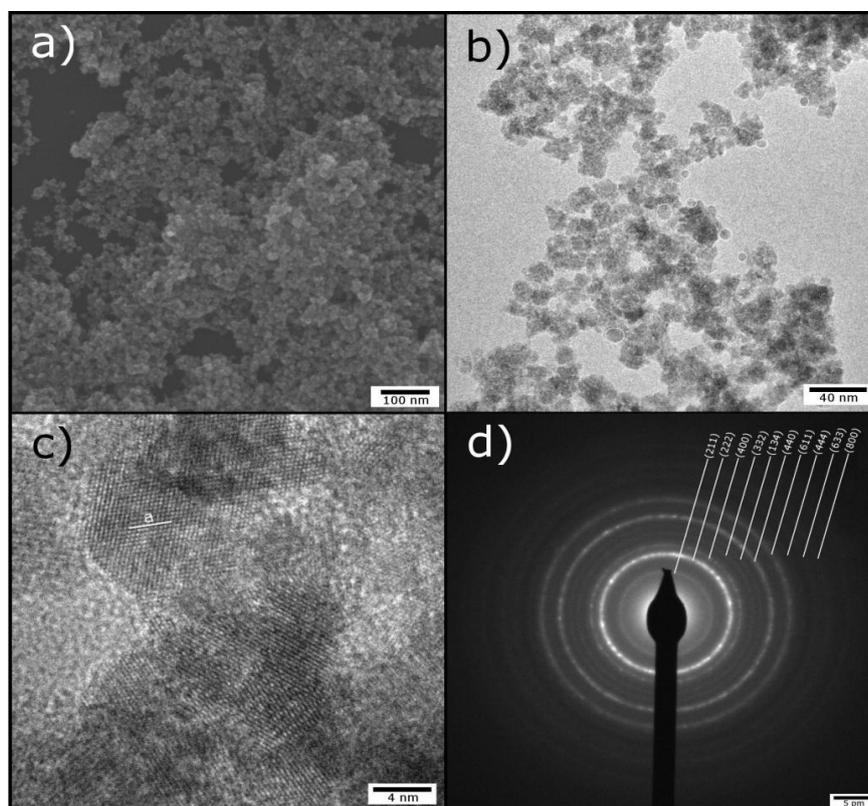
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

possível estimar o tamanho das partículas, já que, a diferença de contraste entre as partículas não era nítida para que pudéssemos dimensioná-las e, assim, obter um grupo representativo; o estado de agregação desse material é muito elevado. A imagem do item b) foi obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e nela percebemos, por diferença de contraste, que as partículas possuem formas esféricas e menores 10 nm. Relembramos que essa análise não nos permitiu estimar o tamanho médio das partículas que constituem esse material. Todavia, acreditamos que a distribuição dos diâmetros seja similar àqueles encontrados na amostra pH 6,5. No item c), temos a imagem de transmissão de alta resolução (HRTEM), na qual podemos observar as retas a e b que correspondem ao comprimento de dez colunas atômicas. Realizando o mesmo procedimento da amostra anterior, concluímos que essas colunas pertencem ao conjunto (222) e a distância entre elas é de 2,9 Å. O item d), dessa mesma figura, apresenta o padrão difração de elétrons obtido por SAD. Os números entre parênteses na figura são os Índices de Miller e referem-se aos planos que foram indexados pela fase de In_2O_3 .

A Figura 28 contém imagens de microscopia eletrônica da amostra pH 9,5, que também foi obtida utilizando cloreto de índio como precursor. No item a), temos a imagem de FEG-SEM e, pela análise morfológica, vemos que o material que é composto de pequenas partículas agregadas; essas possuem formas esféricas e seus diâmetros são, aparentemente, menores que 20 nm. A imagem b), obtida por TEM, registra os contornos das partículas. Utilizando essas imagens, conseguimos medir uma amostra de 223 partículas que foram subdivididas em grupos como ilustra a Figura 29 a). No item c), temos a imagem de HRTEM, nessa imagem observamos a reta a que é o comprimento correspondente a dez colunas atômicas. Essas colunas pertencem ao conjunto de planos com Índice de Miller (222), possuem distâncias interplanares de 2,9 Å e foram indexadas pela fase de In_2O_3 .

Apresentamos na Figura 29 o histograma da amostra pH 9,5. As 223 partículas foram subdivididas em colunas com largura 2 nm. No item a), dessa imagem, está ilustrado o gráfico de frequência relativa por diâmetro de partículas, que representa a fração percentual das partículas com determinado diâmetro. Nesse histograma, observamos que 31,4 % das partículas possui diâmetros entre 6 e 8 nm. O item b) apresenta o gráfico de densidade de

Figura 28: As imagens são referentes à amostra pH 9,5, obtida por uso de cloreto de índio como precursor. Os itens a), b), c) e d) apresentam respectivamente as imagens obtidas por: FEG-SEM, MET, HRTEM e difração de elétrons em área selecionada (SAD). A reta a, no item c, refere-se ao comprimento de dez planos pertencentes à direção cristalográfica (222). A distância entre esses planos é de 2,9 Å.

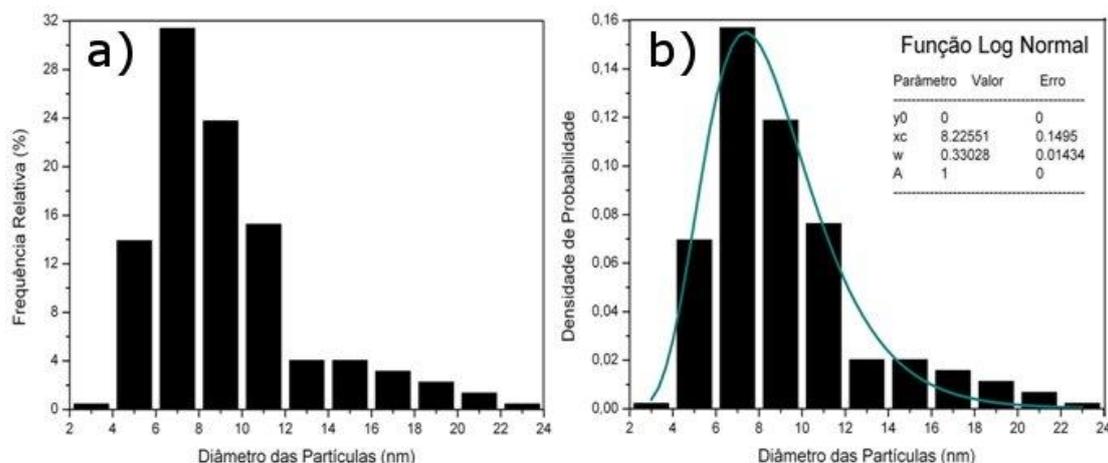


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

probabilidade que é a probabilidade de um dado evento ocorrer em uma determinada área. Assim como nos dados gráficos anteriores, associamos uma função contínua a essa distribuição; a área sob a curva é igual a um. Integrando a função - lognormal - de 4 até 13 nm encontramos obtivemos 0,9 como resultado. Isso significa que 90 % das partículas possuem diâmetro nesse intervalo. O valor diâmetro médio das partículas, que é o valor médio da distribuição, é igual a 8,2 nm e o desvio médio padrão é igual a 0,33.

Comparando as amostras, percebemos que a amostra pH 6,5 possui partículas mais homogêneas. Além disso, essas partículas são muito menores que as partículas que constituem as outras amostras.

Figura 29: Histograma da distribuição dos diâmetros das partículas da amostra de pH 9,5. a) Fração centesimal de partículas por diâmetro de partícula; b) Densidade de probabilidade por diâmetro de partícula.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

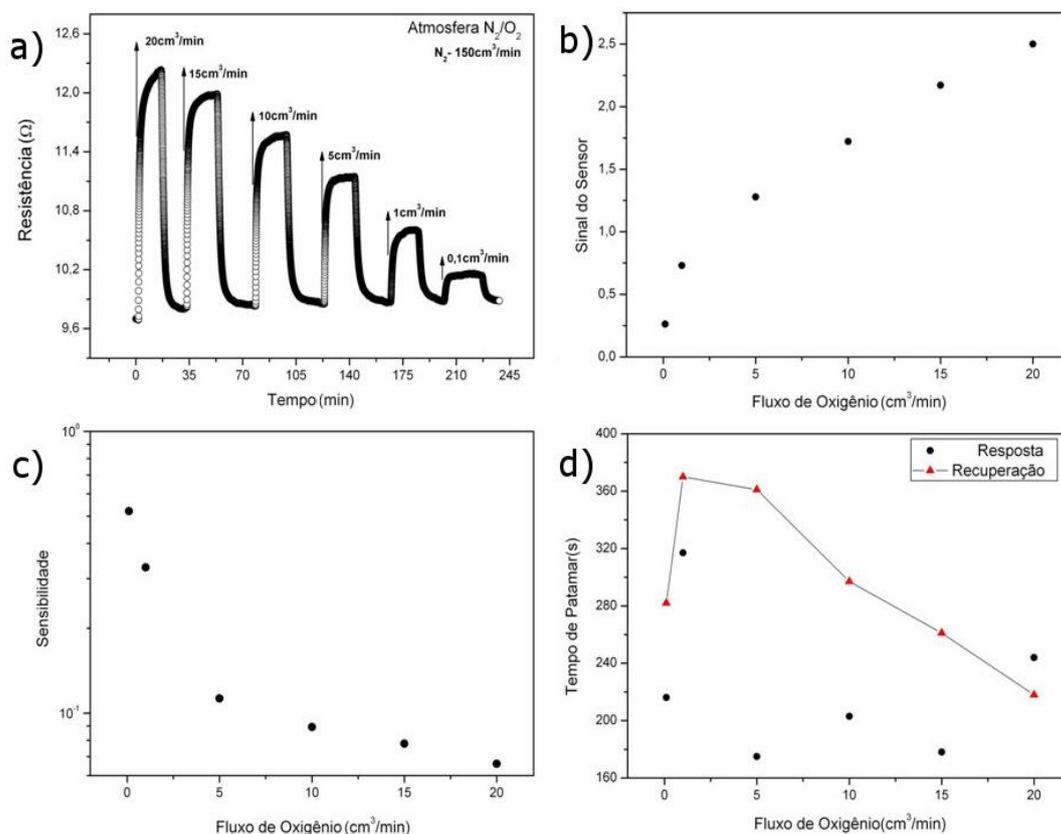
5. 2 CARACTERIZAÇÃO DE SENSOR DE GÁS OXIGÊNIO

Abaixo, apresentaremos os gráficos relativos às análises de sensor de gás oxigênio.

Antes da caracterização como sensor de gás, submetemos todas as amostras a tratamento térmico de 400°C, por 60 minutos e sob fluxo constante de oxigênio de 40cm³/min. Esse procedimento foi realizado, pois ao submetemos a amostra pH 6,5 a esse teste, percebemos diferença de comportamento elétrico entre a amostra calcinada e a não calcinada. Tal comportamento pode ser atribuído à existência de carbono sobre a superfície do material. Esses dados são apresentados nas Figuras 31 e 32 e serão discutidos mais adiante.

A Figura 30 contém os dados referente ao comportamento elétrico da amostra pH (6-7) sob temperatura de 300°C e fluxo constante de 150 cm³/min de gás nitrogênio. Nesse mesmo ambiente, introduzimos um gás oxidante (oxigênio) com fluxo que oscila entre 0,1 e 20 cm³/min. No item a), observamos oscilações na resistência ao longo do tempo de exposição do material a um fluxo de gás oxigênio; quando a atmosfera é composta apenas do gás inerte - nitrogênio -, a resistência média da amostra é mínima - R₀. Na presença do gás reativo, a resistência aumenta e tende a estabilizar; o valor médio da região de “estabilidade” é definido como resistência máxima - R_{máx}. O ponto no qual a resistência estabiliza na presença ou ausência de gás oxidante é chamado de

Figura 30: Amostra pH (6-7) submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e recuperação.



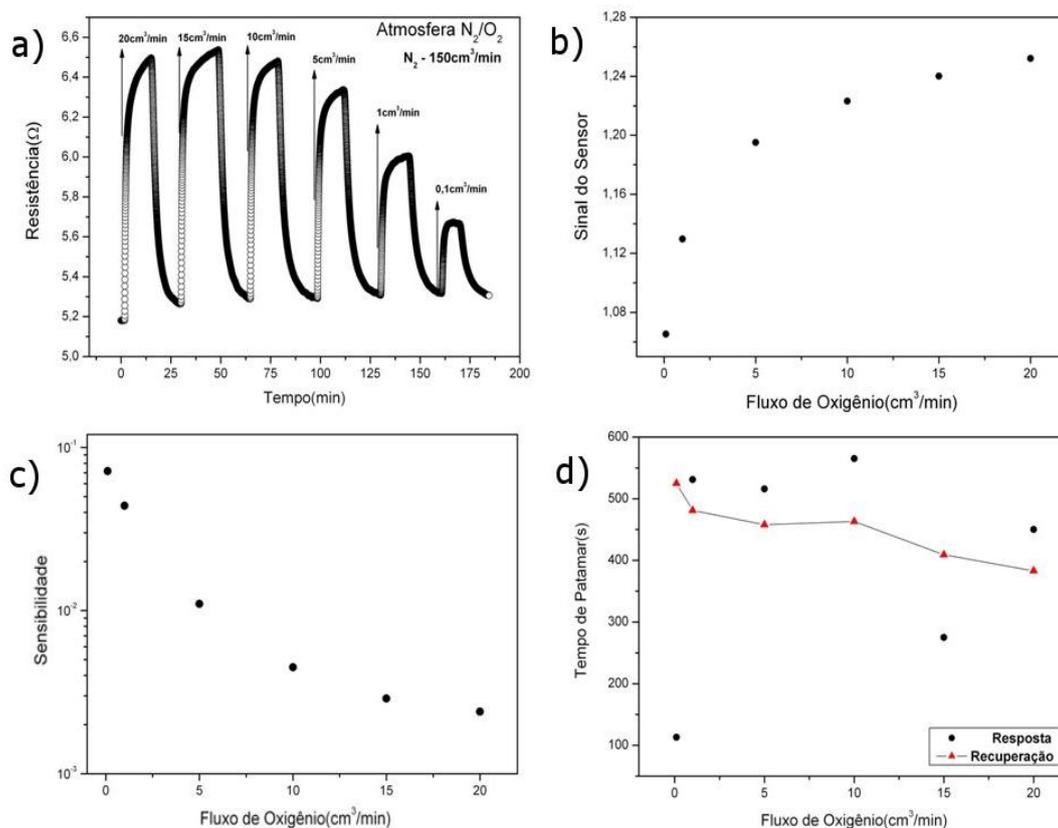
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

patamar. O patamar corresponde ao equilíbrio entre a adsorção e dessorção ou a dessorção completa do gás oxidante ou redutor. Ao desligar o fluxo de gás oxigênio, diminuimos sua concentração no ambiente o que resulta na diminuição do número de moléculas desse gás adsorvida no material - dessorção -, conseqüentemente a mobilidade eletrônica dos portadores aumenta e a resistência diminui atingindo um novo equilíbrio. O material que estamos analisando é do tipo n, pois, o número de portadores diminui na presença de um gás oxidante. Observando o gráfico, percebemos que para cada ciclo temos diferentes R_0 (deslocamentos ou drifts), eles vão aumentando de acordo com a diminuição do fluxo de gás o que nos leva a inferir que a dessorção é facilitada pelo fluxo de gás. Para que todos os R_0 se coincidam é necessário um tempo infinito, já que, a variação da resistência ao longo do tempo é muito pequena. No item b), há dados referente ao sinal sensor que é a

razão entre $R_{\text{máx}}$ e R_0 de cada ciclo. O sinal é maior para maiores fluxos do gás oxigênio, entretanto, a diferença de intensidade entre os sinais subsequentes não são expressivas, assim, não podemos caracterizar essa amostra como um bom sensor, todavia, com auxílio de amplificadores de corrente é possível aumentar esse sinal. O item c) apresenta a sensibilidade do sensor que é caracterizada como a derivada da resistência em função do fluxo. Dessa forma, a sensibilidade nos mostra que a variação da resistência por fluxo é maior para fluxos menores e diminui com o aumento do fluxo. A sensibilidade para o fluxo de $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$ é próxima de um e para o fluxo $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ é uma ordem de grandeza menor que a unidade, a razão entre as Sensibilidades de fluxos subsequentes tende a um. Assim, concluímos que é possível distinguir concentrações de gás oxigênio num determinado ambiente até um valor limite acima do qual não é possível diferenciar a concentração do gás. O item d) apresenta o tempo de patamar que também é chamado de tempo de resposta – equilíbrio entre adsorção e dessorção - ou tempo de recuperação – dessorção total do gás. O tempo de resposta tende a diminuir em função do fluxo, entretanto esse comportamento não é observado para o fluxo de $0,1$ e $20 \text{ cm}^3/\text{min}$. O tempo de recuperação em geral é maior que o tempo de resposta e também tende a diminuir em função do fluxo.

A Figura 31 ilustra os dados referentes à amostra pH 6,5 não calcinada. O item a) apresenta a resistência elétrica em função do tempo de exposição do material ao gás oxidante. A resistência para o fluxo de 20, 15 e $10 \text{ cm}^3/\text{min}$ é muito semelhante ou menor que a da amostra anterior. No item b), o sinal não varia significativamente em função do fluxo, contudo a sensibilidade, apresentada no item c), para o fluxo de $0,1 \text{ cm}^3/\text{min}$ a sensibilidade é uma ordem de grandeza menor que um e para o fluxo de $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ a sensibilidade é duas ordens de grandeza menor que a unidade. A razão entre as sensibilidades de fluxos subsequentes também tende a unidade. No item d), apresentamos o tempo de patamar dessa amostra. O tempo de resposta, que tende a diminuir com o aumento do fluxo, não apresenta regularidade, assim como na amostra anterior. O tempo de recuperação que costuma ser menor que o de resposta, nessa amostra, se comportou ao contrário do que o esperado, embora, ele tenha diminuído com o aumento do fluxo como o esperado.

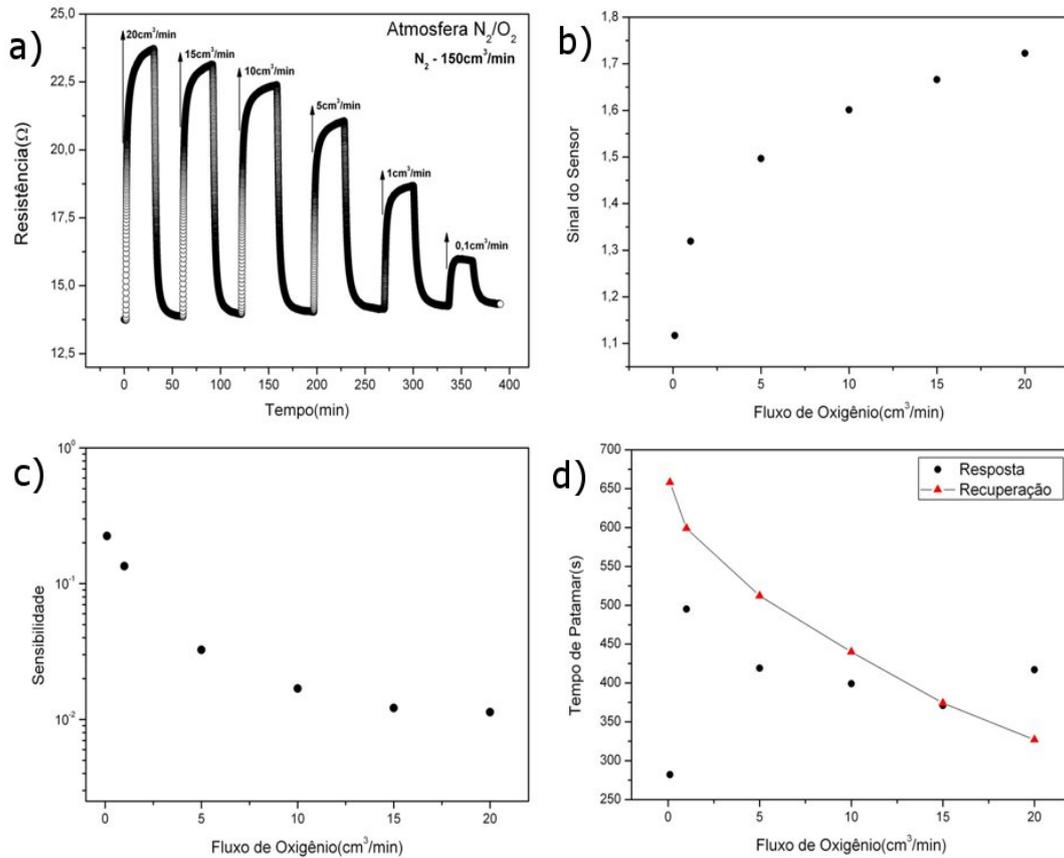
Figura 31: Amostra pH 6,5 não calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e recuperação.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 32 apresenta a amostra pH 6,5 calcinada. No item a), notamos que a resistência da amostra varia regularmente em função do fluxo de gás oxigênio, ao contrário dessa mesma amostra não calcinada, na qual observamos que para os fluxos de 20, 15 e 10 cm³/min a resistência foi muito semelhante. Outro fator a ser observado é que a resistência dessa amostra é maior que da anterior corroborando a asserção de que o carbono presente na amostra não calcinada pode ter influência no comportamento sensor da amostra. No item b), observamos que o sinal aumenta com o fluxo de oxigênio, comportamento esperado. Comparando o sinal dessa amostra com o da amostra anterior, percebemos que esta é um pouco maior. No item c), observamos que a sensibilidade para o fluxo de 0,1 cm³/min é próximo da unidade, ou seja, dez vezes maior do que a registrada na amostra não calcinada. E para o fluxo de 20 cm³/min, a sensibilidade é uma ordem de grandeza menor do que a unidade. A sensibilidade dessa amostra é dez vezes maior que da amostra anterior o que confirma a hipótese de que o carbono

Figura 32: Amostra pH 6,5 calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e de recuperação.



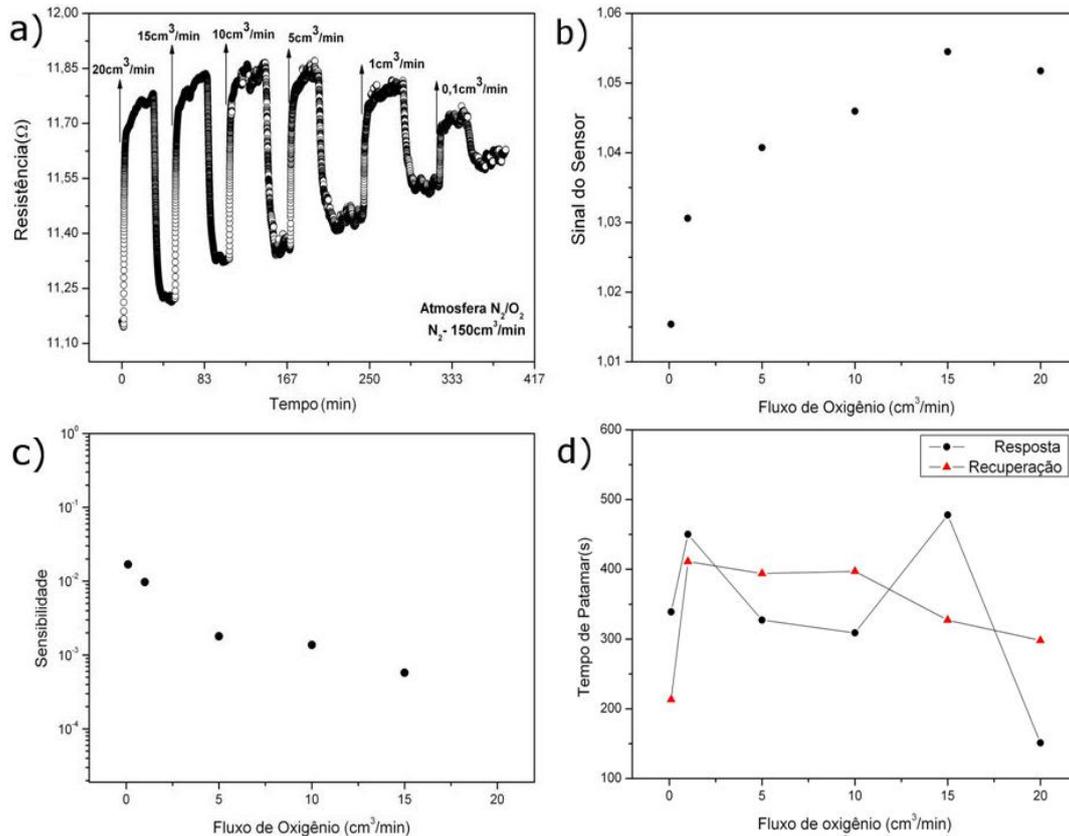
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

sobre o material influenciou na análise do sensor. No item d), observamos que o tempo de resposta diminui com o fluxo exceto para os pontos 0,1 e 20 cm^3/min , havendo uma maior regularidade se comparado ao da amostra anterior. O tempo de recuperação diminui com o aumento do fluxo de oxigênio e para maior fluxo é menor que o tempo da amostra anterior. De maneira geral, a amostra pH 6,5 calcinada apresenta dados mais confiáveis que os da amostra anterior.

A Figura 33 apresenta a amostra pH 7,5 calcinada. Observando o item a), podemos ver muitos ruídos na resistência em função do aumento do fluxo de oxigênio. O R_0 de cada ciclo aumenta nitidamente. Nas amostras anteriores, percebemos que essas resistências mínimas não possuem o mesmo valor, entretanto, a diferença entre elas é muito pequena. A resistência dos fluxos de

15, 10 e 5 cm^3/min são maiores que a do fluxo de 20 cm^3/min , comportamento contrário ao apresentado por um Sensor. No entanto, se observarmos a diferença entre as resistências, poderíamos concluir que comportamento

Figura 33: Amostra pH 7,5 calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e de recuperação.

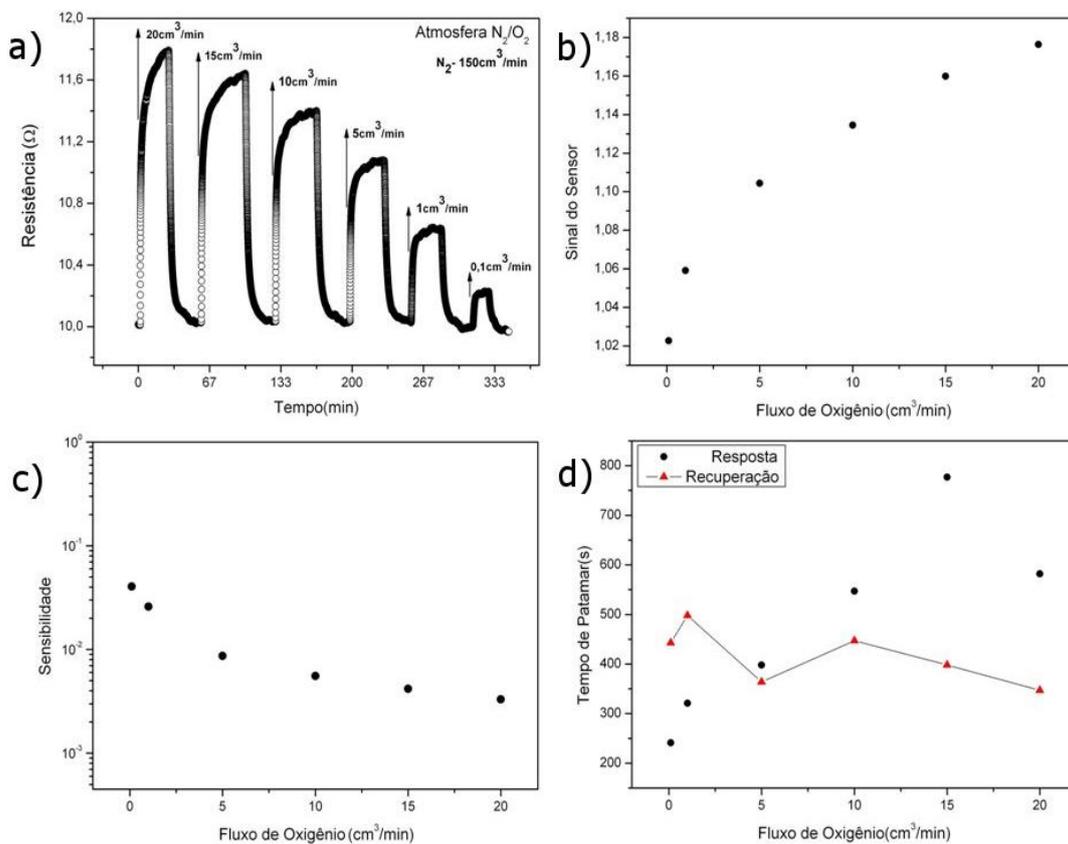


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

sensor desse material não é tão bom quanto os anteriores. No item b), observamos que o sinal para cada fluxo de oxigênio é quase o mesmo divergindo na segunda casa decimal. O item c) confirma essa similaridade de tal forma que a sensibilidade para o fluxo de 15 cm^3/min é três ordens de grandeza menor que a unidade. Podemos considerar, portanto, que esta amostra não é sensível ao gás oxigênio. Como a sensibilidade está expressa em escala logarítmica e a derivada em 20 cm^3/min é negativa, amostra possui uma sensibilidade muito baixa se comparada com as outras, no entanto, para aplicação em filmes condutores esses dados são interessantes, pois a condutividade praticamente não varia em ambientes oxidantes.

Na Figura 34, temos as amostras calcinadas de pH 9,5. No item a), podemos observar que com a diminuição do fluxo de oxigênio a resistência diminui regularmente conforme o esperado. No item b), observamos que o sinal aumenta com o fluxo de oxigênio, entretanto o aumento no sinal entre os fluxos consecutivos são muito próximos. No item c), observamos que a sensibilidade para o fluxo de 0,1 cm³/min é uma ordem de grandeza menor que da unidade. E a sensibilidade para o fluxo de 20 cm³/min, é duas ordens de grandeza menor do que a unidade. No item d), observamos que o tempo de resposta aumenta com o fluxo, ao contrário do comportamento esperado. O tempo de recuperação diminui com o aumento do fluxo de oxigênio. De modo geral, o tempo de recuperação é menor que o tempo de resposta.

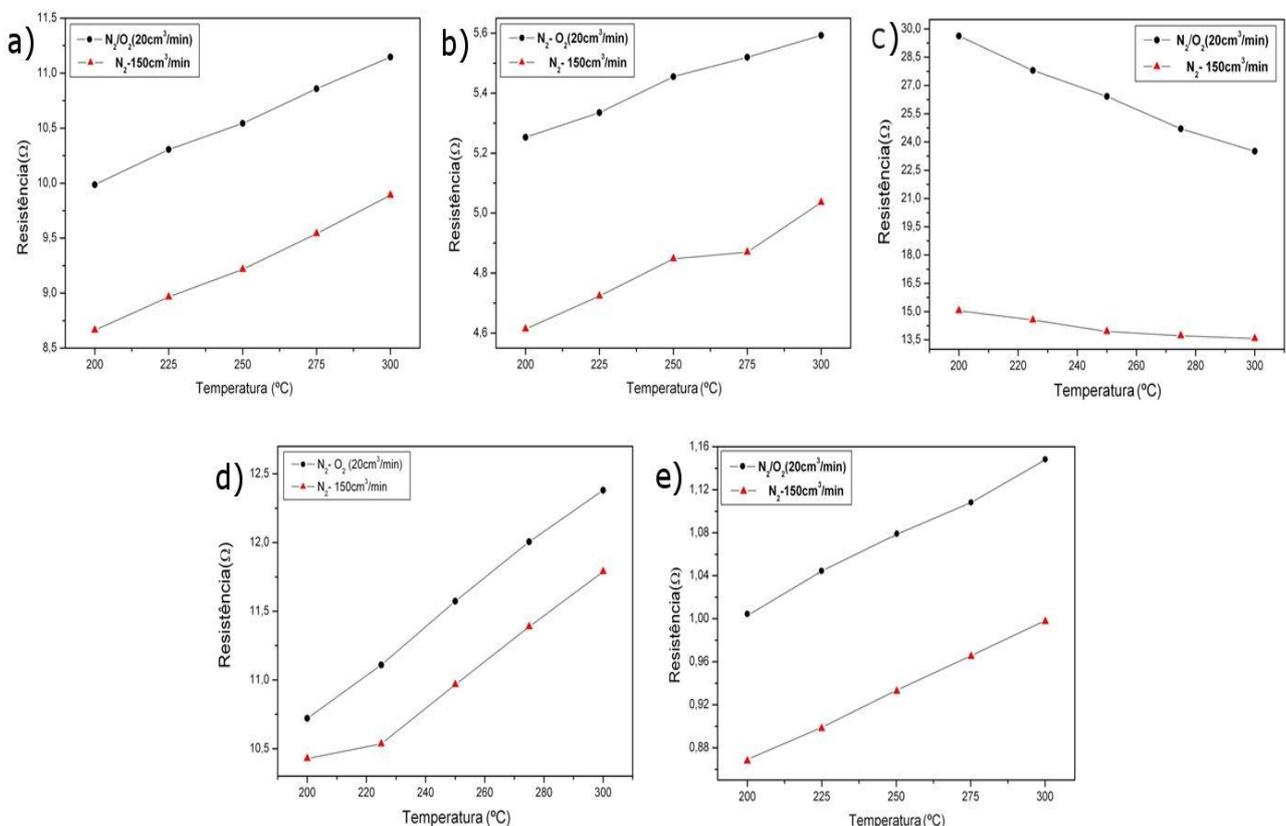
Figura 34: Amostra pH 9,5 calcinada submetida ao teste de sensor de gás oxigênio. a) Resistência do material por tempo de exposição deste ao fluxo de gás oxigênio; b) Sinal do sensor; c) Sensibilidade; d) Tempo de resposta e recuperação.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 35 apresenta os dados de resistência elétrica por variação de temperatura de todas as amostras descritas anteriormente. O item a) se refere a amostra pH (6-7) calcinada, as curvas com marcações em preto correspondem à resistência da amostra na presença de nitrogênio/oxigênio e a curva com marcações em vermelho se reverem à resistência na ausência de oxigênio. A resistência na presença de oxigênio é maior que em sua ausência; também podemos observar que a resistência, tanto na presença quanto na ausência de oxigênio, aumenta com a temperatura, característica esta dos materiais condutores. No item b), observamos que o comportamento elétrico da amostra pH 6,5 não calcinada é semelhante da amostra do item a). O item c) se refere à amostra pH 6,5 calcinada, sua resistência diminui com o aumento da temperatura, comportamento dos semicondutores. A amostra pH 6,5 calcinada possui uma resistência maior que a não calcinada e a variação da resistência com aumento da temperatura na ausência de oxigênio é muito baixa se comparada com a variação da resistência na presença de oxigênio. O

Figura 35: Resistência em função da temperatura na presença e na ausência de oxigênio. a) amostra de pH (6-7) calcinada; b) amostra pH 6,5 não calcinada; c) amostra pH 6,5 calcinada; d) amostra de pH 7,5 calcinada; e) amostra de pH 9,5 calcinada.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

item d) apresenta a amostra de pH 7,5 calcinada. A resistência na presença de oxigênio difere pouco daquela registrada em sua ausência. O aumento da resistência com a Temperatura também indica comportamento de material condutor. O item e) representa a amostra de pH 9,5 calcinada. Essa amostra possui comportamento semelhante ao da anterior e chama atenção quanto a resistência em função da temperatura, pois em todas as temperaturas a resistência dessa amostra foi menor do que todas as demais.

A Tabela 2 mostra os tempos de resposta e recuperação obtidos a fluxo constante e igual a 20 cm³/min, e temperatura que varia de 200°C a 300°C. Na Tabela 3, encontramos também os tempos de resposta e recuperação a temperatura constante - 300 °C -, e variando o fluxo de oxigênio entre 20 e 0,1 cm³/min. Analisando a Tabela 2, notamos que o aumento da temperatura é determinante para a diminuição do tempo de resposta ou de recuperação. Todavia, o sistema não apresentou a mesma linearidade quando variamos o fluxo de gás, assim, não podemos afirmar que o aumento do fluxo é determinante para a diminuição na resposta ou recuperação do sensor.

Tabela 2: Tempos de resposta e recuperação obtidos em fluxo constante de gás oxigênio e temperatura variável.

Fluxo constante de 20 cm³/min								
Temperatura (°C)	pH (6-7)		pH - 6,5		pH - 7,5		pH - 9,5	
	T_{res} (s)	T_{rec} (s)						
200	2814	5482	2714	6345	1994	3668	3255	8907
225	1858	2756	1486	3212	971	3070	2047	4995
250	989	1273	1240	1358	677	1837	1971	2214
275	423	653	645	583	452	813	1030	1095
300	324	319	399	266	298	461	2116	514

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Tabela 3: Tempos de resposta e recuperação obtidos à temperatura constante e variação do fluxo de gás oxigênio.

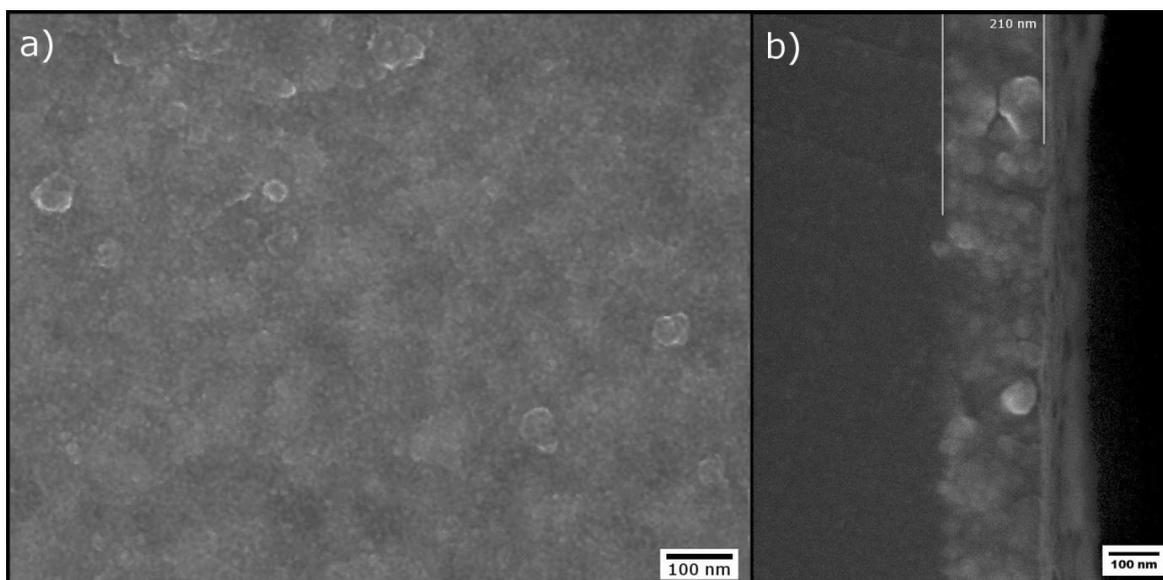
Temperatura Constante de 300°C								
Fluxo (cm ³ /min)	pH (6-7)		pH - 6,5		pH - 7,5		pH - 9,5	
	T _{res} (s)	T _{rec} (s)						
20	244	218	417	327	151	298	582	347
15	178	261	371	374	478	327	777	398
10	203	297	399	440	309	397	547	447
5	175	361	419	512	327	394	398	364
1	317	370	495	599	450	411	321	498
0,1	216	282	282	658	339	213	241	443

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5. 3 MICROGRAFIA SUPERFICIAL E TRANSVERSAL DOS FILMES

A Figura 36 apresenta os resultados morfológicos do Filme 1 - amostra pH 6,5 – depositado sobre substrato de quartzo amorfo, o item a) ilustra a superfície desse filme, na qual podemos perceber certos pontos de aglutinação de partículas. O filme apresenta uma distribuição de partículas que podemos considerar como sendo homogênea, embora existam partículas maiores compostas por pequenas partículas que estão agregadas; mesmo esses agregados possuem tamanhos menores que 100 nm. Quanto menor as

Figura 36: Essa imagem é referente ao Filme 1 - amostra pH 6,5 não calcinada - depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



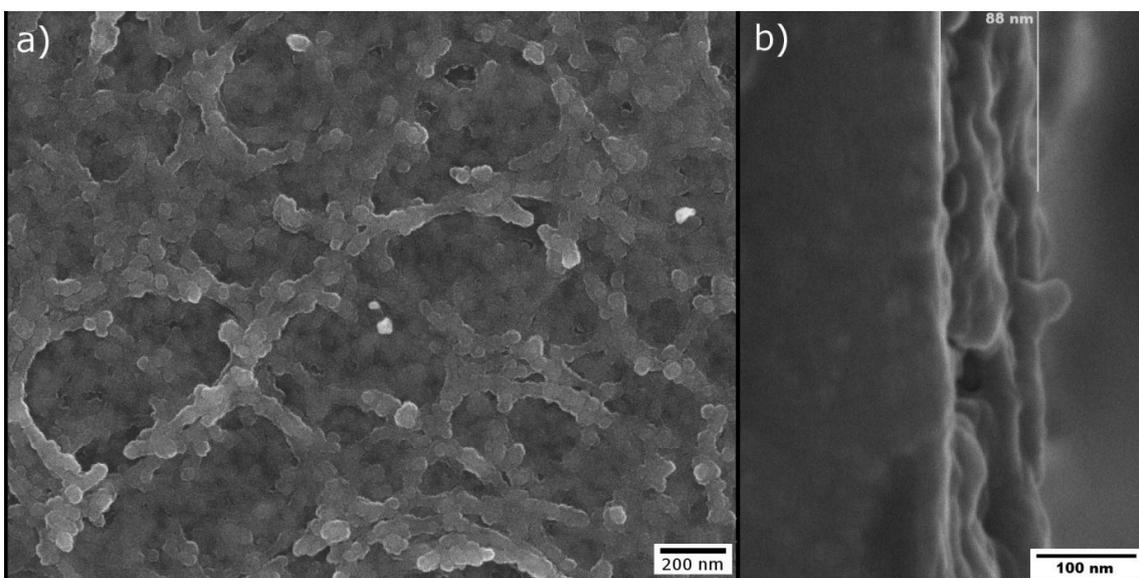
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

partículas, melhor os resultados de transmitância do filme, todavia, a mobilidade eletrônica da amostra diminui com a redução do tamanho dessas. No item b), observamos a seção transversal do Filme 1, na qual confirmamos a homogeneidade desse filme. Por meio da imagem de seção transversal do filme não conseguimos determinar a quantidade de camadas depositadas, a espessura desse filme é de aproximadamente 210 nm.

O Filme 2, pH 7,5, depositado sobre substrato de quartzo amorfo obtido é ilustrado pela Figura 37. No item a) dessa imagem, observamos descontinuidades com formas circulares ao longo da superfície deste filme. Os contornos desses círculos são formados por agregados que possuem formas esféricas, esses agregados têm cerca de 70 nm de diâmetro e são formados por partículas que julgamos possuir cerca de 10 nm de diâmetro. A irregularidade na superfície se deve ao processo de evaporação da água presente no polímero. O item b) dessa mesma figura ressalta a irregularidade superficial e transversal do Filme 2; esse filme possui cerca de 90 nm de espessura, o que nos leva a concluir que a dispersão da amostra pH 6,5 no polímero é maior que da amostra pH 7,5, já que, para a mesma quantidade de deposições o Filme 1 apresentou o dobro da espessura do Filme 2.

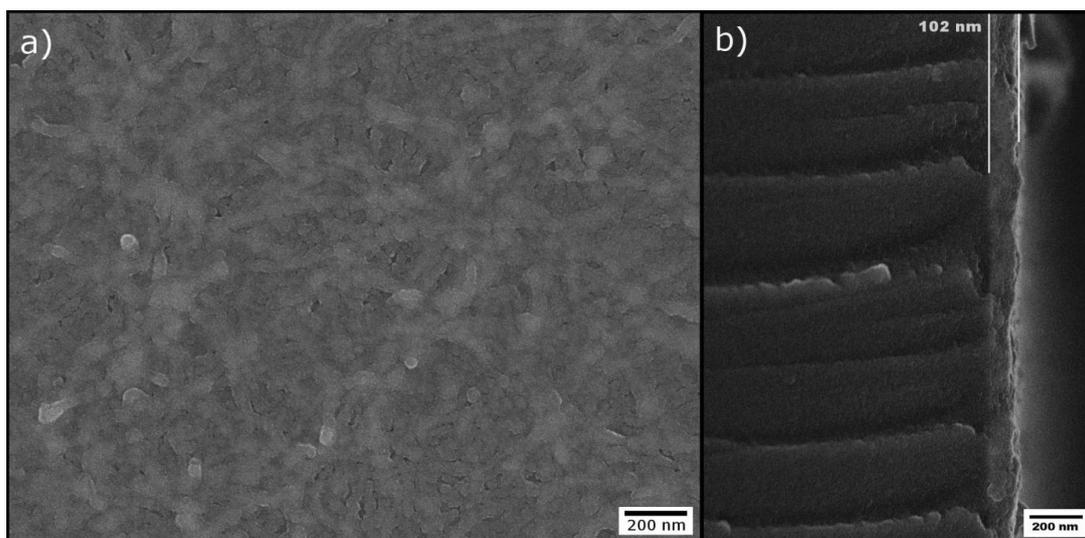
A Figura 38 abaixo é resultado da análise do Filme 3 - amostra pH 9,5 - depositado sobre substrato de quartzo amorfo. O item a) dessa figura ilustra a

Figura 37: Essa imagem é referente ao Filme 2 - amostra pH 7,5 - depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



superfície desse filme. Se comparado ao filme anterior, a superfície deste possui maior homogeneidade e os grãos resultantes da agregação das partículas são menores que os anteriores. Nesse filme, também é observado descontinuidades circulares, entretanto, existem em menor grau e são muito menores. Isso indica que a evaporação da água presente no polímero ocorre de maneira mais lenta que no Filme 2. A seção transversal desse filme apresentada no item b) da Figura abaixo também nos permite ter uma ideia da homogeneidade superficial do mesmo. Assim como nos filmes anteriores, não é possível distinguir a sobreposição das camadas depositadas em momentos distintos. A seção transversal desse filme é tão homogênea quanto a do Filme 1, suas partículas estão mais dispersas, os agregados que existem possuem diâmetro em torno de 45 nm. A espessura desse filme é de 102 nm.

Figura 38: Imagem referente ao Filme 3 a amostra pH 9,5 depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.

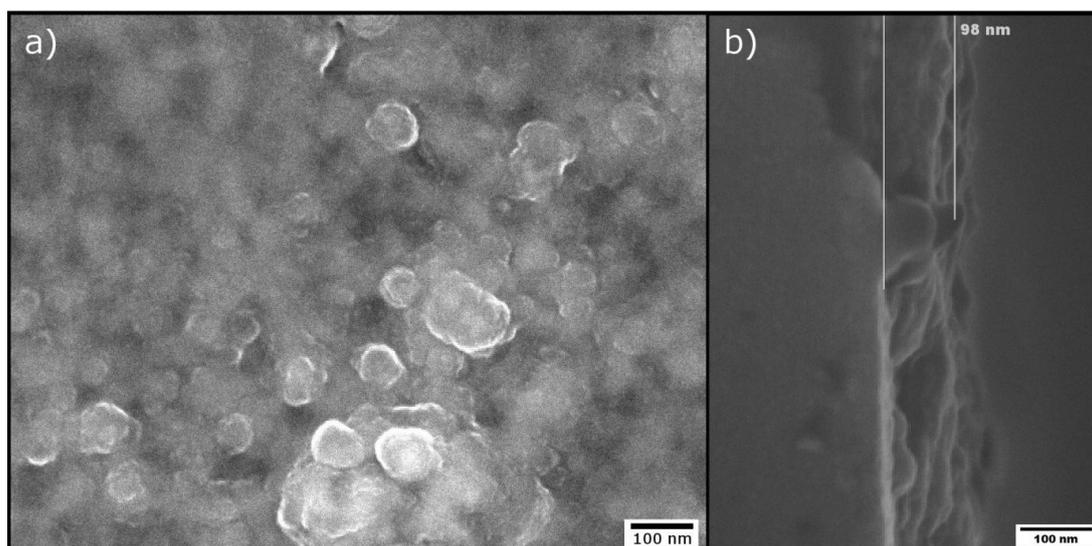


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 39 ilustra a morfologia do Filme 4 - pH (6-7) – depositado sobre substrato de quartzo amorfo. No item a) no qual temos a imagem superficial, notamos a existência de grandes agregados de partículas e também percebemos que tanto esses agregados quanto a superfície é bem heterogênea, destoando bastante em relação aos filmes anteriores. O item b) refere-se a seção transversal desse filme, nessa imagem fica evidente que

existem espaços sobre o substrato que não foram ocupados pelo material depositado; consideramos que a espessura desse filme é de 98 nm.

Figura 39: Imagem referente ao Filme 4 a amostra pH (6-7) depositado sobre de substrato de quartzo amorfo. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.

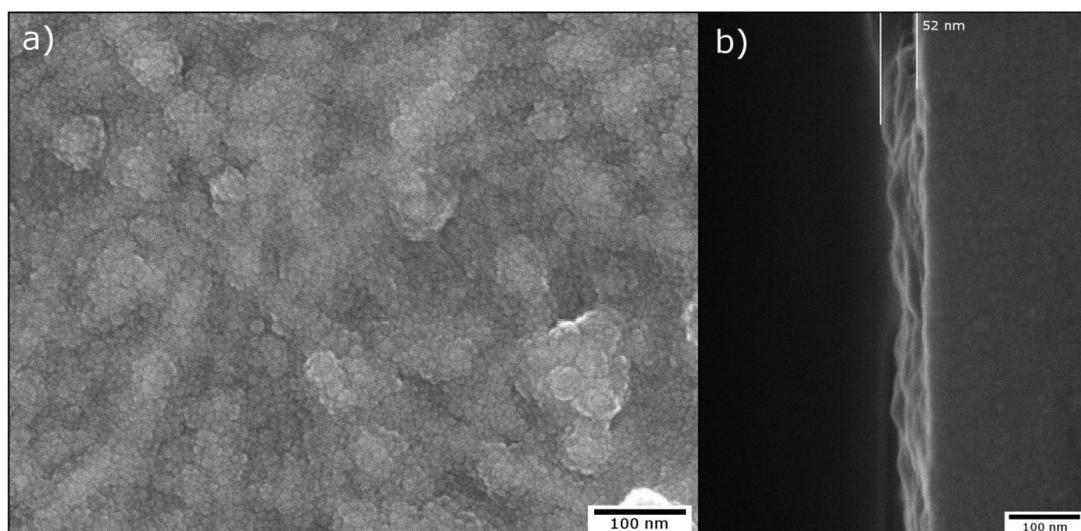


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

É importante lembrar que essa amostra foi aquela que apresentou menor solubilidade.

Os Filmes 5, 6 e 7, que estão ilustrados abaixo, foram depositados sobre substrato de vidro. Esses filmes são formados pelos mesmos materiais que formaram os filmes já discutidos, com exceção da amostra pH 6,5.

Figura 40: Imagem referente ao Filme 5 a amostra pH 7,5 depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.

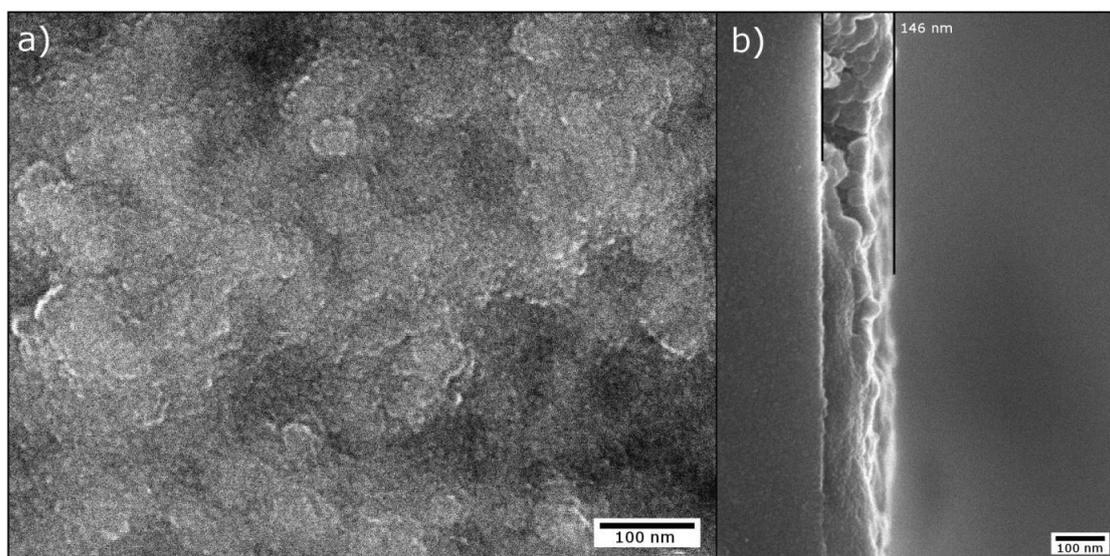


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A Figura 40 apresenta os resultados da análise morfológica do Filme 5 - amostra pH 7,5. No item a), notamos a existência de pequenos agregados com tamanhos regulares, esses agregados se unem de maneira orientada sobre superfície do filme. Esse arranjo também é observado no Filme 3, assim, não podemos inferir que o substrato influencie nessa distribuição. Na imagem b), percebemos que a superfície do filme apresenta irregularidades, efeito da má distribuição das partículas que também tem influência sobre a seção transversal do filme que possui 52 nm . Esse fato já era esperado, pois a dispersão que originou esse filme apresenta uma concentração mais baixa que aquela utilizada para formar o filme de quartzo amorfo.

O Filme 6 é ilustrado pela Figura 41 e refere-se a deposição da amostra pH 9,5. No item a) dessa figura, percebemos a existência de relevos, as partículas formam agregados que por sua vez se aglutinam com outros. Esse fato não ocorre com o substrato de quartzo amorfo. Nesse filme, não é observada a existência de arranjos orientados, comportamento visualizado no Filme 3. A seção transversal do filme pode ser visualizada na imagem b), notamos que essa é mais irregular e mais espessa, medindo 146 nm, que

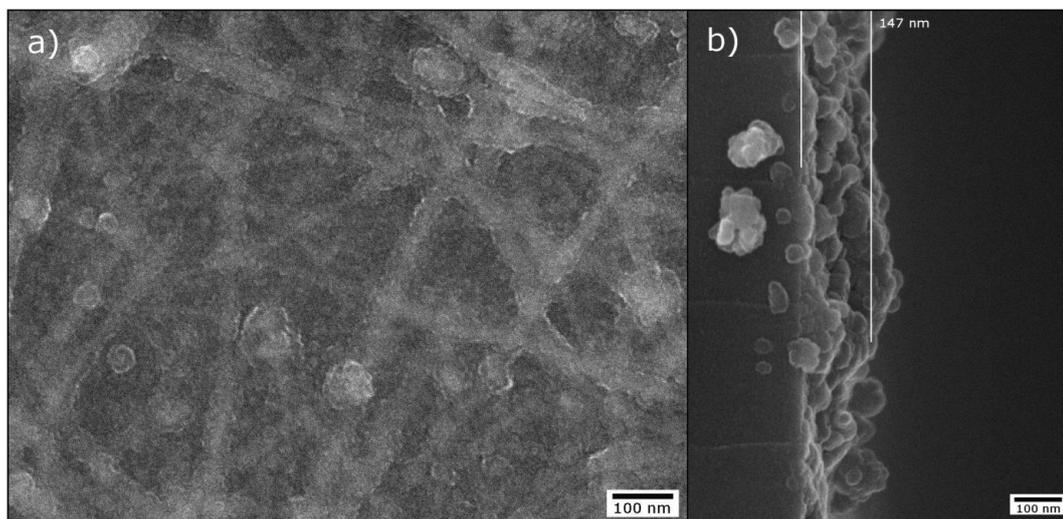
Figura 41: Imagem referente ao Filme 6 a amostra pH 9,5 depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

aquela verificada para esse material depositado sobre substrato de quartzo amorfo.

Figura 42: Imagem referente ao Filme 7 a amostra pH (6-7) depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



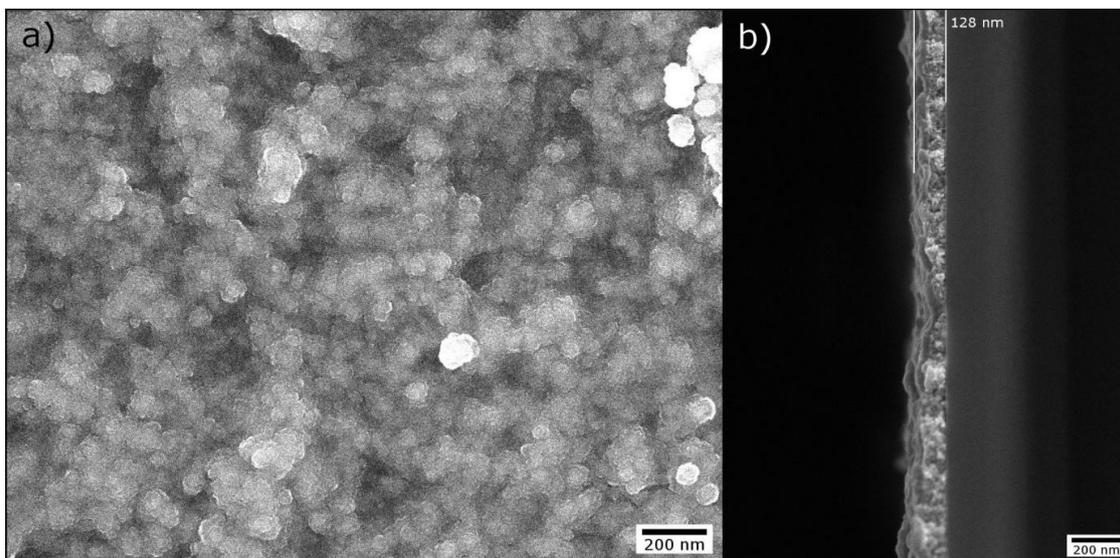
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Na Figura 42, visualizamos a morfologia da amostra pH (6-7) depositado sobre substrato de vidro. Na imagem a), observamos a superfície do Filme 7 e nela notamos que as partículas se arranjam em agregados que se organizam de maneira orientada sobre o filme. Essas são parecidas com as que estão presente no Filme 3, entretanto, são mais acentuadas. A Imagem no item b) nos permite dimensionar os agregados e o relevo superficial. O Filme 7 possui 147 nm é, portanto, mais espesso que o Filme 4, esse evento pode ser atribuído ao nível de agregação das partículas presente nesse filme.

Os Filmes 8,9 e 10 também foram depositados sobre substrato de vidro, entretanto, as partículas de ITO nesses filmes foram dispersadas em uma quantidade maior de polímero que as amostras utilizadas nos filmes anteriores. A imagem abaixo ilustra a superfície e a seção transversal do Filme 8, no item a), percebemos a existência de vários agregados de partículas. Esses agregados se aglutinam, formando outras ainda maiores que resultam numa superfície com aparência porosa. Apesar de essa amostra ter sido dispersada num volume maior de polímero, o filme resultante apresentou espessura maior

que os demais (128 nm), portanto, o filme é mais espesso que o Filme 2 e o Filme 5. Como a quantidade de camadas depositadas foi igual, pensamos que os filmes anteriores são mais compactos que o filme aqui apresentado.

Figura 43: Imagem referente ao Filme 8 a amostra pH 7,5 depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



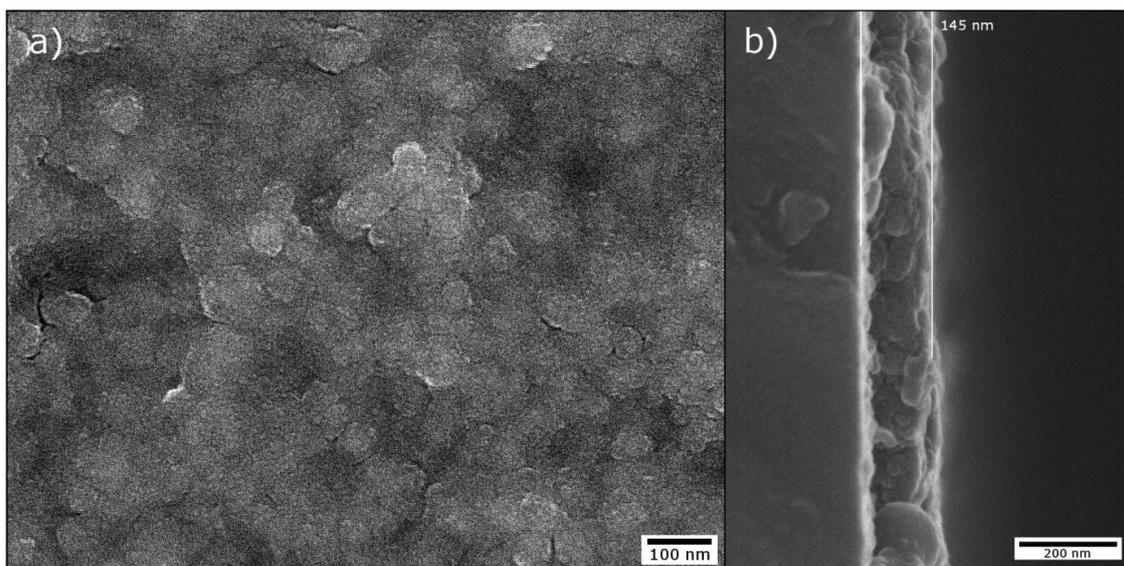
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O Filme 9 apresenta características morfológicas semelhantes às aquelas encontradas no Filme 8; observando a Figura 44, confirmamos essa afirmação. No item a), notamos a presença de agregados que se organizam da mesma maneira que no filme anterior e por diferença de contraste registramos a presença de lacunas que nos transmite a ideia de porosidade. A seção transversal do filme, ilustrada pela imagem b), nos permite ter uma ideia do tamanhos dos agregados e identifica a espessura desse filme que é de 145 nm.

Por fim, mostraremos os detalhes morfológicos do Filme 10 que está registrado na Figura 45. Na Figura 40, é possível observar a existência de pequenas partículas e agregados com distribuição aparentemente homogênea, todavia, notamos na imagem b) grandes agregados que formam um filme com superfície irregular, esse filme também é o mais espesso medindo 300 nm. Por meio de imagens com menor aumento, perceberemos a existência de trincas na superfície desse filme, esse foi o único a apresentá-las. De um modo geral, notamos que a total dispersão do material propiciou o aumento dos agregados

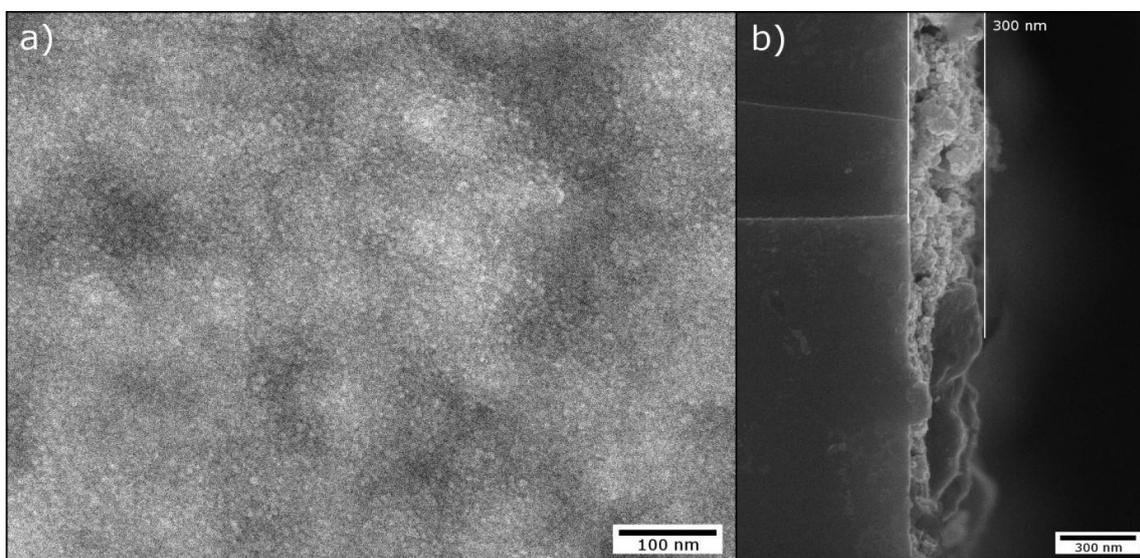
e consequente aumento da espessura dos filmes. Não houve nenhum fator que nos permitisse concluir que os substratos exerçam influência sobre a morfologia dos filmes, no entanto, ressaltamos que as concentrações das soluções que originaram os filmes sobre substrato de quartzo amorfo ou vidro não eram a mesma.

Figura 44: Imagem referente ao Filme 9 a amostra pH 9,5 depositado sobre de substrato de vidro a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 45: Imagem referente ao Filme 10 a amostra pH (6-7) depositado sobre de substrato de vidro. a) Superfície do filme e b) seção transversal do filme; ambas as imagens foram obtidas por FEG-SEM.



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

5.4 ESPECTROSCOPIA DE TRANSMISSÃO DE RADIAÇÃO ULTRAVIOLETA E VISÍVEL

Neste capítulo, apresentaremos os resultados das análises de transmitância e absorbância dos filmes sintetizados neste trabalho. Os filmes foram irradiados por ondas eletromagnéticas que varreram o espectro ultravioleta, visível e uma parte do infravermelho.

Foram realizadas comparações entre as transmitâncias dos filmes depositados sob as mesmas condições e substrato. Considerando que a espessura de todos os filmes fossem iguais a 100 nm, normalizamos o espectro de transmissão de todas as amostras e, dessa forma, pudemos compará-los. Abaixo estão expressas as equações que nos possibilitaram realizar essas normalizações.

$$A = \epsilon cb = \log \frac{1}{T} \quad (2)$$

Consideramos constante o produto da absortividade molar pela concentração molar (ϵc), pois esse número é característico para cada filme e varia como comprimento de onda. Por meio da transmitância percentual e da espessura, variável b , obtivemos o valor do produto para todos os espectros analisado de acordo com a equação (3).

$$\epsilon c = \frac{\log\left(\frac{100}{\%T}\right)}{b} \quad (3)$$

Como temos o produto ϵc e também b , que equivale a 100 nm, dessa maneira, conseguimos novos gráficos de Transmitância passíveis de comparação.

$$\%T = \frac{100}{10^{\epsilon cb}} \quad (4)$$

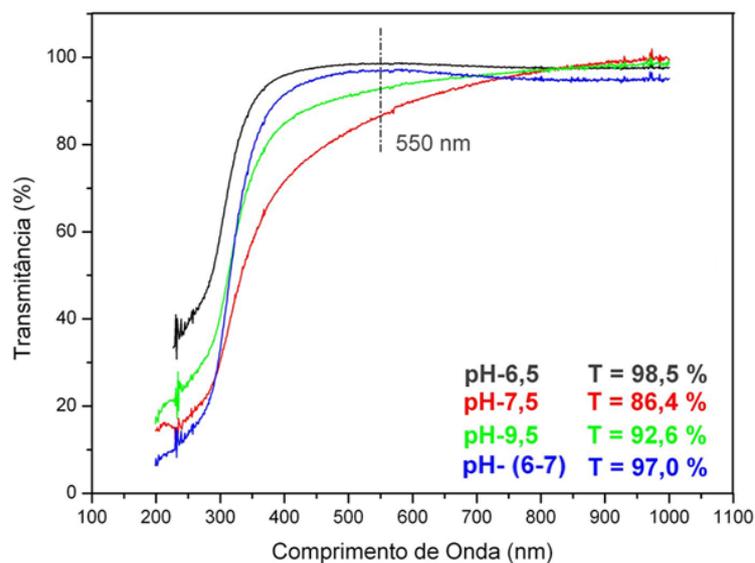
A transmitância dos Filmes 1,2,3 e 4 são apresentadas na Figura 46, esses filmes foram irradiados por ondas eletromagnéticas de 200 até 1000 nm de comprimento. O Filme 1, pH 6,5, apresenta o maior percentual de

transmissão no comprimento de onda 550 nm; esse é o ponto do espectro visível cujos olhos humanos apresentam maior sensibilidade. Além de possuir transmitância igual a 98,5 %, o Filme 1 também apresenta a maior janela óptica, esse fato pode ser verificado na Figura 47 a). O filme é “transparente” às radiações que varrem o intervalo de 349 nm até o comprimento de onda 1000 nm, limite superior do espectro analisado. Ele mantém o grau de transmitância praticamente inalterado ao longo de todo espectro visível. O ponto inicial no qual a absorção é mínima também é conhecido como energia de corte ou “gap” óptico e pode ser calculado com o auxílio da equação (5).

$$E = h.\nu = \frac{h.c}{\lambda} = \frac{1240}{\lambda} \quad (5)$$

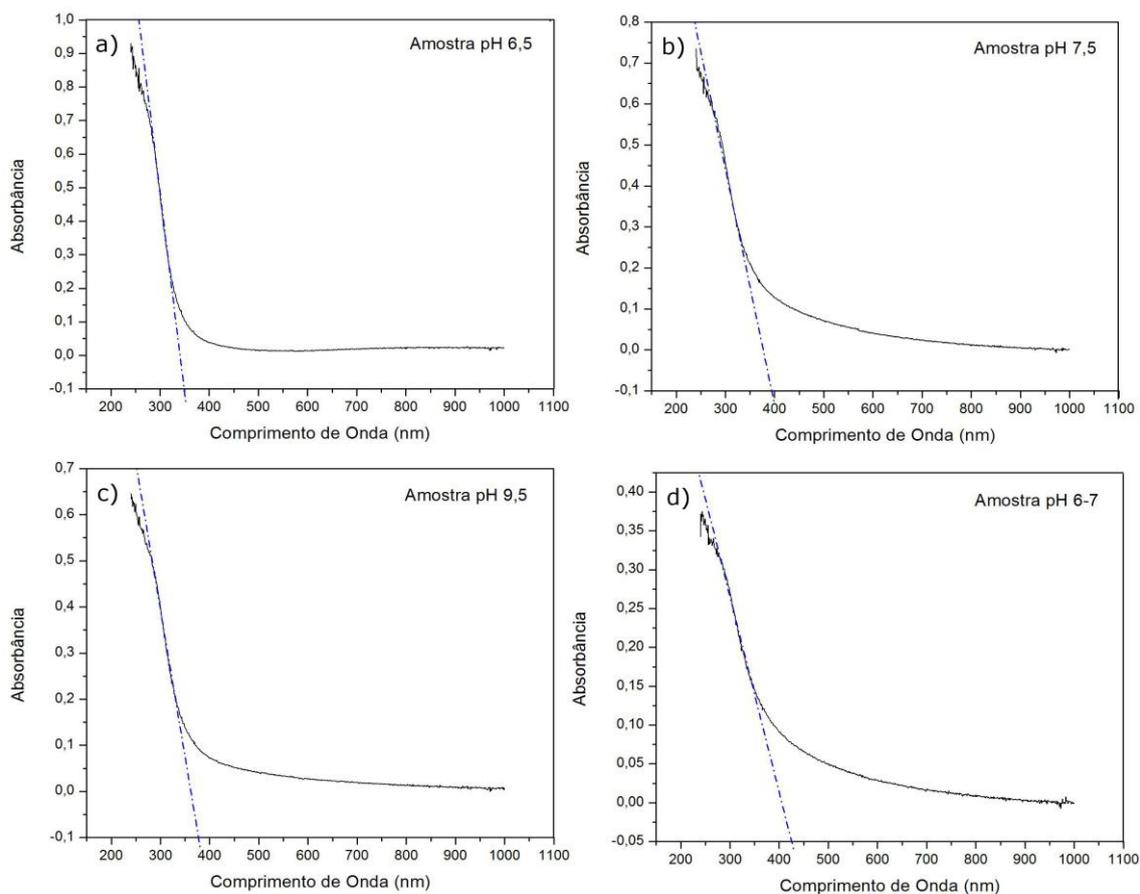
A Grandeza λ equivale ao comprimento de onda e é medida em nm, a energia obtida na equação acima é medida em elétron-volt e para esse filme corresponde a 3,55 eV. Radiações com energias maiores que essas são absorvidas pelo filme, e aquelas com energias menores são transmitidas por ele.

Figura 46: Espectroscopia de transmissão dos filmes depositados sobre substrato de quartzo amorfo. As linhas contínuas e coloridas representam os Filmes: 1 (preta), 2 (vermelha), 3 (verde) e 4 (azul).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Figura 47: Espectro de absorção referente à deposição realizada sobre substrato quartzo amorfo. Gráficos de absorbância dos respectivos filmes: a) Filme 1; b) Filme 2; c) Filme 3 e d) Filme 4.

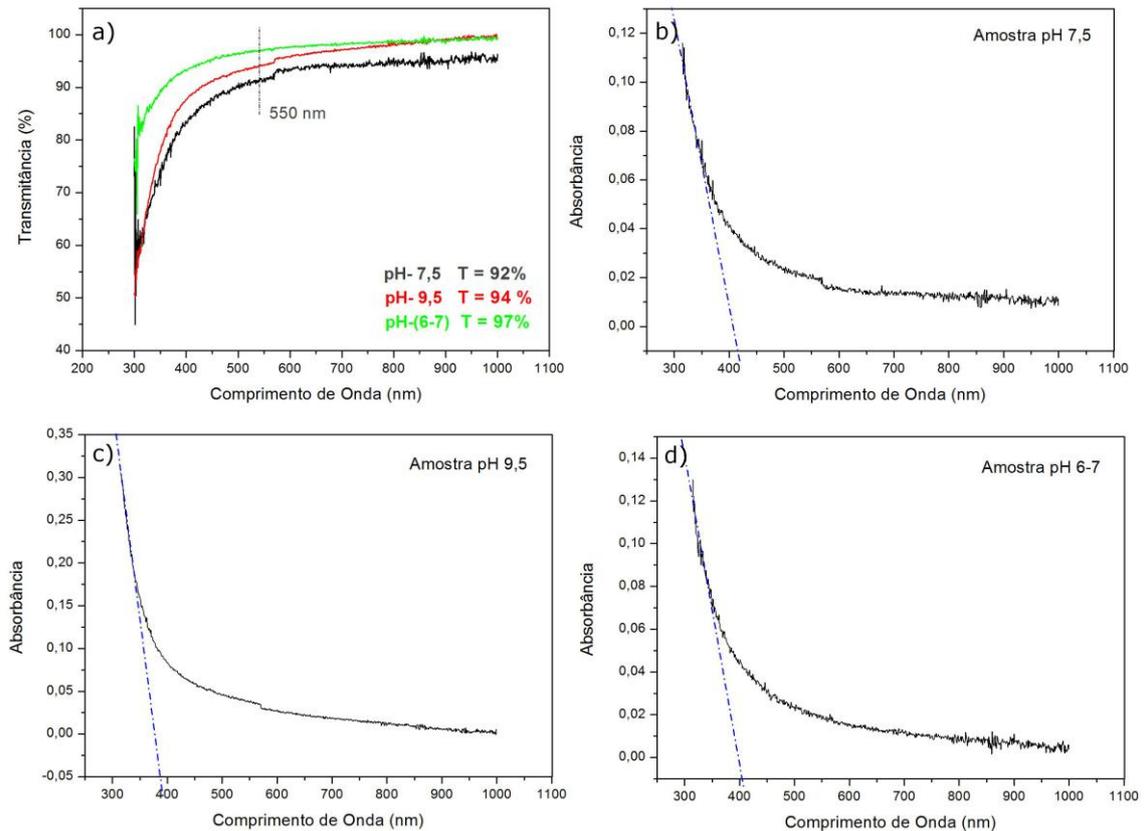


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Analisando o Filme 2, pH 7,5, percebemos que a transmitância desse varia com o aumento do comprimento de onda. Em 400 nm a transmitância dele é de 70% e em 700 nm o valor é de 94%; a transmitância tende a 100% na região do infravermelho. A janela óptica desse filme se estabelece no intervalo de 393 nm, que corresponde a 3,15 eV- “gap” óptico-, até 1000 nm, limite superior estabelecido em nossa análise; esses dados podem ser visualizados na Figura 47 b). O Filme 3, pH 9,5, apresenta comportamento semelhante ao Filme 2, contudo, a transmitância varia a uma taxa muito menor, e seu valor a 550 nm é de aproximadamente 93%. Na região do Infravermelho, esse filme apresenta transparência próxima de 100%. Na Figura 47 c), vemos que 378 nm é comprimento de onda no qual a amostra começa a transmitir e seu “gap” óptico corresponde a 3,28 eV. O Filme 4, pH 6-7, possui comportamento semelhante ao 1, entretanto, nas bordas da região visível do

espectro, próximo de 400 nm e 700 nm, a transmitância possui valores um pouco menores que aquele registrado para 550 nm que corresponde a 97%. Dos filmes depositados sobre substrato de quartzo amorfo, esse é o que apresentou menor janela óptica, fato que pode ser observado na Figura 47 d).

Figura 48: Espectroscopia de transmissão e absorção referente à primeira deposição realizada sobre substrato de vidro. a) Transmitância dos Filmes 5,6 e 7; gráficos de absorbância dos respectivos filmes, imagens: b), c) e d).



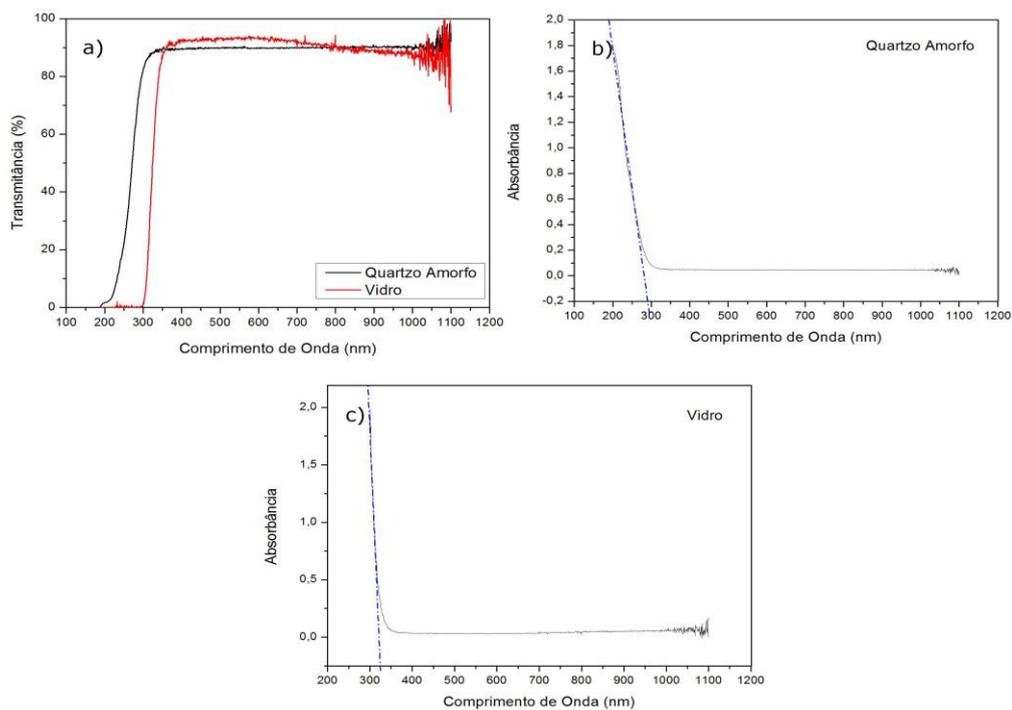
Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

Esse filme só transmite ondas com comprimentos maior que 425 nm, isso nos permite concluir que a energia de corte desse material é de 2,92 eV.

Os Filmes 5,6 e 7 depositados sobre substratos de Vidro são representados pela Figura 48. No item a), dessa figura, está registrado o espectro de transmitância desses filmes, e nele observamos que o eixo da abscissa possui valores que vão de 300 nm a 1000 nm, diferente das amostras depositadas sobre substrato de quartzo amorfo que possui valor inicial de 200 nm. A justificativa para este fato é apresentada na Figura 49; o item a) refere-se ao espectro de transmitância dos substratos, enquanto que os itens b) e c)

estão relacionados com a absorbância deles. No item a), vemos que o quartzo amorfo começa a transmitir comprimentos de onda acima de 200 nm enquanto que o vidro começa a partir de 300 nm. A Figura 49 b) nos mostra que a transmitância do quartzo amorfo tende ao valor máximo acima de 290 nm e para o vidro, Figura 49 c), o valor é de 325 nm. Devemos atentar também para o fato de que acima de 290 nm a transmitância do quartzo amorfo é constante, comportamento esse que não é registrado para o vidro. Todavia, se analisarmos apenas a região visível do espectro, perceberemos que as oscilações apresentadas pelo substrato de vidro não são tão acentuada, além disso, nesse intervalo, o grau de transparência do vidro é maior que do quartzo amorfo.

Figura 49: Espectro de transmissão e absorção dos substratos de quartzo amorfo e Vidro. a) Transmitância do quartzo amorfo e do vidro; b) Absorbância e c) Absorbância do vidro.

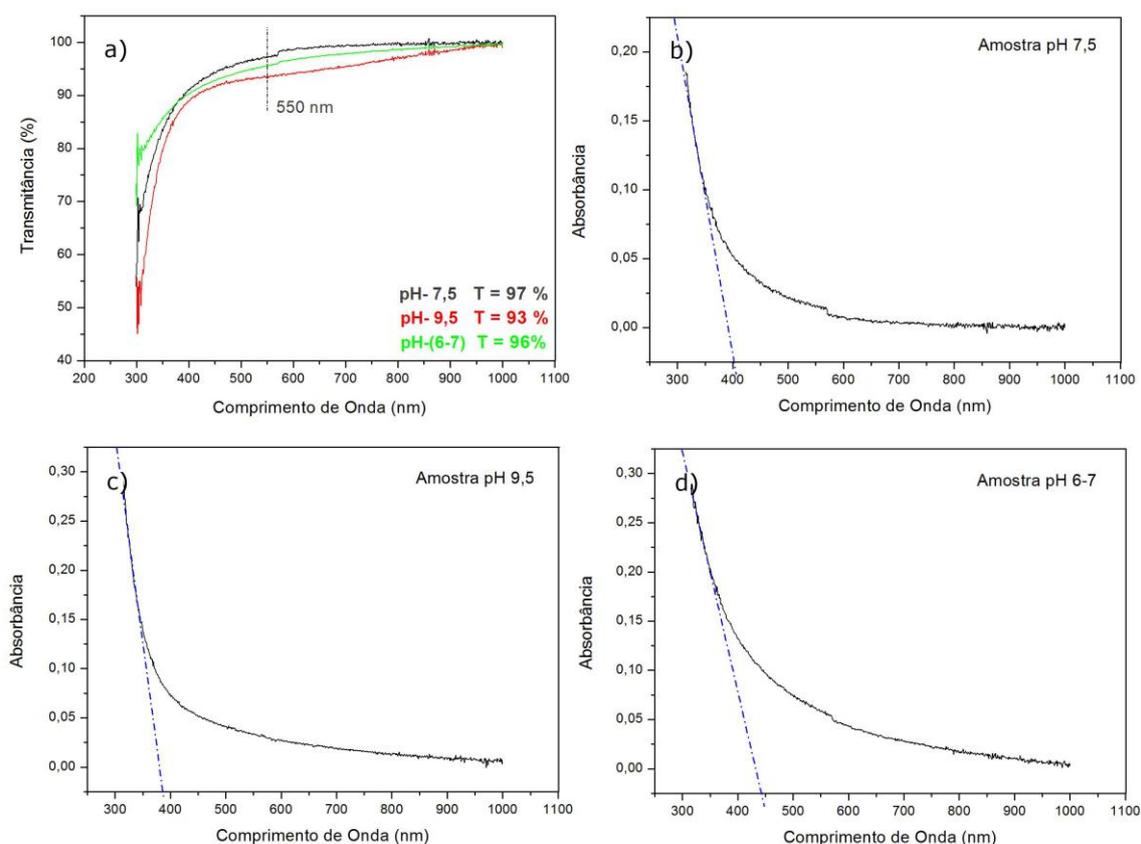


Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

O Filme 5, ilustrado pelo item a) da Figura 48, possui transmitância crescente que tende a se estabilizar em comprimentos de onda maiores que 567 nm, atingindo transmitância de 94%. Em 550 nm, a transmitância desse filme é de 92 % sendo que sua janela óptica se estabelece a partir de 416 nm, portanto, é menor que aquela encontrada no Filme 2. Uma onda com

comprimento de 416 nm possui energia de 2,98 eV, energia que caracteriza o “gap” óptico desse filme. O Filme 6, pH 9,5 possui comportamento semelhante ao Filme 5, porém a transmitância aumenta com o comprimento de onda ao longo de todo o espectro. Em 550 nm, a transmitância é de 94% e sua janela óptica se inicia em 385 nm, logo, a energia de corte desse filme é de 3,22 eV. Diferente dos anteriores, o Filme 7, apresenta espectro de transmitância com

Figura 50: Espectroscopia de Transmissão e Absorção referente à segunda deposição realizada sobre substrato de vidro. a) Transmitância dos Filmes 8,9 e 10; gráficos de absorbância dos respectivos Filmes, imagens: b), c) e d).



Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

maior uniformidade e sua transparência na região visível do espectro também é maior. A janela óptica desse filme se inicia em 404 nm, valor que pode ser observado no item d), e seu “gap” óptico corresponde a 3,07 eV.

A Figura 50 ilustra o espectro de transmitância e absorbância do último grupo de filmes também depositados sobre substrato de vidro, entretanto, em condições diferentes que o grupo anterior. Observando o espectro de transmissão dos Filmes 8,9 e 10, notamos a semelhança destes com aqueles ilustrados pela Figura 48. Se comparada ao espectro de transmitância do Filme

7, o Filme 8 apresentou aumento significativo em sua transparência. No comprimento de onda de 550 nm sua transparência passou de 92 para 97% e em comprimentos maiores 572 nm sua transmitância é praticamente constante e igual a 99%. Sua janela óptica também aumentou um pouco, se iniciando agora no comprimento de onda de 403 nm, item b), o que corresponde a uma energia de corte de 3,08 eV. O Filme 9 não apresentou nenhuma mudança significativa; em 550 nm apresentou transmitância de 93%. Já sua janela óptica aumentou um pouco, antes se abria em 385 nm e nesse filme se abriu em 386 nm como pode ser observado no item c); este valor corresponde a 3,21 eV.

O Filme 10, pH 6-7, apresenta comportamento semelhante ao Filme 7; transmitância em 550 nm é de 96% . A janela óptica desse filme (Figura 50 d)) diminui um pouco - se inicia em 443 nm -, todavia, essa mudança não é significativa, já que, o valor inicial da janela no Filme 7 era de 404 nm. A tabela abaixo resume os resultados das medidas ópticas, discutidas anteriormente. Lembramos que a transmitância percentual é relativa ao comprimento de onda de 550 nm.

Tabela 4: Medidas de “gap” óptico e transmitâncias obtidas pela técnica UV-Visível.

Medidas Ópticas

Substratos	pH-6,5		pH-7,5		pH-9,5		pH-(6-7)	
	gap óptico (ev)	%T						
Quartzo amorfo	3,55	98,5	3,15	86,4	3,28	92,6	2,92	97,0
Vidro (1° Deposição)			2,98	92,0	3,22	94,0	3,07	97,0
Vidro (2° Deposição)			3,08	97,0	3,21	93,0	2,80	96,0

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

A diferença entre a percentagem de transmitância dessas amostras poderia ser explicada pela equação (4). Por meio dessa, notamos que a transmitância diminui com o aumento da absorvidade molar, concentração molar e com a espessura do filme. Após a normalização das curvas de transmitância, todos os filmes passaram a “possuir” 100 nm. Logo, a espessura não deve ser usada como justificativa para explicar os diferentes comportamentos dos filmes à radiação. A densidade superficial de partículas

tende a diminuir a transmitância dos filmes, já que, é maior a possibilidade de interação das ondas eletromagnéticas com a matéria. Entretanto, as análises microscópicas nos permitem comparar a distribuição superficial de partículas nos filmes e por meio delas, percebemos que o Filme 1 apresenta a maior densidade superficial de partículas e , no entanto, possui o maior índice de transmissão a radiação visível. Assim, devemos discutir a transparência dos filmes em termos da absorvidade molar. Comparando o Filme 1 com o Filme 2, entendemos que a absorvidade molar também está relacionada com a distribuição e organização das partículas sobre o substrato, já que, o Filme 2 é o que apresenta menor grau de transmitância e visivelmente é o que possui maior grau de desordem. O Filme 5, também referente a amostra pH 7,5, possui transmitância maior que o Filme 2 e menor que Filme 8, a diferença entre esses filmes é basicamente a organização e distribuição superficial das partículas. Os filmes da amostra pH (6-7) percentagem de transmitância praticamente constante, dessa forma, não é possível relacionar a transmitância dos filmes com outros fatores como: substrato, tamanho e quantidade de agregados ou concentração de partículas ITO no polímero. Quanto à janela óptica, percebemos que essa não possui nenhuma relação à percentagem de transparência do filme.

5.5 MEDIDAS ELÉTRICAS DOS FILMES – MÉTODO QUATRO PONTAS.

A resistência elétrica de superfície dos de nossos filmes foram obtidas por meio de medidas elétricas realizadas pelo método quatro pontas utilizando uma fonte de tensão contínua. Esse método possui vantagens quando comparado ao método de duas pontas, pois, a resistência dos contatos elétricos não interfere - ou interfere muito pouco – no resultado das medidas.

Foram realizadas três medidas de resistência de superfície em regiões diferentes do filme; os valores apresentados na Tabela 5 correspondem à média aritmética dessas medidas. Lembramos que os valores fornecidos pelo equipamento foram multiplicados pelo fator de correção de modulo igual a 4,532. Esse fator está relacionado com a geometria do substrato utilizado para a deposição dos filmes. A resistividade elétrica dos filmes equivale ao produto da resistência de superfície pela espessura de cada filme.

Analisando as medidas de resistividade elétrica de cada filme, percebemos que seus valores aumentam à medida que diminuimos a concentração de partículas ITO no polímero que responsável suportar e as partículas sobre o substrato. Esse resultado é esperado, pois, diminuindo o número de partículas sobre a superfície do substrato diminuimos a probabilidade de haver contato elétrico entre elas; condição necessária para que o filme seja condutor.

Tabela 5: Medidas de resistência de superfície e resistividade elétrica.

Medidas Elétricas

Substrato	pH-6,5		pH-7,5		pH-9,5		pH-(6-7)	
	Rs ($10^4 \Omega$)	ρ ($10^{-3} \Omega.m$)	Rs ($10^4 \Omega$)	ρ ($10^{-3} \Omega.m$)	Rs ($10^4 \Omega$)	ρ ($10^{-3} \Omega.m$)	Rs ($10^4 \Omega$)	ρ ($10^{-3} \Omega.m$)
Quartzo amorfo	1,7	3,6	2,5	2,2	16,0	16,3	7,4	7,3
Vidro (1° Deposição)			21,0	10,9	25,3	36,9	66,0	97,0
Vidro (2° Deposição)			48,7	62,3	63,6	92,2	69,8	209,4

Fonte: Elaborada pelo próprio autor.

6. CONCLUSÃO

O método solvotérmico assistido por micro-ondas possibilitou a síntese de nanocristais de ITO em diferentes pHs, temperatura de 200 °C e tempo de 30 min. Utilizando acetato de índio na síntese SM obtivemos a fase de In_2O_3 quando o meio reacional se encontrava em pH 6-7, todavia, essa síntese possui difícil reprodutibilidade. Com o cloreto de estanho, a fase cristalina de In_2O_3 foi registrada nos pHs 6,5, 7,5, 9,5 e 10,5. No geral, todas as amostras eram compostas de partículas com formas regulares e esféricas e distribuição de tamanhos homogêneos. A amostra pH 6-7 apresentou partículas com tamanho médio de 13 nm, as partículas que constituem as amostras pH 6,5 e 7,5 possuem tamanho médio de aproximadamente 4 nm e a amostra pH 9,5 possui tamanho médio de 8 nm.

Conduzindo as amostras pH 6-7, 6,5, 7,5 e 9,5 ao teste de sensor de gás oxigênio constatamos que elas possuem baixa resistência elétrica e seu

comportamento como sensor, apresenta melhores resultados a 300 °C, quanto ao fluxo de gás, concluímos que as amostras não apresentam comportamento semelhante ao mesmo estímulo. O tempo de resposta, de recuperação, sinal sensor e sensibilidade, foram baixos.

Com relação aos filmes, a amostra pH 6,5 apresentou excelente transparência, 98,5 % e elevado “gap” óptico 3,55 eV. Sua janela óptica se estende de 349 nm, ultravioleta próximo, até 1000 nm com transparência praticamente invariável. Esse filme apresentou alta resistência de superfície $1,7 \cdot 10^4 \Omega/\square$ e resistividade de $3,6 \cdot 10^{-3} \Omega \cdot m$. Valores que poderiam ser melhorados, todavia, diminuiríamos a transparência do filme devido ao aumento de sua espessura. Entretanto, para a finalidade de criar filmes resistivos e transparentes, esse apresentou resultados satisfatórios em análises qualitativas.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] CHOPRA, K. L.; MAJOR, S.; PANDYA, D. K. “Transparent conductors – a status review”. **Thin solid films**, v. 102, n. 1, p. 1-46, april. 1983.

[2] IJIMA, S. Helical microtubes of grafitic carbon. **Nature**, Londres, v. 354, n. 6348, p. 56-58, 1991.

[3] Silva, C. G. **O que é nanotecnologia?**. 2010. Disponível em: <<http://www.comciencia.br /reportagens/nanotecnologia/nano10.htm> > Acesso: 15 nov. 2011.

[4] KIM, H. W.; KIM. Y. I. Characteristics of indium-tin-oxide nanoparticles prepared by controlled chemical coprecipitation method. **Bull. Korean Chem. Soc**, v. 29, n. 9, p. 1827-1830, may. 2008.

[5] YU, D; WANG, D.; YU, W.; QIAN, Y. Synthesis of ITO nanowires and nanorods with corundum structure by a co-precipitation-anneal method. **Mater. Lett**, China, v. 58, n. 1-2, p. 84-87, january. 2004.

- [6] Orlandi, M. O.; Aguiar R.; Lanfredi, A. J. C. ; Longo, E. ; Varela, J. A.; Leite, E.R. Tin-doped indium oxide nanobelts grown by carbothermal reduction method. **Appl. Phys. A**, v. 80, n. 1, p. 23-25, september. 2004.
- [7] BÜHLER , G.; THÖLMANN, D.; FELDMANN, C. One-pot synthesis of highly conductive indium tin oxide Nanocrystals. **Adv. Mater.** Germany, v. 19, n. 17, p. 2224–2227, January. 2007.
- [8] BA, J.; ROHLFING, D. F.; FELDHOFF, A.; BREZESINSKI, T.; DJERDJ, I., WARK, M.; NIEDERBERGER, M. Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration. **Chem. Mater**, Germany, v. 18, n. 12, p. 2848-2854, march/April. 2006.
- [9] LI, Z.; REN, D. Preparation of ITO transparent conductive film by sol-gel method. **Trans. Nonferrous Met. Soc. China**, China, v. 16, n. 6, p. 1358-1361, december. 2006.
- [10] LEE, I.; LEE. S. Growth of conductive indium tin oxide (ITO) nanoparticles by mineralization in ring-shaped biomimetic templates. **Phys. Chem. C**, Korea, v. 113, n. 40, p. A-F, september. 2009.
- [11] FUKUI, K.; KANAYAMA, K.; KATOH, M.; YAMAMOTO, T.; YOSHIDA, H. Synthesis of indium tin oxide powder by solid-phase reaction with microwave heating. **Advanced Powder Technology**, Japan, v. 20, n. 5, p. 488–492, setember. 2009.
- [12] OKUYA, M., ITO, N., SHIOZAKI, K. ITO thin films prepared by a microwave heating. **Thin Solid Films**, Japan, v. 515, n. 24, p. 8656–8659, october. 2007.
- [13] NOORDEN, R. V. **Microwaving Myths**: Microwaves are moving beyond organic synthesis, but there is still some confusion about what they do to molecules. Disponível em: < http://www.rsc.org/chemistryworld/Features/feature_archive2008.asp >. 2008. Acesso: 10 mai. 2009.

- [14] BAÍA, I.; QUINTELA, L, ET AL. “Performances exhibited by large area ITO layers produced by r.f. magnetron sputtering”. **Thin Solid Films**. v. 337. p. 171-175, 1999.
- [15] HAMBERG, I.; GRANQVIST, C. G.; BERGGREN, K.F.; SERNELIUS, B. E.; ENGSTRÖM, L. “Optical properties of transparent and infra-red-reflecting ITO films in the 0.2–50 μm range”. **Vacuum**, v. 35, n. 6, p. 207-209, june. 1985.
- [16] KAMEDA, T.; PARK, K. S.; SATO, W.; GRAUSE, GUIDO.; YOSHIOKA, T. Recovery of indium from In_2O_3 and liquid crystal display powder using dehydrochlorination of poly (vinyl chloride). **5th ed. ISFR**. Chengdu: China. 2009.
- [17] LI, Y.; LIU Z.; LI, Q.; LIU, Z.; ZENG, L. “Recovery of indium from used indium – tin oxide (ITO) targets”. **Hydrometallurgy**, v. 105, n. 3-4, p. 207-212, january. 2011.
- [18] GINLEY, D. S.; BRIGHT, C. “Transparent Conducting Oxides”. **MRS Bulletin**, v. 25, n. 8, p. 15-18, august. 2000.
- [19] ALFANTAZI, A. M.; MOSKALYK, R. R. “Processing of indium: a review”. **Minerals Engineering**, v. 16, n. 8, p. 687–694, august. 2003.
- [20] ENOKI, H.; ECHIGOYA, J.; SUTO, H. “The intermediate compound in the In_2O_3 - SnO_2 system”. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 15, p. 4110-4115, august.1991.
- [21] ELFALLAL, I.; RILKINGTON, R. D.; HILL, A. E. “Formation of a statistical thermodynamic model for the electron concentration in heavily doped metal oxide semiconductors applied to the tin-doped indium oxide system”, **Thin solid films**, v. 223, n. 2, p. 303-310, february. 1993.
- [22] LEGNANI, C. Propriedades de filmes finos de óxido de índio – estanho produzidos por “pulverização catódica com rádiofreqüência assistida por um campo magnético constante” [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia; 2002.

- [23] EDERTH, J. Electrical transport in nanoparticle thin films of gold and indium tin oxide [Tese de Doutorado]. Uppsala: Uppsala University; 2003.
- [24] ZHOU, J. Indium tin oxide (ITO) deposition, patterning, and schottky contact fabrication [Dissertação de Mestrado]. Nova York: Rochester Institute of Technology; 2005.
- [25] JIANQIAO, H. Low temperature high performance indium tin oxide films and applications [Tese de Doutorado]. Singapura: National University of Singapore; 2004.
- [26] FERREIRA, N. S. Deposição e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio [Dissertação de Mestrado]. Rio de Janeiro: Universidade Federal do Rio de Janeiro; 2008.
- [27] BURSTEIN, E. "Anomalous Optical Absorption Limit in InSb." **Physical Review**, v. 93, n. 3, p. 632-633. 1954.
- [28] GUPTA, L.; MANSINGH, A.; SRIVASTAVA, P. K. "Band gap narrowing and the band structure of tin-doped indium oxide films". **Thin solid films**, v. 176, n. 1, p. 33-34, september. 1989.
- [29] MENEZES, R. R.; SOUTO P. M.; KIMINAMI R. H. G. A. Sinterização de cerâmicas em micro-ondas. parte I: aspectos fundamentais. **Cerâmica**, v. 53, n. 326, p. 108-115, jun. 2007.
- [30] KOMARNENI, S., KATSUKI, H. Nanophase materials by a novel microwave-hydrothermal process. **Pure Appl. Chem**, Japan, v. 74, n. 9, p. 1537–1543, february. 2002.
- [31] BÜHLER, G.; THÖLMANN, D.; FELDMANN, C. One-pot synthesis of highly conductive indium tin oxide Nanocrystals. **Adv. Mater.** Germany, v. 19, n. 17, p. 2224–2227, January. 2007.
- [32] MAKSIMOV V. D.; MESKIN P. E.; CHURAGULOV, B. R. Hydrothermal-microwave synthesis of fine disperse powders of simple and complex zirconium

and hafnium oxides. **Journal of Surface Investigation. X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, Moscow, v. 2, n. 1, p. 146–151, january. 2007.

[33] KEYSON, D.; VOLANTI, D. P.; CAVALCANTE, L. S.; SIMÕES, A. Z.; VARELA J. A.; LONGO, E. CuO urchin-nanostructures synthesized from a domestic hydrothermal microwave method. **Materials Research Bulletin**, São Carlos, v. 43, n. 3, p. 771–775, march. 2007.

[34] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy; Part I: Historical background and fundamentals of wave-matter interaction. **J. Microw. Pow. Electrom. Ener**, Manassas, v. 31, p. 87-100, 1996.

[35] STUERGA, D. A. C.; GAILLARD, P. Microwave Athermal Effects in Chemistry: A Myth's Autopsy; Part II: Orienting effects and thermodynamic consequences of electric field. **J. Microw. Pow. Electrom. Ener**, Manassas, v. 31, p. 101-113, 1996.

[36] KEYSON D., VOLANTI, D. P., CAVALCANTE, L. S., SIMÕES A. Z., SOUZA, A., VASCONCELOS, J. S., VARELA, J. A., LONGO, E. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}(\text{Ti}_{0.8}\text{Sn}_{0.2})\text{O}_3$ powders. **Journal of Materials Processing Technology**, São Carlos, v.189, n.1-3, p. 316-319, July. 2007.

[37] PECORARO, E.; DAVOLOS, M. R.; JAFELICCI, E. M. Adaptações em forno de micro-ondas doméstico para utilização em laboratório. **Quím. Nova**, São Paulo, v. 20, n. 1, p. 89-92, Jan./Feb. 1997.

[38] KEYSON, D.; LONGO, E.; VASCONCELOS, J. S.; VARELA, J. A.; ÉBER, S.; DERMADEROSIAN, A. Síntese e processamento de cerâmicas em forno de micro-ondas doméstico. **Cerâmica**, São Paulo, v. 52, n.321, Jan./Mar. 2006.

[39] NASSAR, E. J.; CIUFFI, E. K. J.; GONÇALVES, R. R.; MESSADDEQ, Y.; RIBEIRO, S. J. L. Filmes de titânio-silício preparados por “spin” e “dip-coating”. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 26, n. 5, p. 674-677, fevereiro. 2003.

- [40] HAMMARBERG, E.; PRODI-SCHWAB, A.; FELDMANN, C. Microwave-assisted synthesis of indium tin oxide nanocrystals in polyol media and transparent, conductive layers thereof. **Thin Solid Films**, Germany, v. 516, n. 21, p. 7437-7442, september.2008.
- [41] WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science**. 2ª edição. USA: Springer, 2009.
- [42] DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica De Varredura: Aplicações e preparação de amostras**. Edição. Rio Grande do Sul: EDIPUCRS, 2007.
- [43] FIERRO, J. L. G. Metal Oxides: Chemistry and Applications. In: GURLO, A.; BÂRSAN, N.; WEIMAR, U. **Gas Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides**. Boca Raton, Florida: Taylor & Francis Group, 2006. p. 683-738.
- [44] BA, J.; ROHLFING, D. F.; FELDHOFF, A.; BREZESINSKI, T.; DJERDJ, I.; WARK, M.; NIEDERBERGER, M. Nonaqueous synthesis of uniform indium tin oxide nanocrystals and their electrical conductivity in dependence of the tin oxide concentration. **Chem. Mater**, v. 18, n.12, p. 2848–2854, may. 2006.
- [45] GIROTTO, E. M.; SANTOS, I. A. Medidas de resistividade elétrica dc em sólidos: como efetuá-las corretamente. **Quim. Nova**, São Paulo, v. 25, n. 4, p. 639-647, agosto. 2002.
- [46] KIM, S.M.; SEO, K.H.; LEE, J.H.; KIM, J.J.; LEE, H.Y.; LEE, J.S. Preparation and sintering of nanocrystalline ITO powders with different SnO₂ content. **Journal of the European Ceramic Society**, Republic of Korea, v. 26, n. 1-2, p. 73-80, January. 2006.
- [47] PARK, B., CHOI, S., NAM, K.M., SEO, W.S., PARK, J. T. Preparation and optical properties of colloidal, monodisperse, and highly crystalline ITO nanoparticles. **Chem. Mater**, Korea, v. 20, n. 8, p. 2609–2611, march. 2008.