

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA SÍNTESE *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS E FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO POR ROTA HIDROTHERMAL
CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Fernanda Thamiles de Jesus Serrão

São Carlos-SP

2023

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

ESTUDO DA SÍNTESE *IN SITU* DE NANOPARTÍCULAS E FILMES FINOS DE
ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO POR ROTA HIDROTHERMAL
CONVENCIONAL E ASSISTIDA POR MICRO-ONDAS

Fernanda Thamiles de Jesus Serrão

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito
parcial à obtenção do título de MESTRA EM
CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Marco Aurélio Liuthevicene Cordeiro

Agência Financiadora: CNPq – Processo: nº 161116/2021-3

São Carlos-SP

2023

DEDICATÓRIA

À minha família, por tudo!

VITAE

Bacharel em Engenharia de Materiais pela Universidade Federal do Pará
(2020).



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Defesa de Dissertação de Mestrado da candidata Fernanda Thamiles de Jesus Serrão, realizada em 10/08/2023.

Comissão Julgadora:

Prof. Dr. Marco Aurelio Liuthevicene Cordeiro (UFSCar)

Prof. Dr. Marcello Rubens Barsi Andreetta (UFSCar)

Prof. Dr. Ricardo Luis Tranquilin (Anhanguera)

O Relatório de Defesa assinado pelos membros da Comissão Julgadora encontra-se arquivado junto ao Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Prof. Dr. Marco Aurélio L. Cordeiro, por todo o incentivo, orientação e dedicação; pelo voto de confiança dado a mim e ao nosso trabalho. E por toda a liberdade de trabalho que me proporcionou.

A banca examinadora, Professor Doutor Marcelo Andreetta e ao Professor Doutor Ricardo Tranquilin por aceitarem participar da defesa da minha dissertação.

Ao CNPq - Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico pelo apoio financeiro para a realização desse trabalho com bolsas de estudos, processo nº 161116/2021-3.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001.

À Universidade Federal de São Carlos - UFSCar, em especial ao Programa de Pós-graduação - PPGCEM, pela concessão das vias concretas para a realização deste trabalho.

Ao Laboratório L2Nano pela disponibilidade da estrutura científica e tecnológica existente, que permitiu a realização do trabalho relativo a esta dissertação.

Em especial a Lara, Hugo, Helena, Jonas por toda a colaboração durante os ensaios de caracterização realizados no trabalho.

Aos meu grupo de pesquisa – Ordem da Pitangueira - que tive o privilégio de conhecer ao longo do mestrado. Agradeço por toda amizade e carinho, por todas as horas que pude compartilhar com vocês, muito obrigada ao Arquimínio Neto, Ermeson Silva, Gustavo Domingos, Matheus Wilges e Nícolas Gomes.

Aos meus amigos de coração, meus mais profundos agradecimentos pela amizade nas horas mais difíceis, Daheny Coelho, Gabriela Oliveira, Geyna de Jesus, Heitor Moraes, Jéssica Rocha, Juliana Moraes, Marcelo Matsuura, Rafaella Miranda, Simone Oliveira e Zilda Rocha.

Um agradecimento mais que especial a Victor H. Mafra M. Ferreira, por ser a mão que me levanta e o vento sob as minhas asas. Meu mais profundo carinho pelo incentivo e pela força para sempre seguir em frente.

À minha família, meus irmãos Renata, Suellen e Vitor por toda a força e me deram em todos os momentos.

Aos meus pais, Ronilson Serrão e Ana Cláudia, dedico todo este trabalho. Só tenho a agradecer por toda a minha educação e criação. Vocês sempre estão e estarão comigo, mesmo a 2.639 km de distância de casa.

A todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a realização deste trabalho.

Á Deus pela oportunidade de viver.

RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) é um dos materiais mais interessantes devido à grande variedade de aplicações nos mais diversos dispositivos optoeletrônico, como em diodos emissores de luz, fotodetectores, sensores, absorvedores de UV, células solares, entre outros. Por outro lado, embora o ZnO seja um promissor material para dispositivos optoeletrônicos devido aos efeitos de confinamento, sua baixa condutividade elétrica limita várias de suas aplicações. Uma forma de superar esse problema é a dopagem por substituição dos íons Zn^{2+} por íons do grupo III (B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} e In^{3+}), o que pode levar a promoção de elétrons para a camada de condução e, assim, melhorar as propriedades ópticas, térmicas, magnéticas e elétricas do ZnO. Em especial, o Al^{3+} tem sido o elemento dopante mais utilizado ao seu raio iônico pequeno e baixo custo de produção. Na presença disso, este estudo visa a síntese e análise dos parâmetros de síntese de nanopartículas de ZnO dopadas com Al (AZO) por rota hidrotermal por aquecimento convencional e assistida por micro-ondas, em meio aquoso. Para estudar os materiais e os parâmetros de síntese, serão usadas caracterizações por difração de raios X (DRX), espectroscopia de reflectância difusa (ERD), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia Raman, microscopia eletrônica de transmissão (MET), e para as sínteses depositadas em substrato de vidro foram realizadas microscopia ótica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Palavras-chave: Nanopartícula; Síntese; AZO.

ABSTRACT

STUDY OF IN SITU SYNTHESIS OF ALUMINUM-DOPED ZINC OXIDE NANOPARTICLES AND THIN FILMS BY CONVENTIONAL HYDROTHERMAL ROUTE AND MICROWAVE-ASSISTED METHOD

Zinc oxide (ZnO) is one of the most interesting materials due to its wide range of applications in various optoelectronic devices, such as light-emitting diodes, photodetectors, sensors, UV absorbers, solar cells, among others. However, ZnO's low electrical conductivity limits several of its applications, despite being a promising material for optoelectronic devices due to confinement effects. One way to overcome this problem is by doping, substituting Zn^{2+} ions with group III ions (B^{3+} , Al^{3+} , Ga^{3+} , and In^{3+}), which can promote electrons to the conduction band and improve the optical, thermal, magnetic, and electrical properties of ZnO. Among these dopants, Al^{3+} is the most commonly used due to its small ionic radius and low production cost. In this context, this study aims to synthesize and analyze the synthesis parameters of Al-doped ZnO nanoparticles (AZO) by using hydrothermal routes under conventional heating and assisted by microwave irradiation, in an aqueous medium. The materials and synthesis parameters will be characterized using X-ray diffraction (XRD), diffuse reflectance spectroscopy (DRS), Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Raman spectroscopy, transmission electron microscopy (TEM). For the syntheses deposited on glass substrates, optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM) were performed.

Keywords: Nanoparticle; Synthesis; AZO

PUBLICAÇÕES

SERRÃO, F.T.J.; CORDEIRO, M.A.L. *Síntese de nanopartículas de óxido de zinco puras e dopadas com alumínio por rota solvotermal de síntese*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS – 24º CBECIMAT. Águas de Lindóia - SP. Novembro, 2022.

SUMÁRIO

FOLHA DE APROVAÇÃO.....	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO.....	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES.....	ix
SUMÁRIO.....	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIATURAS.....	xvii
1 INTRODUÇÃO	1
1. 1 Objetivo	2
2 REVISÃO DA LITERATURA	3
2.1 Óxido de zinco.....	3
2.1.1 Defeitos em ZnO	6
2.2 Óxidos Condutores Transparentes (TCO).....	8
2.2.1 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO).....	10
2.3 Síntese de Nanopartículas e Materiais Nanoestruturados	11
2.3.1 Síntese Hidrotérmica	12
2.3.2 Síntese Hidrotermal via Micro-ondas	14
2.3.3 Filmes Finos	17
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	19
3.1 Materiais e Reagentes.....	19
3.1.1 Síntese das Nanopartículas de Óxido de Zinco Puro e Dopadas com Alumínio por Rota Hidrotermal por Aquecimento Convencional.....	19
3.1.2 Síntese das Nanopartículas de Óxido de Zinco Puro e Dopadas com Alumínio por Rota Hidrotermal por Aquecimento por Micro-ondas	21
3.1.3 Produção de Filmes Finos de AZO	21
3.1.4 Identificação das Amostras Preparadas	22
3.2. Caracterização das Partículas e Amostras.....	23
3.2.1 Difração de Raios X (DRX).....	23
3.2.2 Espectroscopia Raman	24

3.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-vis (ERD).....	24
3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	25
3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	25
3.2.6 Microscopia Ótica (MO).....	25
3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	26
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	27
4.1 Caracterização das Nanopartículas.....	28
4.1.1 Difração de Raios X (DRX).....	28
4.1.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD).....	31
4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)....	32
4.1.4 Espectroscopia Raman.....	33
4.1.5 Microscopia eletrônica transmissão (MET).....	34
4.2 Caracterização das Nanopartículas em Substrato de Vidro.....	44
4.2.1 Microscopia Ótica (MO).....	44
4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	46
5 CONCLUSÕES.....	51
6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS.....	53
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	55

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1 – Comparação entre os parâmetros das principais fontes de TCOs [33].	9
Tabela 3.1- Reagentes utilizados neste trabalho	19
Tabela 3.2 - Identificação das partículas de AZO puras e dopadas com Al neste trabalho, de acordo com a rota sintética.	23
Tabela 3.3 - Identificação das partículas de AZO puras e dopadas com Al neste trabalho, de acordo com a rota sintética.	23
Tabela 4.1 - Valores de <i>band gap</i> encontrados para os pós de ZnO puro e dopados com Al.....	32

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 – Gráfico sobre o levantamento do número de publicações sobre ZnO ao longo dos últimos 20 anos – fonte: Web of Science: <i>ZnO and AZO</i> – Fonte: Próprio autor.....	3
Figura 2.2 – Estruturas cristalinas de ZnO: (a) sal-gema cúbico, (b) blenda cúbica de zinco e (c) wurtzita hexagonal. As esferas verdes e laranjas representam átomos de zinco e oxigênio, respectivamente – Fonte: Próprio autor.	4
Figura 2.3 – Estrutura Cristalina da forma wurtzita do ZnO, sendo as esferas cinzas representando o zinco e as amarelas o oxigênio – Fonte: Próprio autor.	5
Figura 2.4 – Esboço dos níveis do defeito de ZnO calculado em filmes	7
Figura 2.5 - Representação dos métodos “ <i>top-down</i> ” e “ <i>botton-up</i> ” – Fonte: Próprio autor.....	11
Figura 2.6 – Autoclave utilizado no processo hidrotermal – Fonte: Próprio autor.	13
Figura 2.7 – O espectro eletromagnético – Fonte: Próprio autor.....	15
Figura 2.8 – Interação da radiação micro-ondas com diferentes materiais: materiais absorventes (solventes polares), materiais isolantes (PTFE, quartzo, vidros), condutores elétricos (metais) - Adap.[60].	16
Figura 2.9 - Principais métodos de produção de filmes finos - Adap.[69].....	18
Figura 3.1 – Esquema do processo de síntese hidrotérmica convencional – Fonte: Próprio autor..	20
Figura 3.2 – Processo de limpeza do produto final – Fonte: Próprio autor.....	20
Figura 3.3 – Processo esquemático da síntese hidrotérmica via micro-ondas – Fonte: Próprio autor.	21
Figura 4.1 – Difratoograma de raios X das amostras HZnO e HAZO.....	30
Figura 4.2 – Difratoograma de raios X das amostras MZnO e MAZO.....	30
Figura 4.3 – Gráfico de reflectância difusa de todas as amostras de síntese. .	31
Figura 4.4 – Espectroscopia FTIR das amostras dopadas e não dopadas.	33
Figura 4.5 - Espectros Raman dos ZnOs puros e dopados com Al. A intensidade Raman está na faixa espectral de 100-1000 cm^{-1}	34

Figura 4.6 – Análise de MET da amostra HZnO. (a)-(c) visão geral das partículas; (d) detalhe em alta magnificação de uma partícula e (e) FFT da região destacada; (f) distribuição de tamanhos de partículas.....	36
Figura 4.7 – MET da amostra MZnO (a) e (b) visão geral; (c) imagem de alta definição; (d) FFT da região de destaque; (e) diagrama de distribuição do tamanho de partícula.....	38
.....	40
Figura 4.8 – Imagem por MET da amostra HAZO (a) - (c) visão geral; (d) direções cristalográficas por FFT; (e) imagem de alta definição da região de destaque; (f) diagrama de distribuição do tamanho de partícula.....	40
Figura 4.9 - MET da amostra MAZO (a) e (b) visão geral das partículas; (c) imagem de alta definição; (d) direções por FFT; (e) histograma de distribuição do tamanho das partículas.	41
Figura 4.10 – Imagem por MET de MAZO _b (a) - (c) visão geral das partículas; (d) FFT da área em destaque; (e) alta definição; (f) histograma da distribuição de tamanho.	43
Figura 4.11 – Microscopia ótica do (a) substrato de vidro puro (VP); (b) substrato de vidro atacado quimicamente (VA); (c) HAZO-T; (d) MAZO-T.....	46
Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura de MAZO-ST (a) e (b) visão da magnificação dita em 2 μm; (c) e (d) magnificação em 1 μm; (e) magnificação em 200nm; (f) 100nm.	48
Figura 4.13 – Imagem por MEV da amostra MAZO-T com ampliação de: (a) magnificação de 2 μm; (b) – (d) magnificação de 1 μm; (e) e (f) visão da magnificação de 100 nm.	49

SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

Al	Alumínio
AZO	Óxido de Zinco dopado com Alumínio
FTO	Óxido de estanho dopado com flúor
GaN	Nitreto de gálio
ITO	Óxido de estanho dopado com índio
O	Oxigênio
O_i	Intersticial de O
TCO	Óxidos condutores transparentes
TiO₂	Dióxido de titânio
UV	Ultravioleta
V_o	Vacância de O
VO	Vacâncias de oxigênio
V_{Zn}	Vacância de Zn
VZn	Vacâncias de zinco
Zn	Zinco
Zn_i	Intersticial de Zn
ZnO	Zn antissítio

1 INTRODUÇÃO

Os óxidos semicondutores estão entre os materiais que mais receberam atenção e empenho científico nas últimas décadas em decorrência tanto de suas propriedades (ex., óticas [1], elétricas [2], magnéticas [3], químicas [4]), quanto dos desafios científicos e tecnológicos ainda presentes [5].

Dentre esta classe de materiais, o óxido de zinco (ZnO) tem grande destaque pela sua característica multifuncional, encontrando importantes aplicações como em células solares [6], redução de dióxido de carbono (CO₂) [7], atividade biocida [8], (bio)sensores [9] e supercapacitores [10]. Todas estas aplicações são ligadas às suas propriedades físicas e químicas únicas, como semicondutividade em uma ampla faixa de absorção de radiação ultravioleta (UV), alta foto/químico estabilidade [11, 12], biocompatibilidade [13] e biodegradabilidade [14]. Adicionalmente, essas características ainda podem ser modificadas de acordo com o processamento, em virtude dos atributos de peso e nanoescala [15].

Adicionalmente, como a condutividade do ZnO pode ser promovida pela inserção de dopantes (*i.e.*, alumínio, chumbo, cério), é um dos materiais mais promissores para a fabricação da próxima geração de dispositivos optoeletrônicos em decorrência da alta transmitância óptica na faixa visível e baixa resistividade, como na produção de eletrodos óxidos condutores transparentes (TCO). Atualmente, TCOs de filmes finos de índio e estanho (ITO) e óxido de estanho dopado com flúor (FTO) e óxido de zinco dopado com alumínio (AZO ou ZnO:Al) são os mais utilizados. Por outro lado, enquanto os dois primeiros apresentem melhor condutividade elétrica, o AZO possui menor custo, maior abundância, alta estabilidade térmica, flexibilidade na produção de filmes sobre diversos substratos e ausência de toxicidade [16, 17].

Em vista dos desafios do uso do AZO em comparação aos outros TCOs, este projeto de mestrado visa o estudo da síntese e processamento de nanopartículas de ZnO e de nanopartículas de AZO, além da síntese *in situ* de filmes finos de AZO de modo a prover novos *insights* sobre novos protocolos de síntese. Nesta direção, serão estudados a produção de nanopartículas (NPs) e filmes de AZO por síntese *in situ* AZO diretamente sobre substratos de vidro, por

rotas hidrotérmicas, por aquecimento convencional e por radiação micro-ondas. [18].

1. 1 Objetivo

O objetivo deste estudo é investigar a síntese de nanopartículas (NPs) de ZnO e AZO e a formação *in situ* de filmes finos deste em substrato de vidro por rota sintética hidrotermal (coprecipitação) por aquecimento convencional e assistido por radiação micro-ondas. Por uma rota única e simples, espera-se obter nanopartículas (NPs) e filmes finos de AZO sem etapas adicionais tradicionalmente usadas, como *dip coating* ou *spin coating*, garantindo maior produtividade e novas oportunidades de processamento.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Óxido de zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um material promissor na área da nanotecnologia, devido as suas propriedades físicas e químicas [19]. Vinculado a sua boa estabilidade química, alto coeficiente de atividade eletroquímica, ampla faixa de absorção de radiação e boa mobilidade eletrônica, garantem uma aplicação multifuncional a esse material [15]. Essas propriedades estão diretamente ligadas à sua microestrutura e são determinadas principalmente pelo tamanho de partícula e morfologia. O ZnO apresenta diferentes nanoestruturas, com diversas morfologias, o que leva a potencializar suas variadas aplicações [20]. Em virtude dessas características, materiais com base de ZnO tornou-se foco de crescente interesse na ciência e na indústria (Figura 2.1).

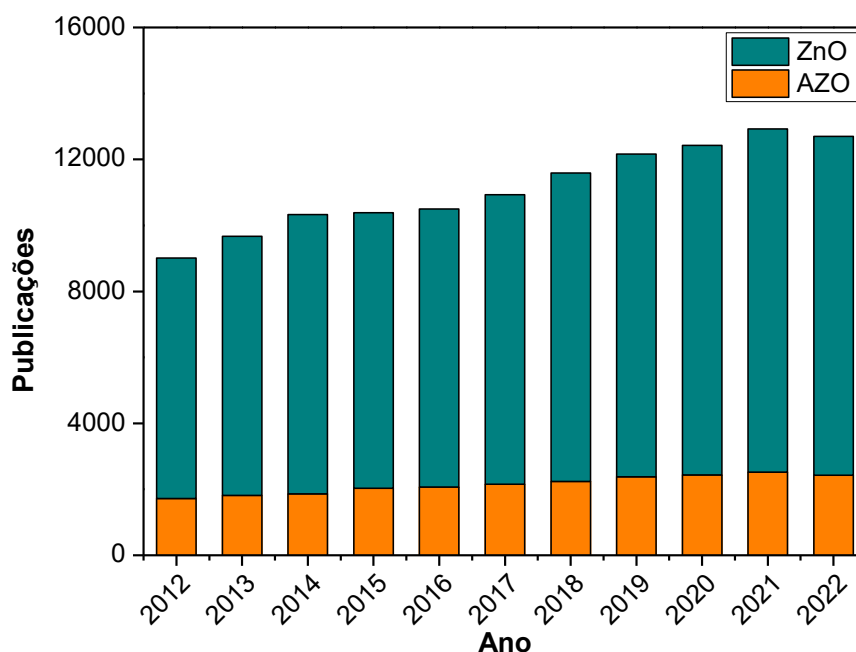


Figura 2.1 – Gráfico sobre o levantamento do número de publicações sobre ZnO ao longo dos últimos 20 anos – fonte: Web of Science: *ZnO and AZO* – Fonte: Próprio autor.

Na ciência dos materiais, o óxido de zinco é classificado como sendo um semicondutor intrínseco do tipo *n* do grupo II-VI, cuja covalência pertence a fronteira entre semicondutores iônicos e covalentes. Encontrado em sua forma natural no mineral chamado zincita, caracteriza-se por ser um pó fino, com

molécula de caráter covalente, coloração branca, não é tóxico, com densidade igual a $5,6 \text{ g cm}^{-3}$, com hibridização do tipo sp^3 e com caráter anfótero, ou seja, reage tanto com caráter ácido quanto básico. Apresenta uma ampla banda de energia de gap (3,3 eV), alta energia de ligação (60 meV), alta estabilidade térmica e mecânica em temperatura ambiente, de baixo custo e abundante na natureza [19, 21, 22].

O ZnO ocorre em três fases diferentes: a wurtzita hexagonal, blenda de zinco e sal-gema, ambos de estrutura cúbica. As fases de sal-gema e blenda de zinco não são estáveis à temperatura ambiente, sendo a primeira sintetizada a pressões relativamente altas, a segunda estabilizada apenas com o crescimento epitaxial em substratos com estruturas cristalinas cúbicas. Já a fase wurtzita é a fase termodinamicamente mais estável em temperatura ambiente. Esta fase possui geometria tetraédrica, onde cada átomo de zinco (Zn) está tetraedricamente ligado a quatro átomos de oxigênio (O) e vice-versa. Ao contrário da fase de sal-gema, onde cada átomo tem seis vizinhos mais próximos, wurtzita e a blenda de zinco têm cada átomo quatro vizinhos em sua estrutura cristalina (geometria tetraédrica) (Figura 2.2), diferenciando-se apenas em relação ao ângulo entre as unidades tetraédricas adjacentes [23]. Além disso, as duas fases também se diferenciam em termos de ionicidade de ligação, enquanto a blenda de zinco possui caráter predominantemente covalente, a wurtzita possui uma ligação que se situa entre a covalente e o iônico, dando origem à sua estabilidade termodinâmica [15].

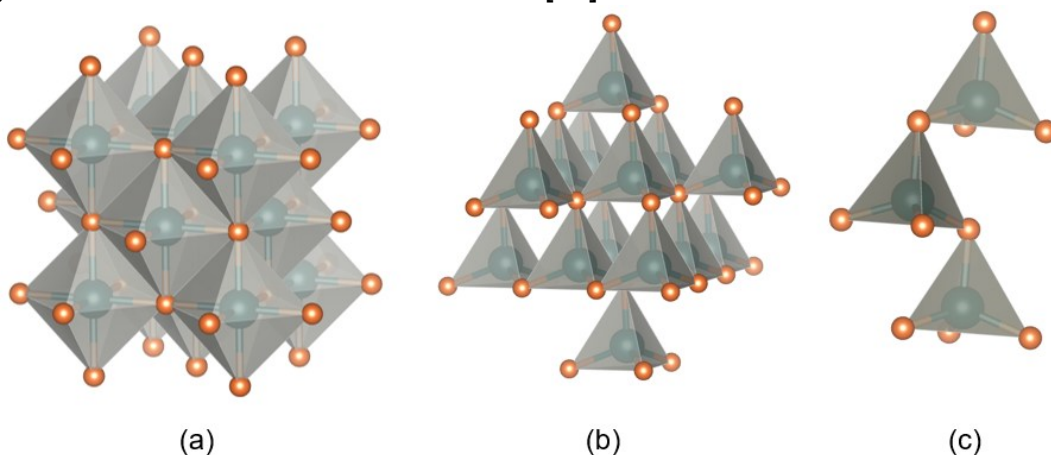


Figura 2.2 – Estruturas cristalinas de ZnO: (a) sal-gema cúbico, (b) blenda cúbica de zinco e (c) wurtzita hexagonal. As esferas verdes e laranjas representam átomos de zinco e oxigênio, respectivamente – Fonte: Próprio autor.

Em sua estrutura mais estável, a forma hexagonal (wurtzita), apresenta parâmetros de rede: $a=b= 0,3249$ nm e $c = 0,5206$ nm, e é constituída por átomos de zinco (Zn^{2+}) e oxigênio (O^{2-}) coordenados (Figura 2.3). É um material de fácil cristalização e quando está na forma de nanopartículas apresenta algumas mudanças em suas propriedades, tais como, área superficial, estrutural e elétrica [19]. Essas nanoestruturas de óxido de zinco podem ser formadas usando diferentes métodos químicos e físicos, como técnicas de evaporação térmica, redução química e método de síntese convencional [24].

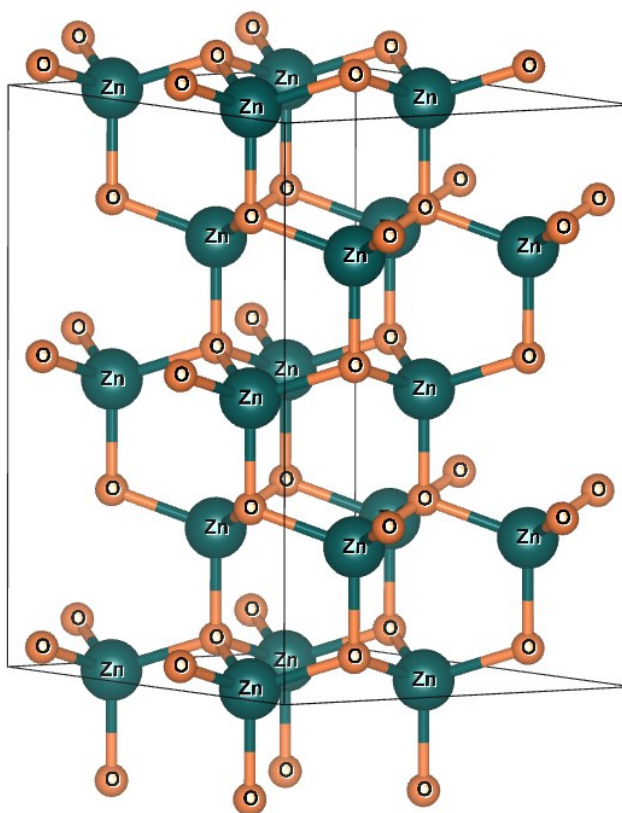


Figura 2.3 – Estrutura Cristalina da forma wurtzita do ZnO, sendo as esferas cinzas representando o zinco e as amarelas o oxigênio – Fonte: Próprio autor.

Essa variedade de morfologia pode ser atribuída ao controle e ajuste dos parâmetros de síntese, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida [19]. Além disso, a estrutura e a composição química podem variar dependendo da técnica de síntese e do tratamento térmico, o que impacta

significativamente as propriedades ópticas e eletrônicas, bem como a estrutura de bandas eletrônicas [25].

Devido à grande diferença de tamanho entre os átomos de zinco e oxigênio, existem espaços vazios relativamente grandes na estrutura cristalina de ZnO, o que permite a incorporação de átomos estrangeiros na rede wurtzita do ZnO, o que denominado de defeitos intrínsecos ou efeito de dopagem. Essa propriedade, juntamente com a alta fotosensibilidade, alta energia de ligação excitônica e levando em consideração a estabilidade química, faz do ZnO um candidato adequado para várias aplicações como no campo de células solares, sensores magnéticos, transdutores piezoelétricos, dispositivos termoelétricos e entre outros [26].

Nas últimas décadas, a engenharia de *band gap* tem se destacado como uma ferramenta importante no estudo aplicado de nanopartículas de óxido metálico. Na lista de óxidos metálicos, exemplos importantes são o TiO₂ e o ZnO. Além disso, o ZnO tem valor de mercado menor e permite a produção de nanopartículas altamente puras com alto nível de transparência na região visível. [27].

2.1.1 Defeitos em ZnO

Como visto anteriormente, é crescente o número de pesquisas relacionadas ao ZnO como semicondutor, substituindo em grande parte os substratos de nitreto de gálio (GaN) e/ou ligas relacionadas, devido ao seu custo de produção relativamente baixo e propriedades ópticas superiores [28].

Por outro lado, a baixa condutividade elétrica do ZnO restringe a sua aplicação, como eletrodos transparentes para células solares. Uma alternativa para resolver esses problemas consiste no desenvolvimento de materiais de alta qualidade em que há o controle das concentrações de impurezas e defeitos intrínsecos [29]. Recentemente, novas abordagens têm sido exploradas para modificar a estrutura do ZnO, buscando obter propriedades desejadas por meio de dopagem com diversos elementos. Assim, a introdução controlada de certas impurezas dentro de sua rede cristalina e a manipulação de seu comportamento e natureza podem ser utilizadas para alterar o *band gap* e as configurações

eletrônicas. Essa dopagem também pode aumentar a concentração e a mobilidade de portadores de carga (*i.e.*, buracos e elétrons), resultando em alterações e melhorias significativas nas propriedades elétricas, ópticas e magnéticas. Dessa forma, o ZnO não estequiométrico revela um notável potencial para aplicações em dispositivos emergentes, notoriamente em nanoescala [27, 30].

As estruturas atômicas e eletrônicas dos defeitos nativos em ZnO têm sido extensivamente investigadas, tanto teoricamente quanto experimentalmente. No entanto, não existe um modelo amplamente aceito para entendê-los. O controle de defeitos e portadores de carga é de extrema importância no que diz respeito a aplicação do material, uma vez que os defeitos têm grandes efeitos na dopagem, principalmente na vida dos portadores e na eficiência luminescente, podendo está diretamente relacionados nos mecanismos de difusão do crescimento, processamento e degradação dos dispositivos. Existem vários defeitos intrínsecos no ZnO com diferentes energias de ionização: vacância de O (V_O), vacância de Zn (V_{Zn}), intersticial de Zn (Zn_i), intersticial de O (O_i) e Zn antisítio (Zn_O). Os intersticiais de Zn e as vacâncias de oxigênio são conhecidos por serem os tipos de defeitos iônicos predominantes, de acordo com cálculos teóricos e experimentais (Figura 2.4) [28].

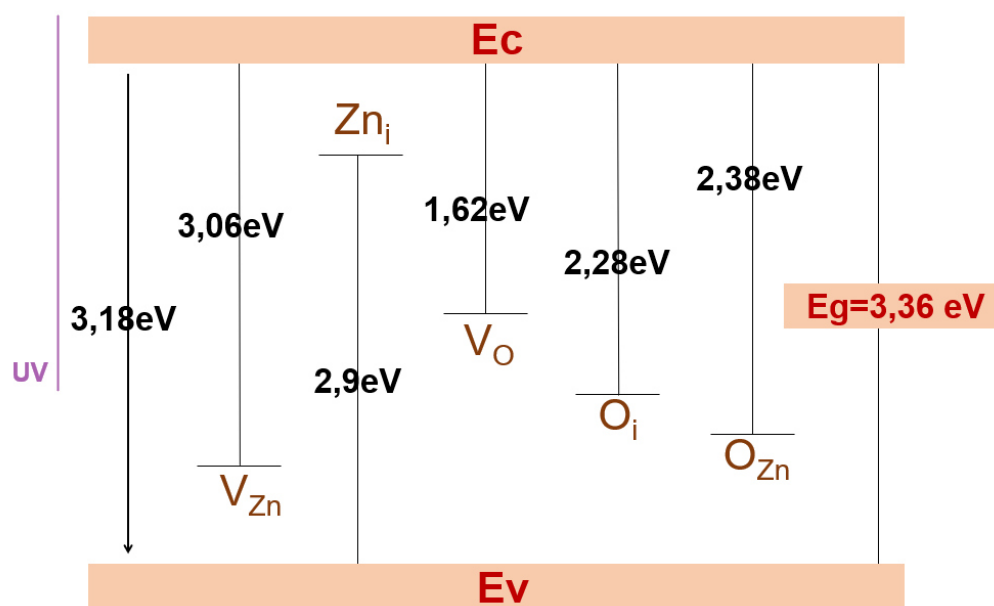


Figura 2.4 – Esboço dos níveis do defeito de ZnO calculado em filmes – Fonte: Próprio autor.

Dentre os vários defeitos observados no ZnO, as vacâncias de oxigênio (V_{O}) e de zinco (V_{Zn}) merecem atenção especial por várias razões. Em primeiro lugar, eles são considerados defeitos com a menor energia de formação no ZnO e, portanto, sua presença no ZnO nominalmente dopado é altamente provável e reconhecível. Em segundo lugar, é amplamente aceito que esses defeitos têm um dos efeitos mais proeminentes e cruciais na modificação do ZnO. Por exemplo, foi relatado que a presença de vacâncias de oxigênio melhoram a utilização da luz ultravioleta e, além disso, expandem a borda de absorção para o espectro da luz visível, levando a um aumento na eficiência de vários processos fotocatalíticos e fotoeletroquímicos [7, 30]. Por essa razão, o ZnO é considerado como um óxido condutor transparente (TCO), sendo altamente transparente à luz visível e eletricamente condutor quando dopado. E com sua abrangente diversidade de propriedades dependendo da dopagem, incluindo uma faixa de condutividade de metálica à isolante, alta transparência, piezoeletricidade, semicondutividade da banda de energia de gap, entre outros [28, 31].

2.2 Óxidos Condutores Transparentes (TCO)

O desenvolvimento de TCOs mais econômicos, com materiais e abordagens diversificados, é um dos grandes avanços recentes. Os derivados desse tipo de material encontram um amplo leque de aplicações, como elementos de aquecimento em janelas de aeronaves [32], ligações elétricas em cristais líquidos [33], telas eletroluminescentes [34], diodos emissores de luz (LEDs) [35] e entre outros. Uma compreensão fundamental das relações entre o processo de crescimento, microestrutura, transporte de carga e transparência, é crucial no desenvolvimento de novos e melhorados TCOs. Adicionalmente, propriedades como espessura, homogeneidade da superfície, comprimento de onda, função de trabalho, estabilidade térmica e química, e toxicidade também podem influenciar na escolha de materiais condutores transparentes e suas aplicações. Mais recentemente (últimas duas décadas), interesse nesses dispositivos/materiais têm sido impulsionado pela demanda no desenvolvimento

de células solares, dispositivos fotoeletroquímicos optoeletrônicos, estáveis e de alta eficiência [36, 37].

Os TCOs usados na indústria são principalmente condutores do tipo *n*, o que significa que sua condução primária é promovida por doadores de elétrons, na medida em que a mobilidade de elétrons é tipicamente maior do que a mobilidade de buracos. Embora haja o desenvolvimento de TCOs do tipo *p*, estes possuem ordens de magnitude inferiores aos TCOs do tipo *n* quando se trata de mobilidade de portadores. Adicionalmente, tanto em TCOs do tipo *p* quanto do tipo *n*, a mobilidade dos portadores de cargas é normalmente limitada pela interação com as interfaces do contorno de grão (em TCOs policristalinos) e com impurezas/dopantes ionizados (em determinada concentração) em TCOs de melhor desempenho [38].

Os principais TCOs de ampla energia de *band gap* e para aplicações de eletrodos são o In_2O_3 , SnO_2 e ZnO , que normalmente são dopados com estanho ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ = ITO), flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$ = FTO) e alumínio ($\text{ZnO}:\text{Al}$ = AZO), respectivamente (Tabela 2.1). Estes materiais são encontrados tanto na forma de filmes finos quanto nanofios, exceto o FTO encontrado somente em forma de filmes finos. A transparência se deve a seus gaps de energia óptica, que é superior a 3,3 eV, levando a uma transparência para comprimento de onda maior que 360 nm [39].

Tabela 2.1 – Comparação entre os parâmetros das principais fontes de TCOs [33].

Parâmetros	Unidade	ZnO	In_2O_3	SnO_2
Gap de Energia	eV	3,3	3,6	3,6
Rede		Hexagonal	Cúbica	Tetragonal
<i>a, c</i>	nm	0,325; 05207	1,012	0,474; 0,319
Densidade	g.cm^{-3}	5,67	7,12	6,99
Temperatura de Fusão	°C	1.975	1.910	1620
Entalpia de Formação	eV	3,6	9,6	6,0

Dos semicondutores da Tabela 2.1, apenas o ZnO apresenta piezoelectricidade, ou seja, ocorre a geração de cargas elétricas quando submetido a uma deformação mecânica. Isso é causado pela polaridade do

óxido de zinco na rede cristalina. A piezoeletricidade do ZnO também induz um processo de dispersão de portadores de carga (espalhamento de modo piezoelétrico), que é importante para a mobilidade de elétrons em cristais de ZnO em baixas temperaturas, o que pode prevenir a recombinação de éxcitons [20].

Para atender às expectativas de demanda crescente e custos de produção mais baixos para aplicações fotovoltaicas e eletrônicas, há a necessidade de desenvolver eletrodos transparentes alternativos de baixo custo [38, 40]. O ITO é o TCO mais utilizado e bem comercializado para dispositivos optoeletrônicos, e atualmente é o óxido condutor transparente “padrão” usado em células solares devido à sua alta transparência óptica, condutividade metálica e alta função de trabalho. Entretanto, apenas da crescente demanda pelos derivados do elemento índio, sua ocorrência na crosta terrestre é baixa (0,05 ppm), sendo encontrado em concentrações muito pequenas e sempre combinado com outros minérios metálicos (subproduto da fundição de outros minérios metálicos, como alumínio, antimônio, cádmio, arsênico e zinco). Consequentemente, vários esforços têm sido feitos para a busca por uma alternativa ao ITO [41, 42].

Recentemente, descobriu-se que o ZnO dopado com alumínio (AZO) é uma das melhores alternativas ao ITO, pois apresenta várias vantagens distintas, como abundância na natureza, não toxicidade, flexibilidade na texturização para formar estruturas de dispersão de luz, e entre outros [40, 43].

2.2.1 Óxido de Zinco dopado com Alumínio (AZO)

A dopagem com íons metálicos trivalentes Al^{3+} , In^{3+} e Ga^{3+} é uma das estratégias mais eficientes para a produção de dispositivos semicondutores de ZnO do *tipo n* e diminuir/controlar a sua resistividade elétrica [44]. Em geral, os filmes finos policristalinos preparados com esse tipo de material apresentam alta transparência e baixa resistividade, o que os tornam atrativos para a fabricação de eletrodos transparentes [45, 46]. Este processo de dopagem permite que a resistividade elétrica dos produtos de ZnO diminua por substituição catiônica (*i.e.*, dos íons Zn^{2+}) por átomos trivalentes, por outro lado, um aumento na

resistividade é observado quando há a dopagem com íons monovalentes [47, 48].

Alguns estudos relatam que os filmes de ZnO:Al apresentam maior transparência em comparação com os de ZnO não dopado. Isso se deve ao aumento da concentração de alumínio, o qual poderia melhorar a integridade da superfície dos filmes, diminuindo quantidade de centros espalhadores de radiação [49], desempenhando um papel vital no controle da transmitância óptica. Porém, há um limite para a quantidade de Al na dopagem, pois há uma relação direta com o aumento no espalhamento e absorção de fótons pelos defeitos cristalinos e portadores de carga. Além disso, pode-se inferir que, além de um nível particular de dopagem com Al, a variação na transmitância é governada principalmente pelos defeitos do cristal induzidos pelo Al [40].

2.3 Síntese de Nanopartículas e Materiais Nanoestruturados

Além das próprias propriedades do ZnO, suas características podem ser aprimoradas/modificadas quando em escala nanométrica ou mesmo quando em escalas maiores, são produzidas com controle nanoestrutural [50].

Em geral, é possível agrupar os vários métodos de síntese de nanopartículas em duas grandes classes: “*top-down*” (“de cima para baixo”) e “*bottom-up*” (“de baixo para cima”), de acordo com as abordagens de construção das partículas, como ilustrado na (Figura 2.5) [50].

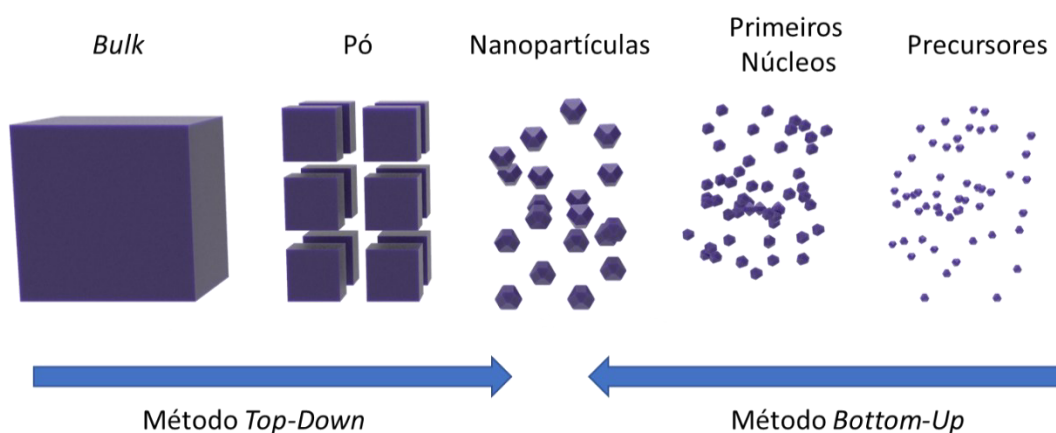


Figura 2.5 - Representação dos métodos “*top-down*” e “*bottom-up*” – Fonte: Próprio autor.

Métodos “*top-down*” geralmente tem a vantagem de produzir nanomateriais que podem ser prontamente adaptados para produção em larga escala, mas podem apresentar alta concentração de defeitos de superfície, grande dispersão de tamanhos e formas, além de difícil obtenção de partículas menores que 50 nm [49–51]. Por outro lado, o método “*bottom-up*” produz nanopartículas com forma e tamanho com características superiores as sínteses “*top-down*”, além de controle efetivo das propriedades de superfície desses materiais por rotas sintéticas em fase líquida [52].

Como um dos principais pontos desse projeto é o de produzir partículas com baixa dispersão de tamanho, com baixa tendência a aglomeração e com controle de forma, ou partículas nanoestruturados, o método de produção das partículas será alinhado aos métodos do tipo “*bottom-up*” em fase líquida, mais especificamente a rota por coprecipitação. Este método provém uma rota simples e de baixo custo para a produção de nanomateriais a partir de precursores iônicos (quando em solução aquosa). Os primeiros núcleos no sistema reacional são formados após um estado de supersaturação dos precursores, e o crescimento por processos de difusão dos íons em solução. em sua superfície, que então se tornará nanopartículas. De modo a se obter partículas com baixa dispersão de tamanhos e controle de formas, o crescimento precisa ser controlado pela temperatura, concentração dos reagentes ou mesmo pela adição de surfactantes [44].

2.3.1 Síntese Hidrotérmica

Embora os protocolos sintéticos “*bottom-up*” possam prover rotas para a produção de nanomateriais, nem sempre estes podem ser nucleados, crescidos ou mesmo cristalizados em sistemas abertos. Em vista disso, o método hidrotérmico proporciona vantagens adicionais, como a alta cristalinidade, distribuição granulométrica uniforme, alta pureza, baixas temperaturas de síntese, equipamento relativamente simples, barato e não gera danos ao meio ambiente. Os métodos utilizados na síntese hidrotérmica são compostos por: (a) utilização de um recipiente fechado, (b) utilização de um solvente, (c) aumento da solubilidade dos minerais, (d) uso de um precursor, (e) emprego de cristais

de origem [53]. A síntese hidrotérmica refere-se à utilização de reações químicas que são realizadas em meio aquoso, que geralmente faz uso de autoclave (Figura 2.6), que é mantida acima da temperatura ambiente e pressão para sintetizar um produto.

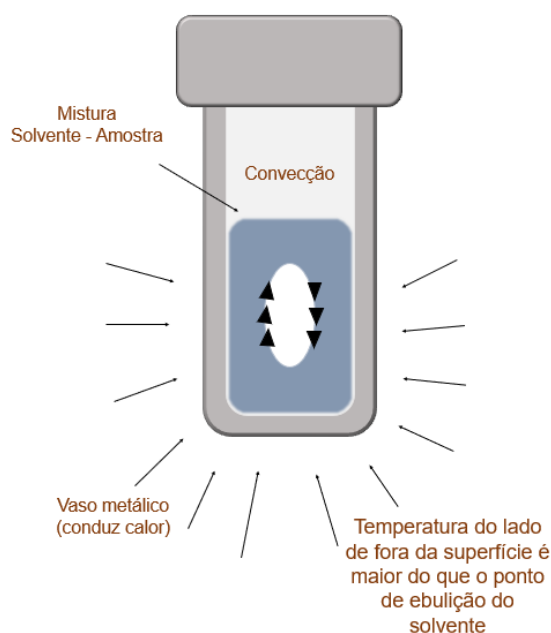


Figura 2.6 – Autoclave utilizado no processo hidrotérmico – Fonte: Próprio autor.

Os principais fatores que influenciam a formação de cristais são a composição, pH, temperatura e o tempo de cristalização. Além disso, a capacidade de precipitar os pós já cristalizados diretamente da solução regula a taxa e uniformiza a nucleação, crescimento e envelhecimento, resultando em um melhor controle do tamanho e morfologia dos cristalitos e em níveis de agregação significativamente reduzidos [54]. Isso não é possível com muitos outros processos de síntese. A cristalização hidrotérmica é um processo de autopurificação, durante o qual o crescimento de cristais tende a rejeitar as impurezas presentes no ambiente de crescimento. Consonantemente, a técnica hidrotérmica oferece vantagens especiais devido à difusividade altamente controlada em um meio de solvente em um sistema fechado [55, 56].

Além do aquecimento convencional (condução térmica), há a possibilidade do uso de radiação de micro-ondas no sistema hidrotérmico,

promovendo novas possibilidades reacionais pelo aumento/modificação da cinética de reação, formação de materiais com diferentes morfologias, menor temperatura de síntese e tempos de processamento reduzidos. Recentemente, o método hidrotérmico assistido por micro-ondas tem sido empregado com sucesso na obtenção de materiais como ZnO, BaTiO₃, CuO e CeO₂ [57, 58].

2.3.2 Síntese Hidrotermal via Micro-ondas

No final da Segunda Guerra Mundial, em meados dos anos 40, nos EUA, durante um projeto de pesquisa relacionado ao radar, o Dr. Percy LeBaron Spencer, um engenheiro da Raytheon Corporation, notou algo anormal. Enquanto trabalhava com magnetrons, que eram usados para gerar sinais de rádio por micro-ondas para radares de combate, Spencer estava em frente a um radar ativo e notou que o chocolate que se encontrava em seu bolso havia derretido. Spencer não foi o primeiro homem a notar esse comportamento, mas foi o primeiro a examiná-lo. Até meados da década de 80, o forno micro-ondas era utilizado apenas para fins domésticos e alimentícios, como descongelar alimentos e cozinhá-los. Por outro lado, nas décadas seguintes, o uso do micro-ondas tornou-se uma fonte de aquecimento em processos reacionais [59, 60].

A radiação micro-ondas compreende parte do espectro eletromagnético com comprimento de onda (λ) entre 1 mm e 1 m (Figura 2.7), abrangendo uma faixa de frequência entre 300 MHz ($\lambda = 1$ m) e 300 GHz ($\lambda = 1$ mm). Para evitar interferências nos sinais de telecomunicações, acordos internacionais atribuíram algumas frequências específicas para fins industriais, científicos e médicos. Devido ao uso frequente de radiação de micro-ondas em telecomunicações, foram designadas frequências individuais para campos específicos. Por exemplo, os fornos de micro-ondas e equipamentos de laboratório foram atribuídos à frequência de 2,45 GHz, que corresponde a um comprimento de onda de 12,25 cm [61].

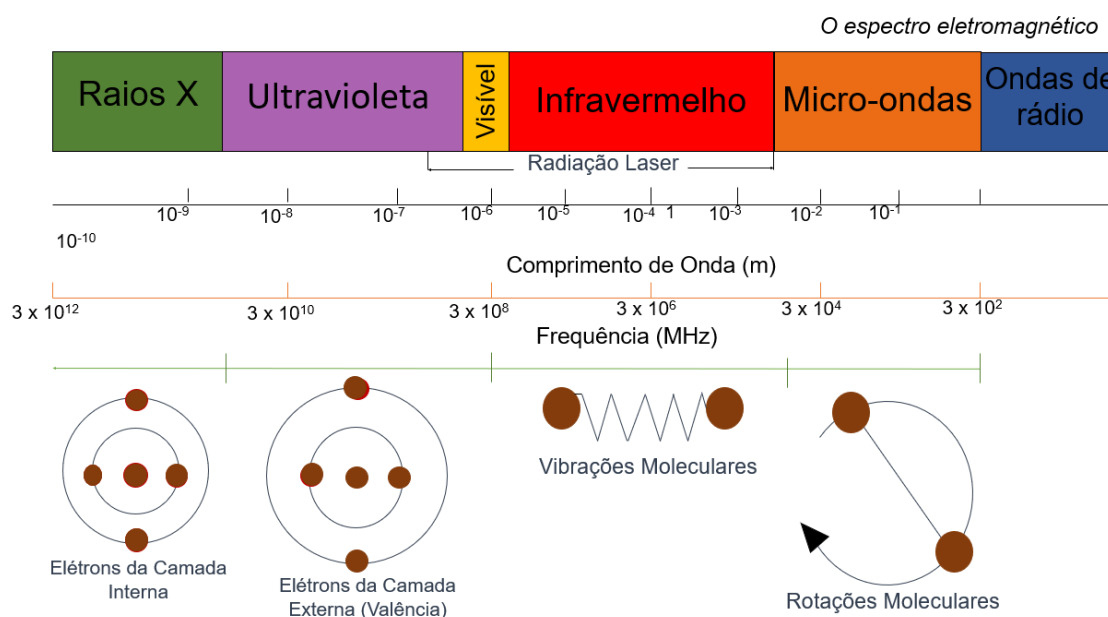


Figura 2.7 – O espectro eletromagnético – Fonte: Próprio autor.

No processamento térmico convencional, inicialmente ocorre o aquecimento da superfície do material e somente depois, por meio de processos de convecção e condução, a energia térmica é transferida para o interior do corpo cerâmico. Em contraste, a interação da radiação micro-ondas possibilita o aquecimento volumétrico. Neste processo, a radiação eletromagnética é transformada em calor diretamente dentro do material por meio da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético. Isso possibilita o aquecimento interno e volumétrico do material, resultando em formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos, em comparação com o processo de aquecimento convencional [62, 63].

As interações entre ondas e matéria envolvem mecanismos relacionados à transferência de energia da onda para o material, manifestando-se através de perdas dielétricas, magnéticas e condutivas. Esses fenômenos resultam no aquecimento do material e derivam de diferentes interações entre as micro-ondas e a substância, como condução de cargas através da interação com o campo elétrico oscilante, gerando corrente elétrica e calor por efeito Joule, além da polarização. A polarização é induzida por três princípios distintos: cargas espaciais decorrentes da condução elétrica localizada, rotação de dipolos e polarização iônica relacionada ao infravermelho distante. Todas estas perdas

podem ser descritas em termos da permissividade do material, que está relacionada à interação entre um campo elétrico e o material. A permissividade (ϵ_r^*) é uma propriedade complexa que pode ser representada da seguinte maneira (Equação 2.1):

$$\epsilon_r^* = \epsilon_r' + j\epsilon_r'' \quad (2.1)$$

Onde ϵ_r' representa a constante dielétrica e a parte imaginária ($j\epsilon_r''$) as perdas mencionadas acima. A razão entre a parte imaginária e a real é chamada de tangente de perda dielétrica ($\tan\delta = \epsilon_r''/\epsilon_r'$) está associado à quantidade de energia que o material retém ao interagir com a radiação micro-ondas [63, 64].

A interação da radiação de micro-ondas em um material pode ser dividida em três tipos (Figura 2.8): absorção, transmissão e reflexão. Substâncias polares (por exemplo, solventes como H₂O e etilenoglicol) absorvem a radiação de micro-ondas e, como resultado, são aquecidas. Substâncias apolares, por outro lado, têm baixa interação com a radiação de micro-ondas e, portanto, atuam como um meio transparente para as micro-ondas. O terceiro tipo inclui substâncias como condutores elétricos, por exemplo, metais, que refletem a radiação de micro-ondas de suas superfícies [61, 65].

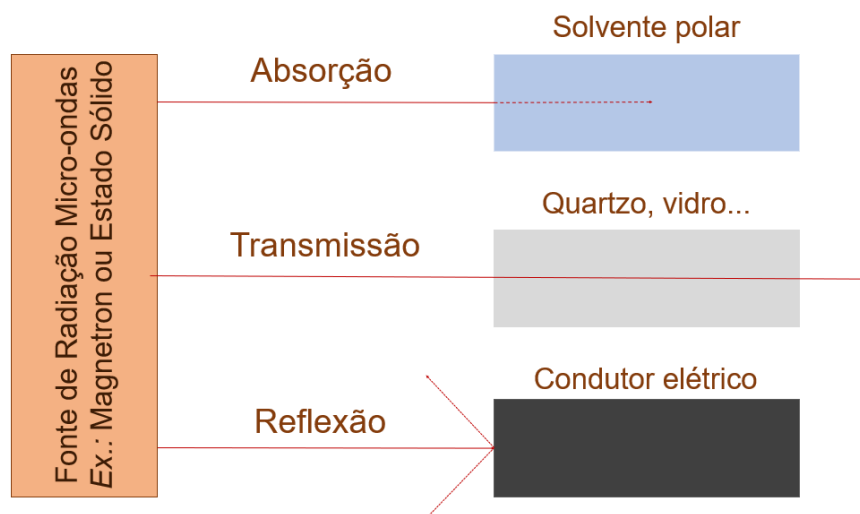


Figura 2.8 – Interação da radiação micro-ondas com diferentes materiais: materiais absorventes (solventes polares), materiais isolantes (PTFE, quartzo, vidros), condutores elétricos (metais) - Adap.[60].

Com base nas informações previamente mencionadas acerca da interação entre ondas e matéria, é possível enfatizar os benefícios decorrentes da utilização de micro-ondas como fonte de aquecimento. Essas vantagens incluem a capacidade de aquecer materiais seletivamente, a velocidade rápida de aquecimento (permitindo altas taxas de aquecimento), o aquecimento sem contato direto com a amostra (reduzindo o risco de contaminação), e a facilidade de operação e a ausência de inércia térmica. Por exemplo, em um estudo sistemático realizado por Strachowski *et al.* [66], foram comparados diferentes métodos de estimulação de reação para a obtenção de ZnO. Verificou-se que o nanomaterial com composição de fases mais próxima ao ZnO puro foi obtido por síntese por micro-ondas utilizando uma autoclave tradicional. O uso do reator de micro-ondas permitiu reduzir o tempo de reação várias vezes e também produziu o produto com maior grau de pureza [15, 66].

2.3.3 Filmes Finos

Em geral, a utilização de TCOs são na forma de filmes finos. Em ciência dos materiais, os filmes finos referem-se a um tipo de camada de material que possui uma espessura (nanômetros a micrômetros) relativamente pequena em comparação com seu comprimento e largura. Há diversos protocolos de preparação destes filmes quando os precursores desses filmes estão na forma aquosa ou em forma de coloides (Figura 2.9), sendo os métodos mais comuns o *spin coating* e o *dip coating* [67]. Tais métodos podem fornecer filmes adequados para as diversas finalidades tecnológicas, porém além de ser uma etapa adicional a própria manufatura, é necessário o alto controle das características das soluções precursoras (*i.e.*, viscosidade, concentrações, pH) e parâmetros de processamento (*i.e.*, temperatura, taxa de evaporação, pressão de vapor, taxa de deposição) que exigem adicionais estudos. Por outro lado, outras técnicas como a deposição física de vapor (PVD) e deposição química de vapor (CVD) facilitam a padronização reacional pela síntese *in situ* (*i.e.*, síntese e processamento concomitantes), com controle das propriedades finais dos

materiais. Porém, tais equipamentos possuem alto custo de implementação e, por vezes, de difícil implementação em maiores escalas [67, 68].

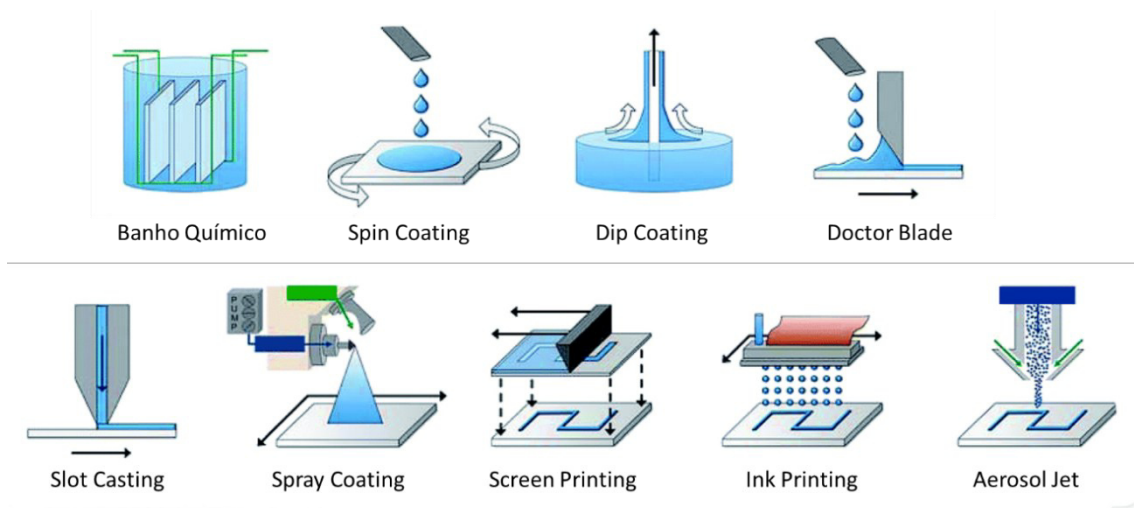


Figura 2.9 - Principais métodos de produção de filmes finos - Adap.[69].

Em face destes desafios, novos métodos de processamento de filmes finos são buscados, notoriamente pela associação de simples etapas (preferencialmente com a síntese e deposição concomitantes), baixo custo, reproduzíveis, fácil implementação e que garantam as propriedades finais desejadas dos materiais [68].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Materiais e Reagentes

Para a execução das reações químicas e deposições *in situ* de filmes finos foram utilizados os reagentes da Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Reagentes utilizados neste trabalho

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Acetato de Zinco	$ZnC_4H_6O_4$	Sigma-Aldrich	99,99 % (Análise de Traços de Metais ≤ 150 ppm)
Acetato de Alumínio	$C_2H_5AlO_4$	Sigma-Aldrich	P.A.
Hidróxido de Amônio	NH_4OH	Synth	85 % em peso/água.
Ácido Fluorídrico	HF	Synth	40 % em peso/água.

3.1.1 Síntese das Nanopartículas de Óxido de Zinco Puro e Dopadas com Alumínio por Rota Hidrotermal por Aquecimento Convencional

Para a síntese das partículas de ZnO puro, 20 mmol de acetato de zinco ($ZnC_4H_6O_4$) foram adicionados em 50 mL de água destilada. A mistura foi deixada em constante agitação e em temperatura ambiente até a completa dissolução dos reagentes. Após este período, foi adicionado 0,2 mL de hidróxido de amônio (NH_4OH), sendo a solução resultante submetida a tratamento térmico convencional a 90 °C por 2 horas, como ilustrado na Figura 3.1. O precipitado resultante foi lavado por pelo menos 3 vezes pela seguinte sequência: centrifugação, descarte do sobrenadante, adição de alíquota de água destilada e redispersão em banho ultrassônico (Figura 3.2).

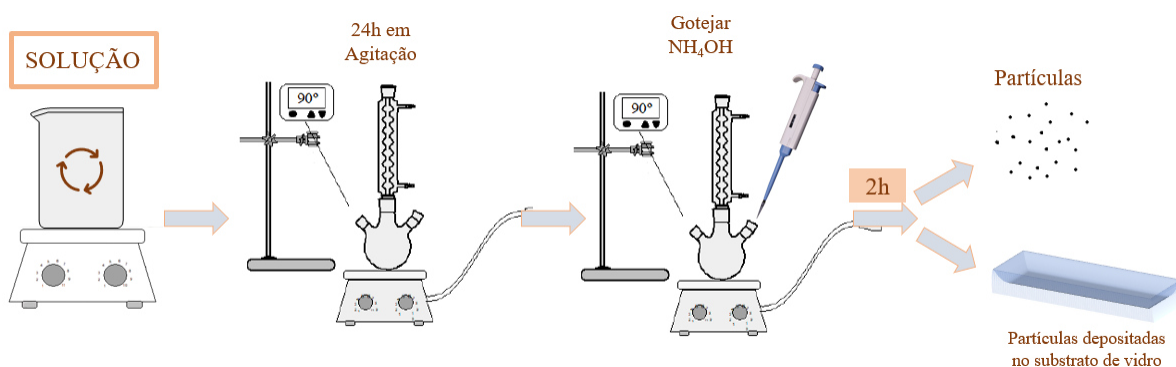


Figura 3.1 – Esquema do processo de síntese hidrotérmica convencional – Fonte: Próprio autor..

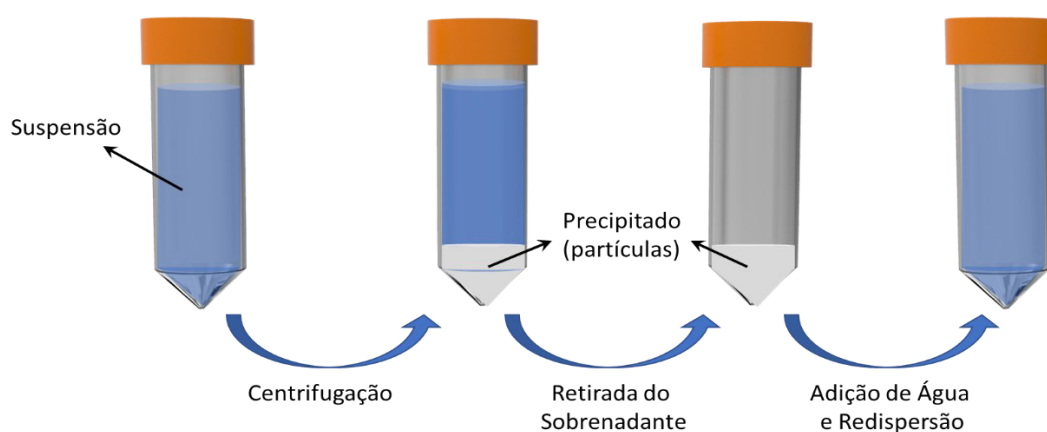


Figura 3.2 – Processo de limpeza do produto final – Fonte: Próprio autor.

Para a produção das partículas de ZnO dopado com Al pela rota hidrotérmica com aquecimento convencional, o mesmo protocolo sintético anteriormente descrito foi feito, porém a solução aquosa inicial foi composta de 20 mmol de acetato de zinco ($\text{ZnC}_4\text{H}_6\text{O}_4$) e 0,25 mol de acetato de alumínio ($\text{C}_2\text{H}_5\text{AlO}_4$). A concentração de Al no ZnO foi escolhida por apresentar um bom balanço entre transmitância, *band gap* e resistividade resultante dos filmes finos segundo a literatura (segundo aplicações de TCOs para células solares) [5].

3.1.2 Síntese das Nanopartículas de Óxido de Zinco Puro e Dopadas com Alumínio por Rota Hidrotermal por Aquecimento por Micro-ondas

Para a síntese das partículas de ZnO puro e dopadas com Al pela rota hidrotermal por aquecimento micro-ondas, as mesmas concentrações e protocolos anteriormente descritos (hidrotermal com aquecimento convencional) foram seguidos. Porém, devido ao rápido processo de nucleação e crescimento proporcionado pela interação entre a radiação micro-ondas e os reagentes, tempos reacionais menores foram seguidos. Assim, após a produção da solução precursora, esta foi levada para o autoclave, cuja parte interna é revestida com Teflon, e submetido a 160 °C por 40 minutos. Após esse tempo, o sistema foi deixado para esfriar naturalmente (Figura 3.3).

Para as sínteses envolvendo aquecimento por radiação micro-ondas foi utilizado um forno micro-ondas Synthos 3000, Anton Paar GmbH, operando a 400 W, com tubos de Teflon de 100 mL.



Figura 3.3 – Processo esquemático da síntese hidrotérmica via micro-ondas – Fonte: Próprio autor.

3.1.3 Produção de Filmes Finos de AZO

Além das sínteses das partículas de ZnO puras e dopadas com Al, este trabalho tem como foco a produção de filmes finos de ZnO dopados com Al por uma rota *in situ*, ou seja, a síntese do material é feita juntamente à formação/estruturação do seu filme fino.

Para tal busca, foi utilizado como substrato de crescimento/estruturação dos filmes lâminas de vidro (comumente utilizadas como suporte para microscopia ótica, transmitância $\geq 90\%$ entre 250 e 1200 nm) de espessura de ~ 1 mm. Antes do uso, as lâminas foram limpas por banho ultrassônico em água destilada. O procedimento foi realizado em três séries de repetição para garantir uma remoção eficiente de resíduos e impurezas presentes nas superfícies das lâminas.

De forma a entender e controlar a nucleação e crescimento na superfície destes substratos, alguns experimentos foram realizados com lâminas de vidro tratadas quimicamente com ácido fluorídrico. Este tratamento foi feito expondo a lâmina ao ácido por um minuto, seguido imediatamente por um minuto fora do ácido para controlar a taxa de ataque. Após a exposição ao ácido, a lâmina foi prontamente limpa com água destilada para interromper o processo de ataque e remover quaisquer resíduos ácidos.

Para o estudo da formação de filmes finos de AZO dopados com Al, os mesmos protocolos de sínteses descritos anteriormente, tanto por rota hidrotermal com aquecimento convencional quanto para aquecimento por micro-ondas, porém com a inserção de uma lâmina de vidro/substrato durante a reação (Figuras 3.1 e 3.3). Após as sínteses/processamentos, estas lâminas foram lavadas com água destilada e deixadas secar em dessecador, a temperatura ambiente.

3.1.4 Identificação das Amostras Preparadas

De modo a facilitar a identificação das amostras neste trabalho, identificou-se cada sistema de partículas e substratos submetidos a processamento de acordo com as Tabelas 3.2 e 3.3.

Tabela 3.2 - Identificação das partículas de ZnO puras e dopadas com Al neste trabalho, de acordo com a rota sintética.

Amostras	Rota Sintética	
	Hidrotermal Convencional	Hidrotermal assistida por Micro-ondas
ZnO Puro	HZnO	MZnO
ZnO dopado com Al	HAZO	MAZO
ZnO dopado com Al em baixa concentração		MAZO _b

Tabela 3.3 - Identificação das partículas sintetizadas com substrato de vidro.

Amostras	Rota Sintética/Processamento	
	Hidrotermal Convencional	Hidrotermal assistida por Micro-ondas
ZnO:Al no Substrato sem tratamento químico		MAZO-ST
ZnO:Al no substrato com tratamento químico		MAZO-T

3.2. Caracterização das Partículas e Amostras

3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

As amostras de ZnO puras e dopadas com Al foram caracterizadas estruturalmente em um Difratorômetro de Raio X de marca Bruker, modelo D8 Advance ECO. O equipamento é constituído de um ânodo de cobre com linha de emissão característica de 1,54 Å / 8,047 keV (Cu-K_{α1}) e opera na potência de 1,0 kW (40 kV x 25 mA). Foi empregado uma taxa de varredura de 2°/min no intervalo (2θ) de 10° a 90°. Os difratogramas resultantes das amostras foram comparados com os padrões de difração segundo as fichas cristalográficas ICSD (*Inorganic Crystal Structure Database*).

3.2.2 Espectroscopia Raman

A técnica de espectroscopia Raman envolve a dispersão inelástica da luz visível ao incidir sobre um material, o que resulta em uma alteração nas frequências da luz espalhada em comparação à luz incidente. Esse fenômeno possibilita a identificação das estruturas dos materiais com base em seus modos vibracionais. As medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier (FT-Raman) foram realizadas a temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha), equipado com um laser de Nd: YAG ($\lambda = 1064$ nm) operado em 100 mW. As medidas foram realizadas na região compreendida entre 30 cm^{-1} a 1200 cm^{-1} com 32 varreduras e resolução espectral de 4 cm^{-1} .

3.2.3 Espectroscopia de Reflectância Difusa na região do UV-vis (ERD)

A análise por espectroscopia na região do ultravioleta-visível das amostras na forma de pó foi realizada em um equipamento da marca Varian, modelo Cary 5G, com um comprimento de onda na faixa de 200 a 800 nm e programado para o modo de reflectância difusa. Com base nos resultados obtidos dos espectros de reflectância, foi possível estimar o valor de energia da “*band gap* óptico” dos materiais, determinada por meio dos espectros de UV-vis utilizando a equação 3.1 proposta por Wood e Tauc [70], cujo estudo propõem que a energia *band gap* está relacionado com a absorbância (α) e com a energia do fóton ($h\nu$), sendo a seguinte equação proposta:

$$h\nu\alpha = C_1(h\nu - E_{gap})^\gamma \quad (3.1)$$

Onde h é a constante de Planck, ν a frequência, α a absorbância, E_{gap} a energia de *band gap* e γ uma constante relacionada a diferentes tipos de transições eletrônicas.

3.2.4 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

As partículas usadas preparadas neste trabalho foram caracterizadas por espectroscopia na Região do Infravermelho com transformada de Fourier, no modo de refletância difusa (DRIFTS). A técnica é utilizada para a identificação das unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas. As bandas registradas são decorrentes da absorção da radiação eletromagnética resultante dos movimentos de rotação, torção, deformação e vibração dos átomos constituintes dos cristais. Para a aquisição das medidas foi utilizado o equipamento da marca Bruker modelo Vertex 70, com acessório de refletância difusa da Harrick-Praying Mantis™. Os parâmetros de operação do equipamento foram: a) coleta de dados em Kubelka-Munk, b) resolução de 4 cm^{-1} ; c) 256 varreduras; d) faixa do espectro entre 4000 e 600 cm^{-1} .

3.2.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Para a análise da distribuição de tamanho, forma e fase cristalina das partículas de ZnO puras e dopadas com Al, foi utilizado a técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram feitas em um microscópio eletrônico de transmissão modelo Tecnai F20 FEI (modo transmissão/ HRTEM), operando a 200kV. As amostras foram preparadas pelo simples gotejamento da suspensão aquosa (diluída) das partículas preparadas em *grids* de cobre com fina camada de carbono amorfo (~ 5 nm).

3.2.6 Microscopia Ótica (MO)

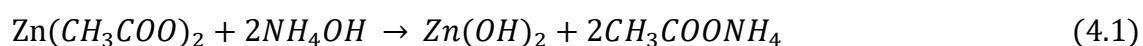
Os substratos com os filmes finos/estruturas produzidas foram caracterizados morfologicamente pela técnica de microscopia ótica utilizando um equipamento do modelo OLYMPUS BX41M-LED do Departamento de Engenharia de Materiais – DEMa/UFSCar.

3.2.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os substratos com os filmes finos/estruturas produzidas foram caracterizados morfolologicamente pela técnica de microscopia eletrônica de varredura de alta resolução (MEV-FEG), empregando o equipamento de modelo supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha), com tensão de aceleração entre 1 e 5 kV. As amostras foram preparadas pela partição de pequena parte de cada substrato com as estruturas e fixadas em um porta amostra de alumínio, utilizando fita de carbono. Não foi realizada nenhuma deposição de filme condutor, de modo a evitar qualquer mascaramento das estruturas da superfície das amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

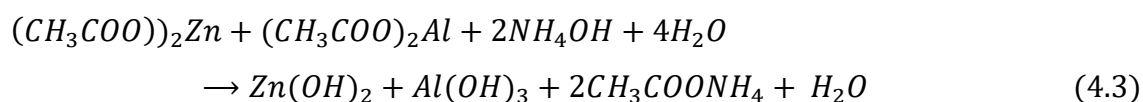
Como discutido na sessão anterior, as partículas de ZnO pura e dopadas com Al foram sintetizados por meio pela rota hidrotermal (coprecipitação) por aquecimento convencional e por radiação por micro-ondas, sendo o hidróxido de amônio utilizado como agente de precipitação. Em ambas as rotas, há a formação do hidróxido de zinco (aparência de um gel esbranquiçado, insolúvel no sistema reacional aquoso), em virtude da reação entre o acetato de zinco e o hidróxido de sódio (Equação 4.1):



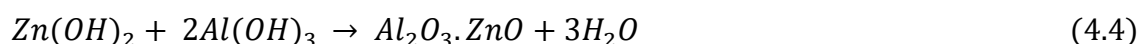
Por sua vez, em virtude da temperatura reacional, há a desidratação do hidróxido de zinco, formando os núcleos de ZnO (Equação 4.2). Estes, núcleos por sua vez, prosseguem em processos de crescimento por adição de núcleos (de acordo com a disponibilidade dos precursores) ou em processos de coalescência e/ou agregação. Mais sobre estes fenômenos serão discutidos adiante.



Já as reações de síntese das partículas de ZnO dopadas com Al, um processo reacional semelhante ocorre, porém com a presença da formação do hidróxido de alumínio (também com aparência de um gel esbranquiçado, insolúvel no sistema reacional aquoso) (Equação 4.3). Nesta etapa, há a aproximação/homogeneização dos precursores de zinco e alumínio, devido a agitação constante da reação.



Da mesma forma, em virtude da temperatura reacional, há a progressiva desidratação dos hidróxidos de zinco e de alumínio, formando os núcleos de ZnO:Al (Equação 4.4). Estes, núcleos por sua vez, prosseguem pelos mesmos processos de crescimento.



4.1 Caracterização das Nanopartículas

4.1.1 Difração de Raios X (DRX)

As Figuras 4.1 e 4.2 mostram as difrações de raios X das amostras obtidas tanto por meio de síntese hidrotermal por aquecimento convencional quanto por radiação micro-ondas. Os padrões das amostras HZnO, MZnO possuem um acentuado grau de cristalinidade, são observados picos característicos nos ângulos 2θ em aproximadamente: 32° (100), 35° (200), 37° (001), 48° (102), 57° (110), 63° (103), 67° (112) e 69° (201), que são característicos à estrutura cristalina hexagonal do ZnO (wurtzita). Em relação aos picos de ZnO, não foram observados outros picos residuais, sendo possível indexar o difratograma com a ficha cristalográfica ICSD 13953, além de ser coerente com outros trabalhos da literatura [71].

Já nos difratogramas relacionados ao AZO (HAZO e MAZO), embora tenham evidentemente os principais picos cristalográficos da estrutura wurtzita, possuem um comportamento distinto quanto a intensidade e alargamento dos picos. Tanto para HAZO quanto para o MAZO, os picos apresentam maior intensidade relativa em aproximadamente 36° , indicando uma preferência de crescimento nas direções (002) e (101), em contraposição à direção (110). Como analisado nas imagens, a dopagem de alumínio reduz a intensidade dos picos de difração em relação às amostras de ZnO, evidenciando que a dopagem de alumínio poderia reduzir a natureza cristalina do ZnO ou proporcionar uma mudança mais drástica do tamanho médio dos cristalitos (neste caso, para tamanhos médios menores). Alguns autores sugerem que a redução da intensidade dos picos e alargamento destes poderia ser evidencia de menor cristalinidade em face de uma possível amorfização da superfície das partículas

promovidas pela presença do Al [72]. Este íon poderia facilitar tal amorfização superficial pela distorção de sua rede. Essa mesma observação foi relatada em estudos anteriores com dopagem de ZnO com alta concentração de Al [72]. Por outro lado, como será exposto adiante neste trabalho, tais modificações estão provavelmente relacionadas ao pequeno tamanho médio dos cristalitos das amostras.

O tamanho médio do cristalito (D) foi calculado a partir da análise de DRX usando a equação de Scherrer, mostrada na Equação 4.1, onde k é o comprimento de onda da fonte de raios X (1,5406 Å), b é a largura completa a meia altura (FWHM) da intensidade da linha de difração, h é o ângulo de Bragg para o pico medido e K é uma constante igual a 0,89. Os tamanhos cristalinos médios foram calculados para HZnO (32,12 nm), MZnO (22 nm) e MAZO (11,74 nm). O tamanho médio para HAZO não foi calculado devido ao maior erro envolvido nos cálculos. Comparando as amostras sintetizadas pelo método hidrotérmico por aquecimento por micro-ondas, o tamanho do cristal diminuiu em 10,26 nm após a dopagem.

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (4.5)$$

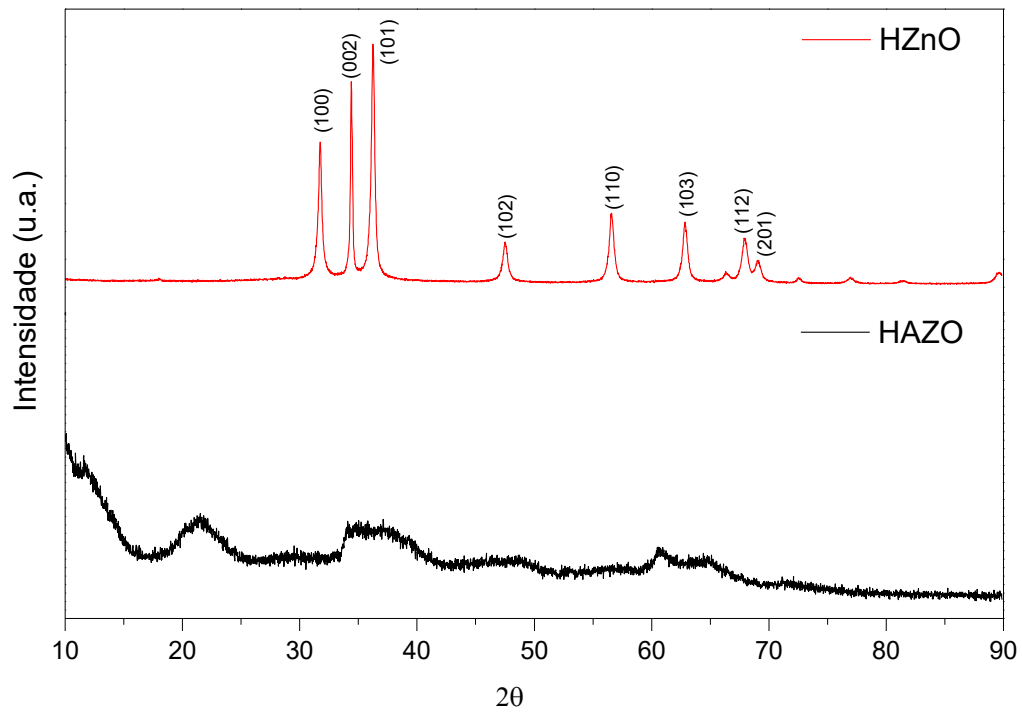


Figura 4.1 – Difratoograma de raios X das amostras HZnO e HAZO.

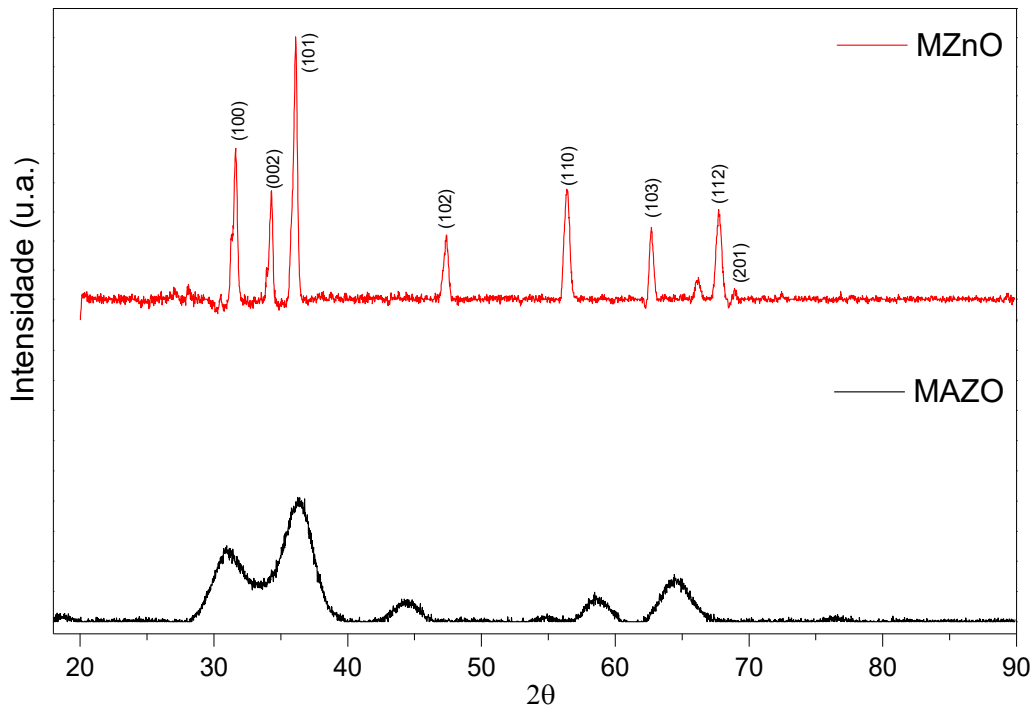


Figura 4.2 – Difratoograma de raios X das amostras MZnO e MAZO.

4.1.2 Espectroscopia de Reflectância Difusa (ERD)

A Figura 4.3 mostra a medida de espectroscopia de reflectância difusa (EDR) para as amostras de ZnO puras e dopadas com Al. Através da teoria proposta por Wood e Tauc, calculou-se os valores de *band gap* das amostras, de acordo com a Tabela 4.1. De acordo com o cálculo, foi determinado que a transição eletrônica nos materiais é direta ($\gamma = 0,5$), cujos valores de *band gap* encontrados são relativamente próximos (entre 3,28 eV e 3,43 eV). Dentre as amostras, a HZnO foi a que apresentou um valor maior (3,43 eV). A literatura indica que valores entre 3,28 eV e 3,33 eV para o ZnO e entre 3,32 eV e 3,77 eV para o ZnO dopado com Al, sendo esta última variação de valores dependente da concentração de Al [73, 74]. A princípio não foi evidenciado uma correlação direta entre a concentração de Al nas amostras e os valores de *band gap*, porém este valor também é influenciado pela microestrutura das partículas. De fato, como será visto adiante pelas imagens de microscopia eletrônica de transmissão, as partículas de HZnO possuem organização microestrutural distinta das demais, tendo cada partícula uma organização policristalina.

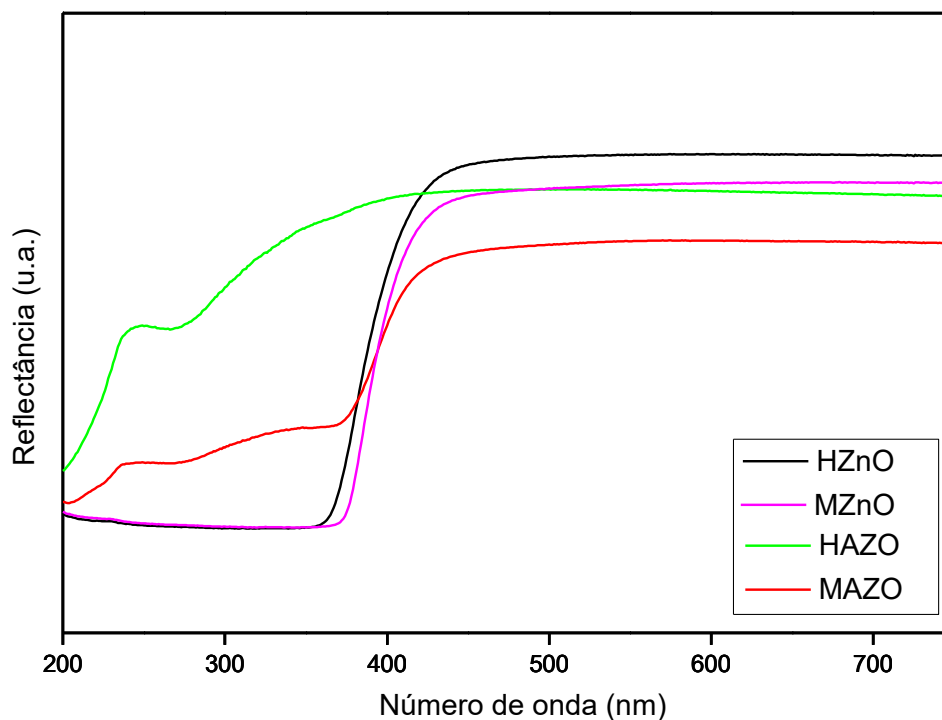


Figura 4.3 – Gráfico de reflectância difusa de todas as amostras de síntese.

Tabela 4.1 - Valores de *band gap* encontrados para os pós de ZnO puro e dopados com Al.

Amostras	Band Gap (eV)
HZnO	3,43
MZnO	3,33
HAZO	3,28
MAZO	3,28

4.1.3 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras de ZnO puras e dopadas são mostrados na Figura 4.4. A banda observada tanto em HZnO, MZnO quanto em HAZO e MAZO em 440 e 500 cm^{-1} é atribuída às vibrações de estiramento Zn-O. A banda ampla observada na faixa de 700-950 cm^{-1} indica a existência da natureza cristalina-amorfa do AZO. Embora os picos observados em 450 e 550 cm^{-1} sejam devido à vibração de estiramento Al-O e em 1400 cm^{-1} devido à vibração de flexão Al-O. A banda fraca observada em 1650 cm^{-1} e a banda larga entre 3000 e 3600 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de flexão H-O-H adsorvidas e às vibrações de estiramento O-H, respectivamente.

Ao comparar todas as amostras, podemos observar bandas de amorfização nas amostras dopadas, o que pode ser atribuído à presença de Al na rede cristalina. Entre as amostras dopadas, a amostra HAZO apresenta espectros mais característicos de uma maior presença de Al no material, que pode não ter sido completamente incorporado na rede do ZnO. Por outro lado, a maioria das amostras se mostraram condizentes com a encontrada na literatura [75].

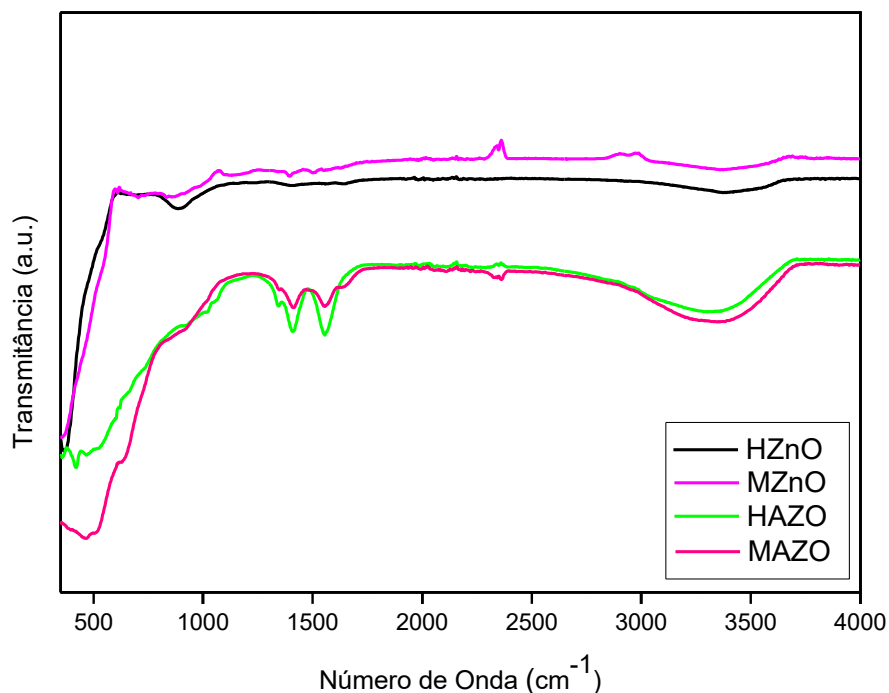


Figura 4.4 – Espectroscopia FTIR das amostras dopadas e não dopadas.

4.1.4 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman obtidos pelos diferentes métodos são apresentados na Figura 4.5. O pico mais nítido e forte está localizado em cerca de 450 cm^{-1} , o que pode ser atribuído à frequência alta do ZnO, sendo este o modo mais intenso na estrutura cristalina wurtzita.

No espectro de MAZO, os picos levemente observados em 220, 620 e 960 cm^{-1} não correspondem aos modos normais do ZnO e são atribuídos a modos vibracionais de defeitos nas amostras de AZO. O pico observado em 580 cm^{-1} surge devido a defeitos como vacâncias de zinco-oxigênio ou intersticiais de zinco, entre outros defeitos. Os resultados da espectroscopia Raman das amostras de AZO indicam claramente que a dopagem de Al criou defeitos na estequiometria de ZnO, devido a vacâncias de oxigênio/zinco e reduziu a simetria cristalina.

Um pico fraco em 580 cm^{-1} está presente tanto nas nanopartículas de ZnO não dopadas quanto nas dopadas, sendo mais visível no espectro da amostra MAZO, e está diretamente relacionado à presença de impurezas e à formação de defeitos, como vacâncias de oxigênio e intersticiais de Zn. Porém, a baixa

intensidade indica que o nível de concentração de defeitos nas amostras de ZnO não dopadas e dopadas é muito baixo, o que sugere uma boa cristalinidade dos materiais.

Em suma, nenhuma outra fase é identificada, o que sugere que os íons de Al são incorporados intersticialmente na rede de ZnO quando dopados, confirmando os resultados de difração de raios X, estando em consonância com trabalhos na literatura [76].

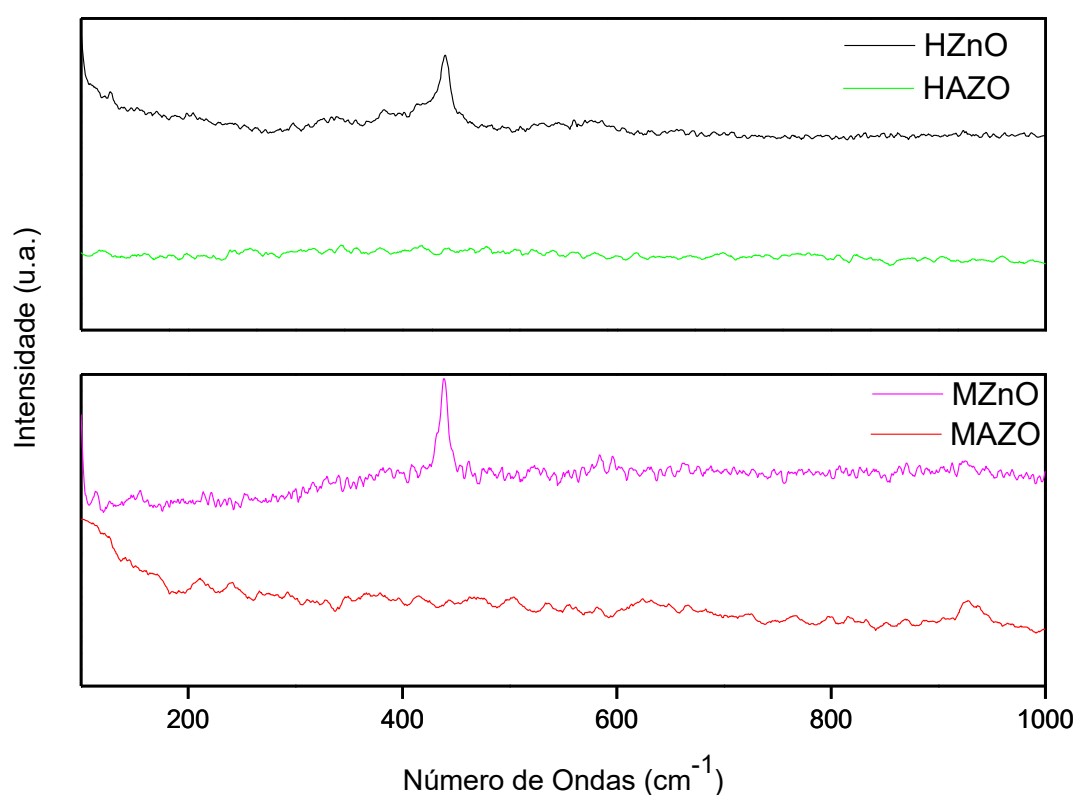


Figura 4.5 - Espectros Raman dos ZnOs puros e dopados com Al. A intensidade Raman está na faixa espectral de 100-1000 cm⁻¹.

4.1.5 Microscopia eletrônica transmissão (MET)

As Figuras 4.6 a 4.10 mostram as imagens de microscopia eletrônica de transmissão das partículas sintetizadas neste trabalho. A primeira caracterização, da amostra HZnO (Figura 4.6 (a)-(d)), mostra que a rota sintética produziu partículas acima de 100 nm, com distribuição de tamanhos mais larga

(em comparação as outras amostras) e tamanho médio de 430 nm (Figura 4.6 (f)).

Esta estrutura elipsoide resultante não é comum para esta rota sintética, de acordo com trabalhos que utilizaram os mesmos precursores reacionais [71, 77]. Por outro lado, uma estrutura similar foi encontrada por Flores *et al.* [78] utilizando procedimento sintético semelhante, porém com a adição de ácido etilenodiamino tetra-acético (EDTA) como agente quelante e pH básico (9,0). Neste estudo, o EDTA foi usado para aumentar a homogeneidade reacional e, conseqüentemente, prover uniformidade do processo de nucleação e nucleação. Os possíveis crescimentos diferenciados foram correlacionados a própria energia interfacial das facetas dos cristais e a processos de agregação e coalescência. Da mesma forma, pode-se inferir que a síntese da amostra HZnO possa ter seguido pelo mesmo caminho reacional. Porém, em contraposição a alguns estudos, a síntese do HZnO pode ter tido um protocolo de homogeneização (agitação mecânica vigorosa) mais efetivo, sendo suficiente para separar os precursores no meio reacional.

Como observado nas Figuras (b) e (c), as partículas elipsoides de HZnO possuem uma estrutura policristalina, indicando que no processo reacional houve a nucleação das partículas com posterior etapa de crescimento com processos de coalescência e/ou agregação de partículas. Embora seja difícil de inferir pelas imagens qual o peso de cada processo para a formação das estruturas elipsoides, é perceptível que o crescimento seguiu um padrão e, conseqüentemente, para um estado microestrutural mais próximo do de menor energia.

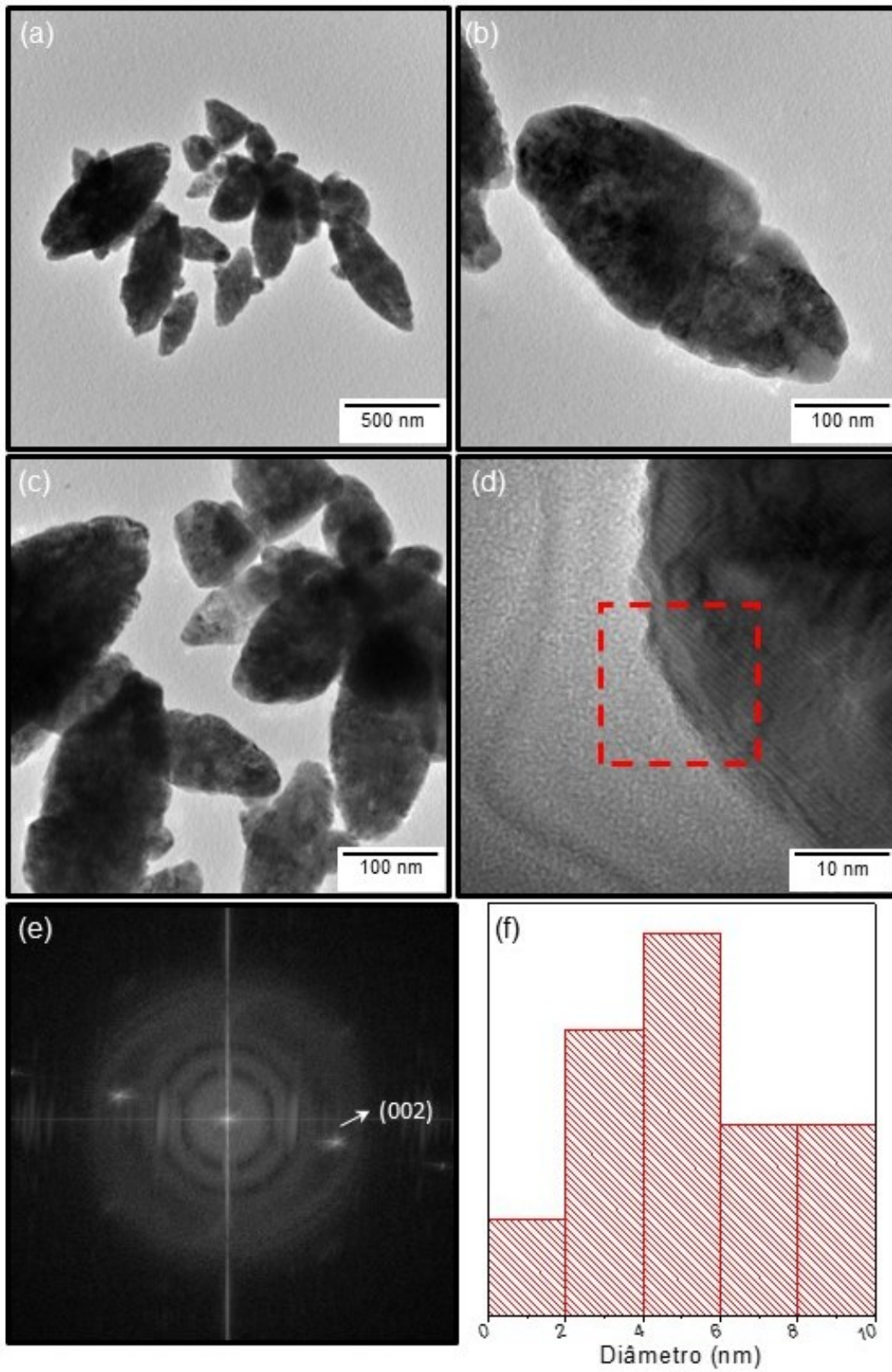


Figura 4.6 – Análise de MET da amostra HZnO. (a)-(c) visão geral das partículas; (d) detalhe em alta magnificação de uma partícula e (e) FFT da região destacada; (f) distribuição de tamanhos de partículas.

A (poli)cristalinidade das amostras de HZnO pode ser observada pelas micrografias das Figuras (c)-(d), sendo a Figura (e) a transformada rápida de Fourier (FFT) da área vermelha indicada pelo quadrado tracejado na Figura (d). Segundo a FFT é possível observar a distância de 0,16 nm, correspondente a família de planos cristalinos {200}. O tamanho dos domínios cristalinos da amostra HZnO apresentou tamanhos relativamente maiores em comparação às outras amostras, o que se traduziu no seu difratograma com picos mais definidos (*i.e.*, não alargados) (Figura 4.1).

Por outro lado, quando a reação a mesma reação foi conduzida com aquecimento micro-ondas, houve uma grande mudança das partículas resultantes. Como observado pelas Figura 4.2 (a)-(c), a síntese das amostras MZnO propiciou a formação de partículas em escala nanométrica, com tamanhos abaixo de 9 nm e média de 4,5 nm (Figura 4.2 (e)). Ao contrário das amostras de HZnO, o processo de crescimento das partículas após a nucleação foi mitigado. Como é de conhecimento, o aquecimento por radiação micro-ondas proporciona uma melhor homogeneização térmica do meio reacional, contribuindo para nucleação uniforme. Na teórica clássica de nucleação (homogênea), a energia livre para nucleação (ΔG) depende de um balanço energético competitivo entre a nucleação/formação de novas interfaces ($4\pi r^2 \gamma$, onde r é o raio do núcleo e γ a energia interfacial) e a sua dissolução ($4/3 \pi r^3 \Delta G_V$). No estado enérgico onde a livre para nucleação é igual a zero (*i.e.*, equilíbrio) há um raio crítico de núcleo em que, caso novos monômeros sejam adicionados, há a tendencia de estabilização e crescimento. Assim, devido ao rápido aquecimento, uma quantidade de núcleos de ZnO pode ter sido promovido rapidamente e, embora possa ter estabilizado os núcleos, não deixou precursores reacionais (ou monômeros) para o crescimento posterior. Adicionalmente, outros processos de crescimento das partículas, como coalescência, agregação ou mesmo *Ostwald ripening* não puderam ser identificados pelas imagens de micrografias.

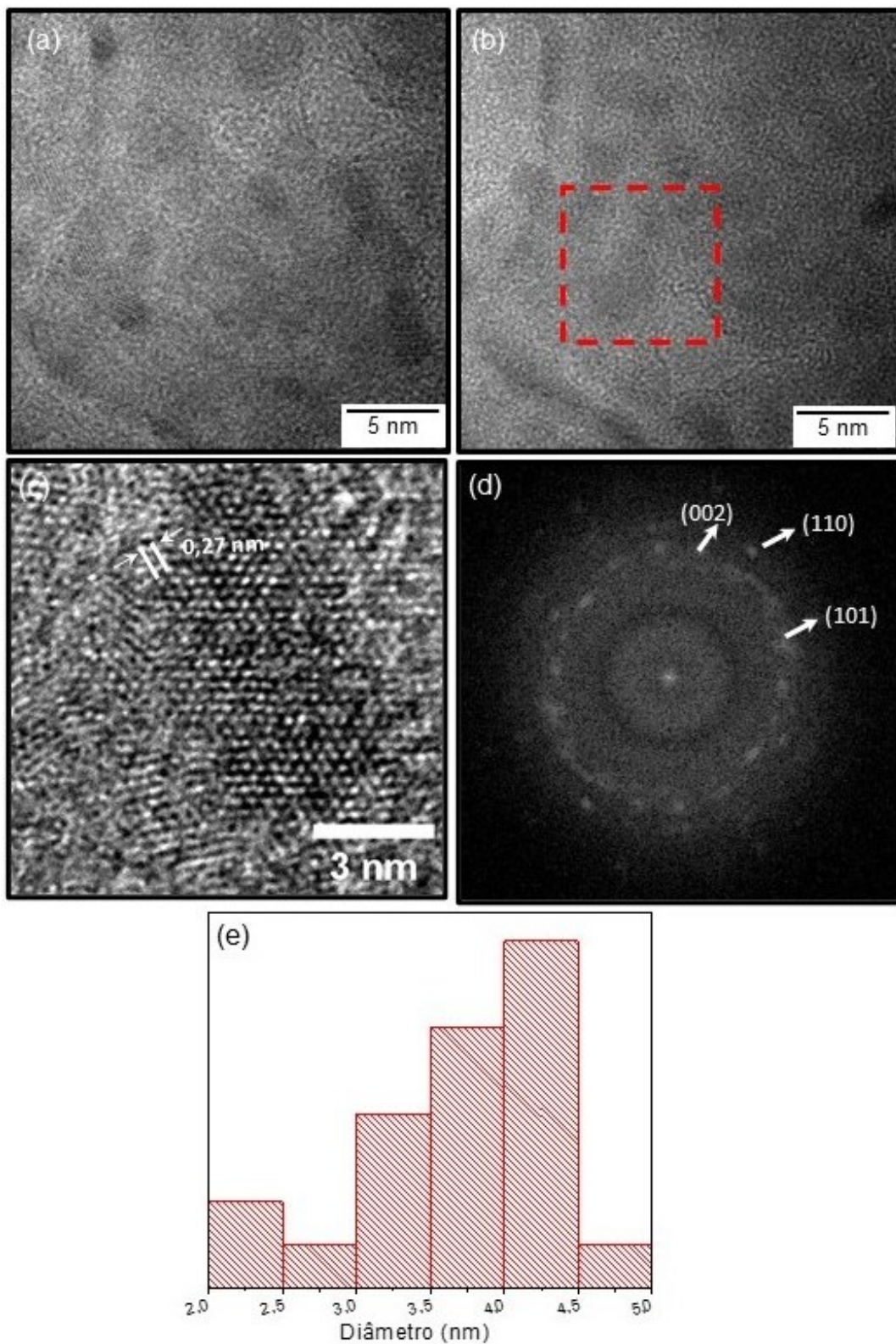


Figura 4.7 – MET da amostra MZnO (a) e (b) visão geral; (c) imagem de alta definição; (d) FFT da região de destaque; (e) diagrama de distribuição do tamanho de partícula.

As imagens da Figura 4.7 (b) e (c) mostram nanopartículas pequenas e isoladas, cuja análise por cálculo de FFT da região destacada na Figura 4.7 (b) mostrou inúmeras famílias de planos cristalinos, com destaque {002}, {110} e {101}, correspondente as distancias 0,16 nm, 0,32 nm e 0,27 nm, respectivamente.

Ao contrário amostras de ZnO puras, as amostras de ZnO dopadas com Al apresentaram comportamento similar, tanto para a rota por aquecimento convencional quanto para a rota com aquecimento por radiação micro-ondas. As Figuras 4.8 e 4.9 mostram as análises de MET das amostras de HAZO e MAZO, respectivamente. A primeira característica das partículas é o tamanho nanométrico, com tamanho médio de partícula de 12 nm e 10 nm para as amostras de HAZO e MAZO, respectivamente. Em comparação as amostras sem dopagem, pode-se inferir que a presença do dopante Al propiciou um menor crescimento das partículas, em face as amostras de ZnO puras. Este comportamento tem sido identificado em alguns estudos, mas o seu motivo ainda não é claro [79, 80].

Nas imagens, ainda é possível observar (mono)cristalinidade das nanopartículas de HAZO e MAZO (Figuras 4.8 (b)-(d) e 4.9 (b)-(d), respectivamente), em adição à identificação das famílias de planos cristalinos pelo cálculo de FFTs das áreas em destaque (Figuras 4.8 (d) e 4.9 (d)). Entretanto, apesar da proximidade de tamanhos das partículas, há uma maior homogeneidade de tamanho (*i.e.*, menor dispersão) e de forma das nanopartículas da amostra MAZO. Este atributo pode ser correlacionado a melhor homogeneidade de do processo de nucleação pelo rápido aquecimento do processo.

Com o intuito de prover adicionais *insights* sobre a relevância do aquecimento por radiação micro-ondas no processo de nucleação e controle posterior do crescimento das partículas, uma nova síntese do ZnO dopado com Al foi feita, porém utilizando apenas 10 % da concentração dos precursores da amostra MAZO, sendo nominada como MAZO_b. A finalidade desta nova síntese foi a de entender por qual caminho reacional seguiria o processo:

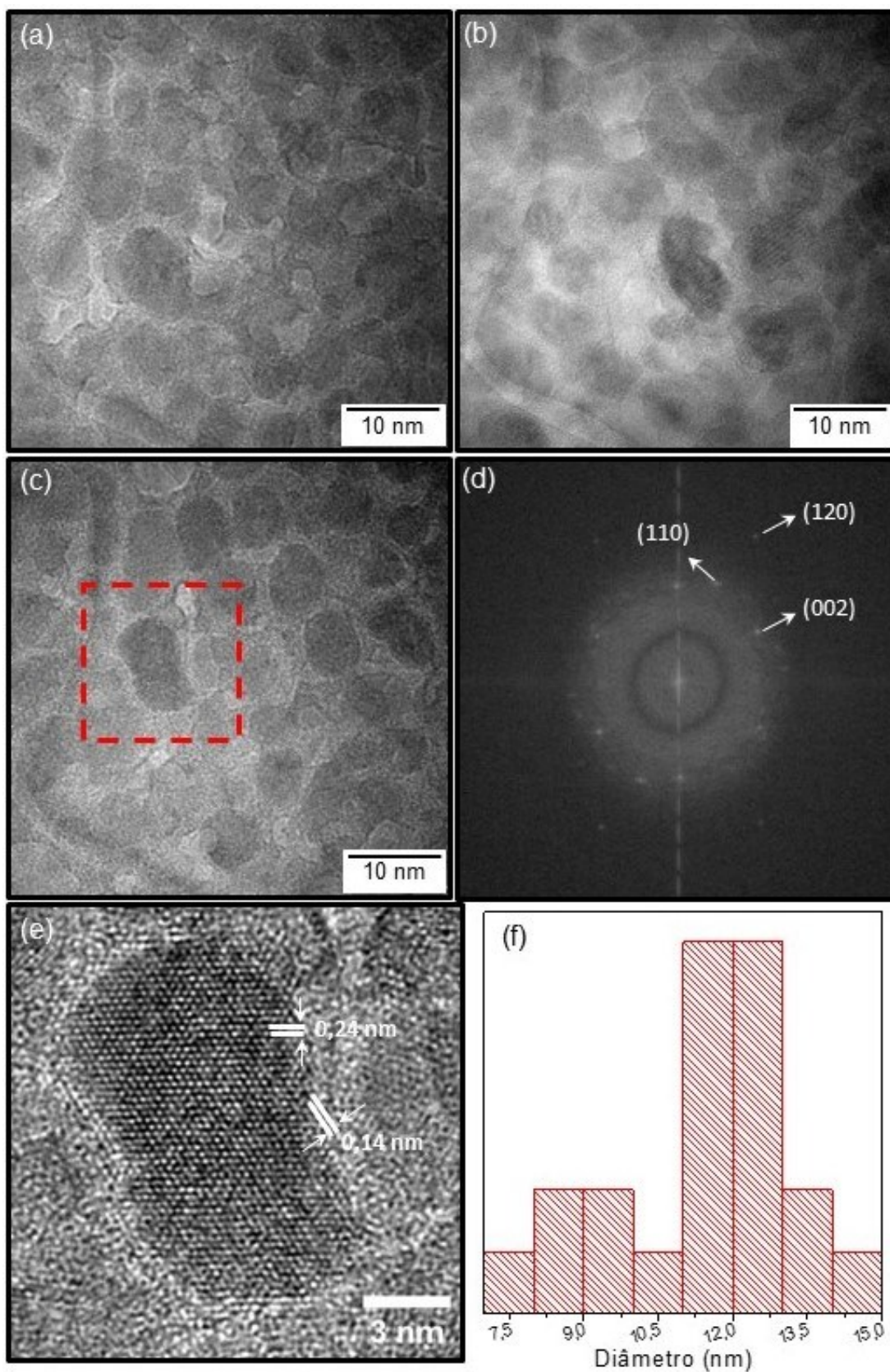


Figura 4.8 – Imagem por MET da amostra HAZO (a) - (c) visão geral; (d) direções cristalográficas por FFT; (e) imagem de alta definição da região de destaque; (f) diagrama de distribuição do tamanho de partícula.

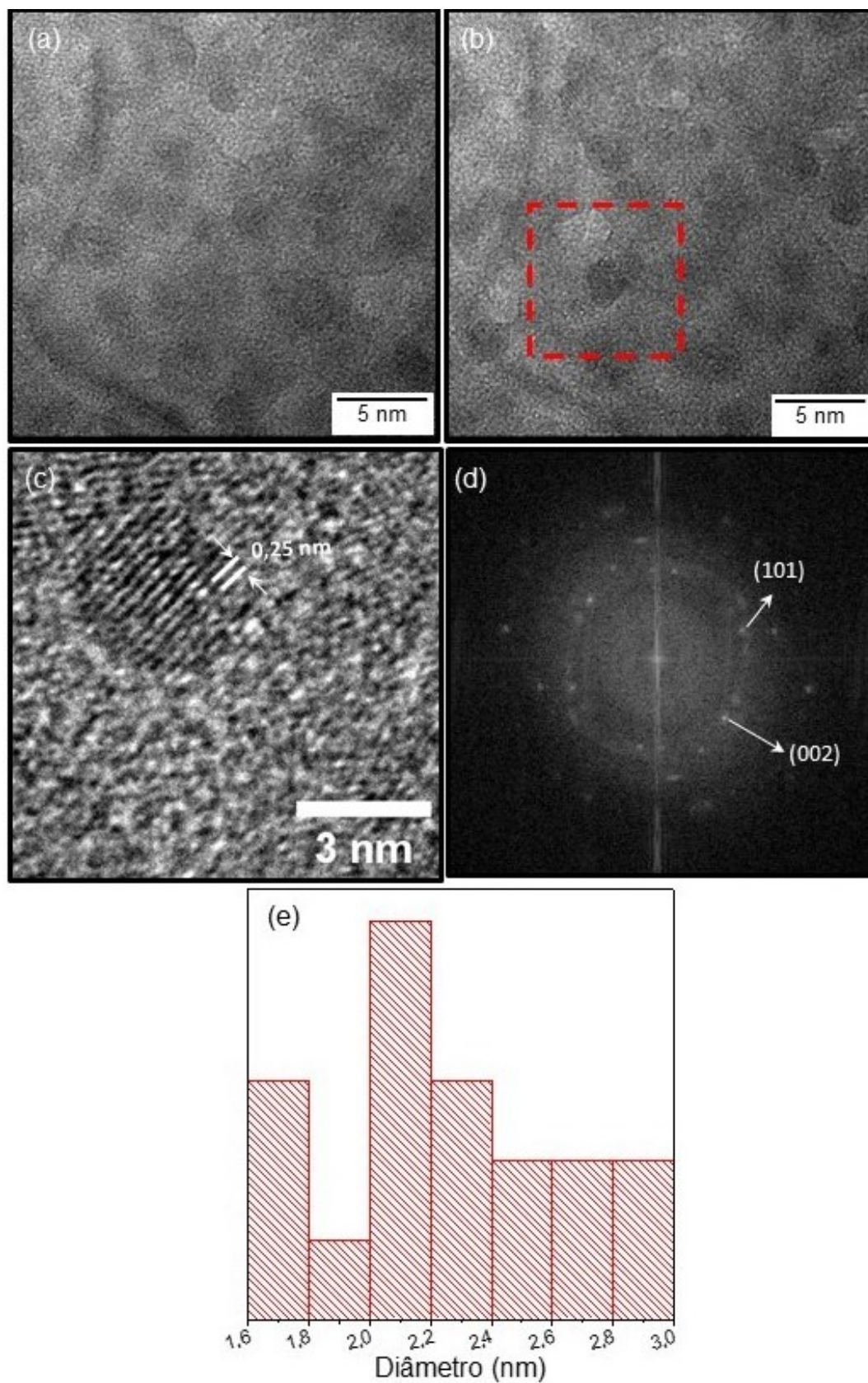


Figura 4.9 - MET da amostra MAZO (a) e (b) visão geral das partículas; (c) imagem de alta definição; (d) direções por FFT; (e) histograma de distribuição do tamanho das partículas.

- i. Efeito proporcional dos precursores reacionais na quantidade de nanopartículas - Na amostra de MAZO_b haveria a formação de menor número de núcleos e, conseqüentemente, uma menor quantidade de partículas por batelada reacional. Caso este caminho fosse o tomando pela reação, da mesma forma, caso aumentássemos a concentração dos precursores, haveria a formação uma maior quantidade de partículas por batelada reacional. Este caminho é o preferível para processos em se deseja maiores bateladas e rendimentos;
- ii. Efeito proporcional dos precursores reacionais no tamanho das partículas - com a ação da radiação micro-ondas em todo o sistema, haveria a rápida formação de uma grande quantidade de núcleos na amostra de MAZO_b, porém, devido a menor concentração dos precursores, não haveria a possibilidade de crescimento por adição de monômeros. Este caminho é o preferível para processos em que se deseja o controle do tamanho das nanopartículas.

A Figura 4.10 mostra as micrografias da amostra MAZO_b. Da mesma forma que amostras anteriores, é possível identificar nanopartículas cristalinas e individuais na amostra MAZO_b, além da identificação das principais famílias de planos cristalinos pelo FFT da área em destaque (Figura 10 (a)-(e)). Porém, nestas imagens é observado que houve a formação de nanopartículas muito pequenas, com tamanho médio de 3,3 nm, sendo possível identificar partículas com tamanhos menores que 2 nm.

Como estas partículas são menores àquelas encontradas nas amostras de MAZO, é possível inferir que o processo reacional utilizando a radiação micro-ondas segue o caminho reacional II: os núcleos são formados durante o aquecimento, mas incapazes de crescer pela falta de monômeros na reação, pois esses foram utilizados pelo processo de nucleação. Adicionalmente, a síntese do MAZO_b demonstra que a radiação micro-ondas proporcionou um alto grau de homogeneidade térmica em todo o meio reacional.

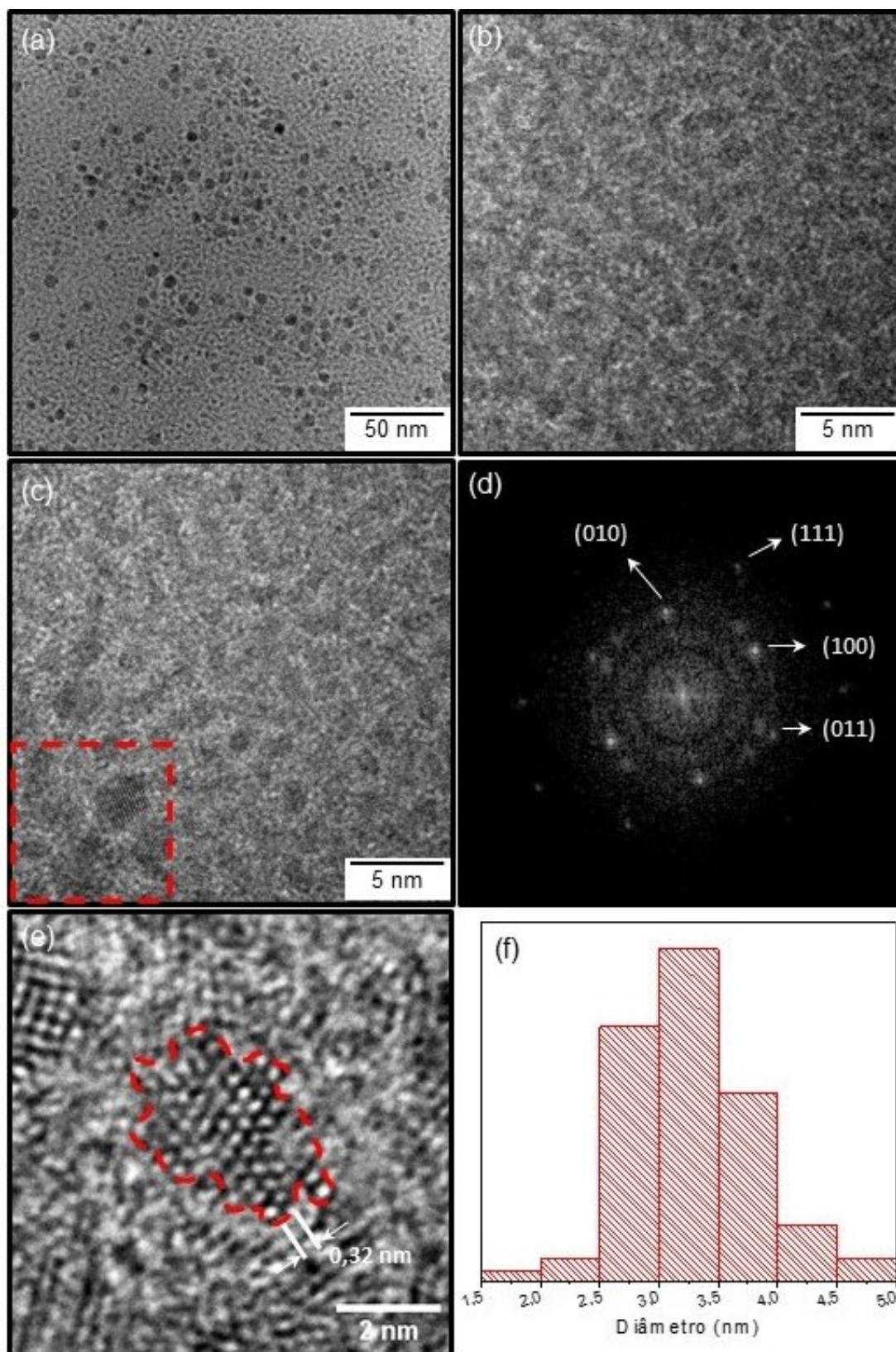


Figura 4.10 – Imagem por MET de MAZO b (a) - (c) visão geral das partículas; (d) FFT da área em destaque; (e) alta definição; (f) histograma da distribuição de tamanho.

4.2 Caracterização das Nanopartículas em Substrato de Vidro

4.2.1 Microscopia Ótica (MO)

De acordo com intuito deste trabalho de estudar a síntese/processamento *in situ* de filmes finos de AZO em meio líquido, lâminas de vidro foram usadas como substratos para a formação destes filmes. Em face da possibilidade do aprimoramento do processo de formação de filmes nos substratos de vidro pela modificação da molhabilidade e pela formação de regiões com maior energia (*i.e.*, defeitos de superfície) e, conseqüentemente, mais energeticamente propensa a nucleação (heterogênea), parte dos substratos foram tratados quimicamente previamente por uma solução de ácido fluorídrico (HF). Por conseqüente, os substratos vítreos foram inseridos nos mesmos meios reacionais anteriormente descritos, de modo a verificar a possibilidade da formação dos filmes finos.

A Figura 4.11 mostra a caracterização por microscopia ótica (MO) dos substratos com e sem tratamento químico que foram submetidos aos processos reacionais para a produção de AZO. Ressalta-se que os substratos preparados são identificados de acordo com as siglas da Tabela 3.3, as siglas são formadas pelas abreviaturas das rotas sintéticas são as mesmas (e.x., MAZO) acrescidos da letra T para substratos com tratamento químico e ST para substratos sem tratamento químico. Por exemplo, o substrato com tratamento químico, submetido ao processo reacional assistido por radiação micro-ondas é identificado como MAZO-T.

A Figura 4.11 (a) mostra a imagem de MO do substrato de vidro sem tratamento (como recebido) e a Figura 11 (b) o substrato de vidro tratado quimicamente com HF. É possível verificar que a ação do HF proporcionou modificações na superfície dos substratos. A principal modificação dessas superfícies é pela reação do HF com os grupos silicatos, de acordo com a equação 4.6:



Outras reações também podem ocorrer, de acordo com a composição do vidro. Notoriamente, óxidos de cálcio, magnésio e alumínio resultam em fluoretos insolúveis em solução de HF. Esses produtos insolúveis são depositados na superfície do vidro, aumentando a rugosidade em um primeiro momento. Porém, com o andamento da reação, atuam como máscaras à corrosão [81]. Outras modificações também são visíveis, especialmente em relação a presença de perfurações (químicas), uma das principais características em decorrência do tratamento com HF.

Ao analisar as amostras no substrato (Figura 4.11 (c)) HAZO-T, nota-se a distribuição homogênea e superficial do aglomerado de partículas nanométricas ao longo da superfície do substrato. Na (Figura 4.11 (d)) MAZO-T, por outro lado, observamos uma distribuição mais desordenada, tornando perceptíveis elevações ao longo da superfície. A modificação da superfície (rugosidade) pode influenciar a adesão de filmes ou revestimentos aplicados à superfície do vidro, o que pode ser relevante para a fabricação de dispositivos eletroeletrônicos.

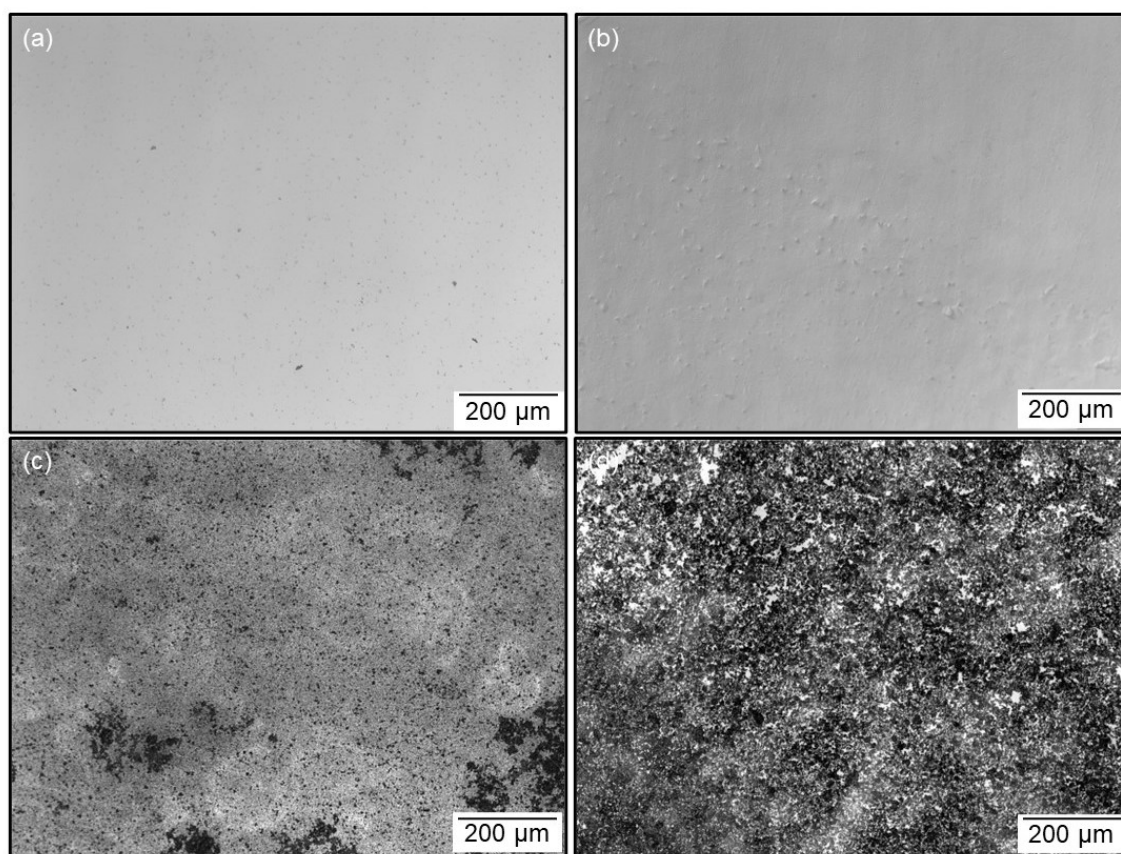


Figura 4.11 – Microscopia ótica do (a) substrato de vidro puro (VP); (b) substrato de vidro atacado quimicamente (VA); (c) HAZO-T; (d) MAZO-T.

4.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi usada para as análises das estruturas de AZO formadas sob os substratos de vidro. Adicionalmente, como as partículas de AZO produzidas pelas rotas sintéticas utilizando a radiação micro-ondas como fonte de aquecimento foram as mais regulares e com maior possibilidade de controle (vide discussão do título 4.1.5), as análises seguintes foram baseadas nas amostras MAZO-ST e MAZO-T.

A Figura 4.12 mostra as micrografias de MEV da amostra MAZO-ST, onde é possível observar uma série de heterogeneidades na superfície do substrato. Em uma maior magnificação (Figura 4.13 (f)) é observável que as várias elevações na superfície dos substratos são constituídas de aglomerações de partículas de AZO. De fato, as partículas foram sintetizadas, de acordo com as amostras MAZO, mas estas foram apenas depositadas (aleatoriamente) na superfície dos substratos de vidro.

Por outro lado, a Figura 4.13 mostra um cenário bastante diferente para a amostra de MAZO-T. Embora possa ser encontrado pequenas aglomerações ao longo da amostra, é observável a formação de um filme com certa prevalência de poros de tamanho médio de 230 nm. Em uma maior magnificação (Figuras 4.13 (e) e (f)) é destacado que o filme é composto por pequenas partículas (em geral, menores que 20 nm). Assim, infere-se que o filme, composto de partículas de AZO (*i.e.*, nanopolicristalino), foi efetivamente formado de forma *in situ*, ou seja, o filme foi produzido concomitantemente à própria síntese do AZO.

A formação do filme *in situ* apenas no substrato tratado quimicamente depreende que as modificações da superfície dos substratos de vidros ocasionados pela ação do HF foram fundamentais para o processo. Tais modificações estão compreendidas pela modificação da textura da superfície dos substratos de vidro, com o aumento da área superficial e a formação de defeitos. Holbrough *et al.* [82] observaram que a densidade de nucleação pode ser significativamente aumentada à medida que as superfícies de mica eram arranhadas por grãos de tamanho maior, e também indicaram que a topografia da superfície é um fator importante para um aumento da nucleação, e que a engenharia topográfica em nanoescala características poderiam potencialmente controlar a nucleação heterogênea. Recentemente, Zeng *et al.* [83], por sua vez, desenvolveram um modelo termodinâmico da nucleação em superfícies com estrutura fractal, e demonstraram que a barreira energética contra a formação dos núcleos de raio crítico pode ser reduzida a zero, revelando que a nucleação em uma superfície com maiores texturizações pode ocorrer de modo facilitado.

Outra possibilidade que não pode ser descartada é a indução da nucleação pelas modificações das características químicas da superfície dos vidros (como a presença de fluoretos de cálcio, magnésio e alumínio), que poderiam modificar a energia de superfície. De fato, simulações de dinâmica molecular realizadas recentemente por Zhang *et al.* [84] sugerem que a capacidade de promoção de nucleação das superfícies rugosas está associada às estruturas da superfície. Suas descobertas mostraram que a nucleação pode ser notavelmente promovida apenas quando o comprimento característico da estrutura da superfície corresponde bem ao tamanho do cristal.

De qualquer forma, é evidenciado que houve a formação de filmes finos de AZO nas amostras de MAZO-T, com estrutura nanopolicristalina. Por outro lado, a presença da porosidade parece pertencer ao próprio processamento (*i.e.*, não é um defeito originário do próprio substrato), pois não é visto nenhuma estrutura desta magnitude que poderiam induzir tais defeitos.

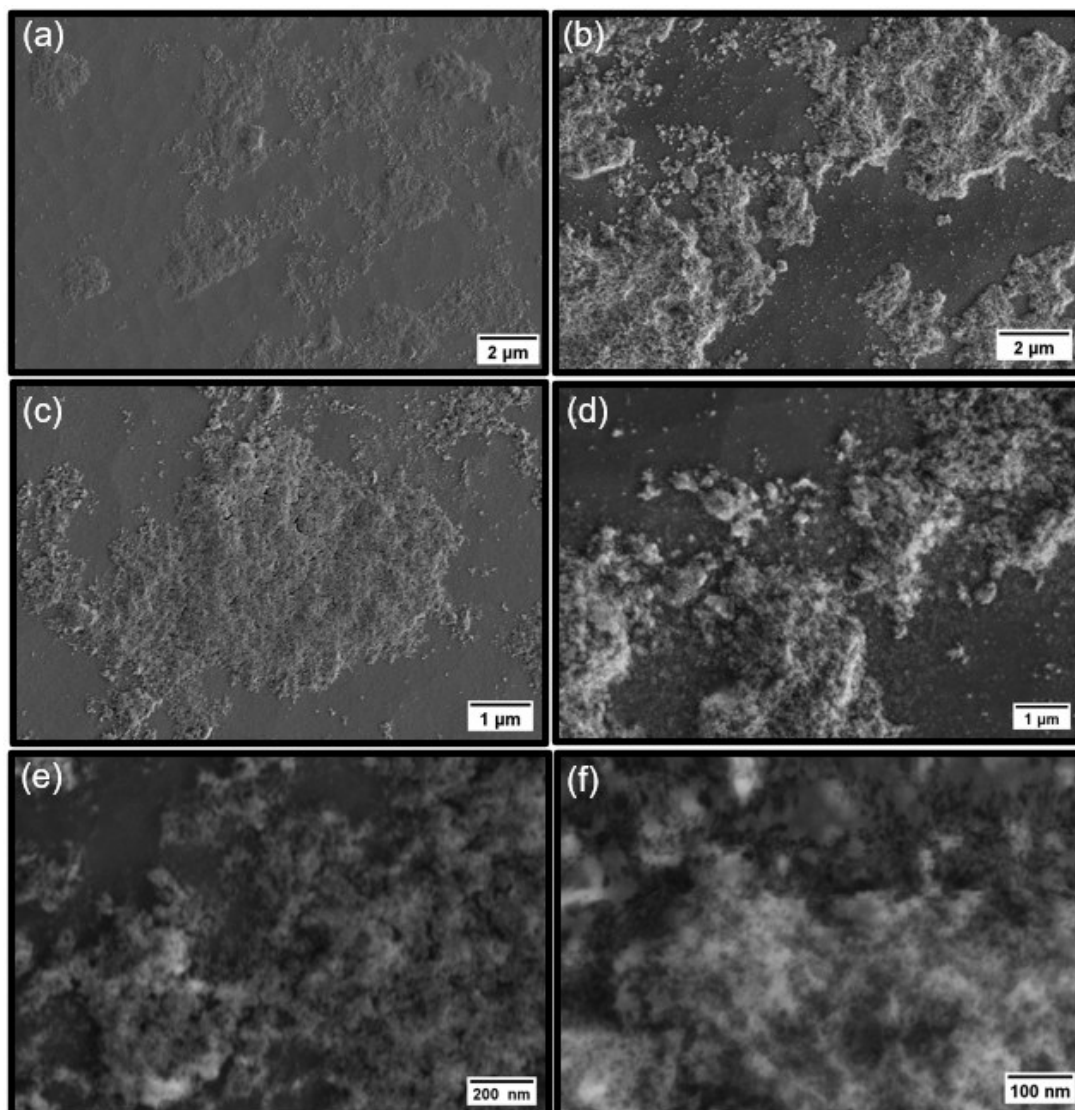


Figura 4.12 – Microscopia eletrônica de varredura de MAZO-ST (a) e (b) visão da magnificação dita em 2 μm; (c) e (d) magnificação em 1 μm; (e) magnificação em 200nm; (f) 100nm.

Por outro lado, nas amostras MAZO-T é notório a adesão das nanopartículas na superfície do substrato, formando uma espécie de filme sobre o vidro, observa-se boa distribuição ao longo da dimensão da amostra, o crescimento ocorreu de forma homogênea e de morfologia bem definida, sem

grandes variações de tamanho das partículas, indicando maior adesão e nucleação eficiente na superfície tratada.

Essas observações são fundamentais, pois destacam o impacto positivo do tratamento químico nos substratos de vidro na adesão e distribuição das nanopartículas de AZO. Em resumo, os resultados reforçam a importância do tratamento químico na eficiência da adesão das nanopartículas.

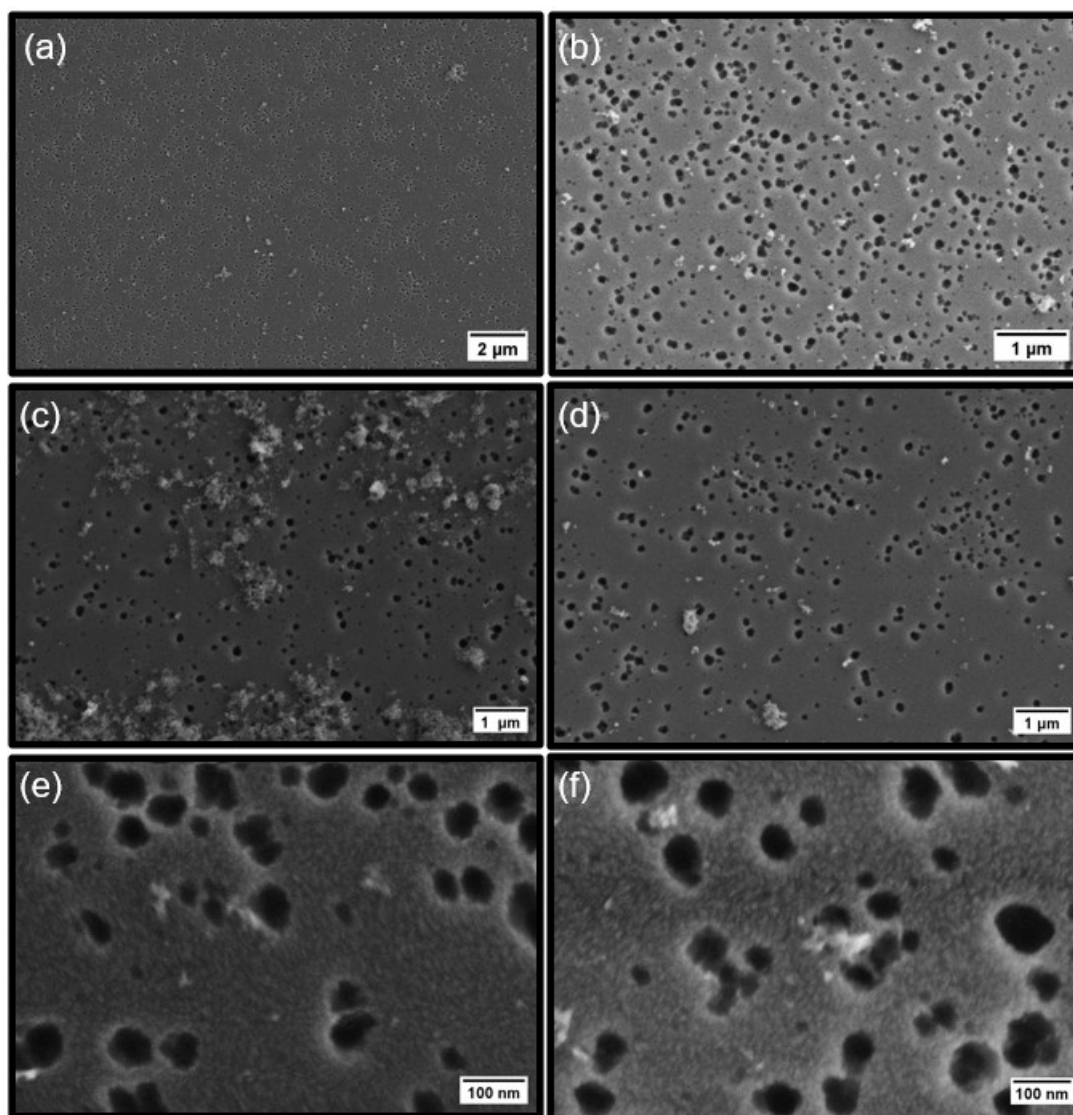


Figura 4.13 – Imagem por MEV da amostra MAZO-T com ampliação de: (a) magnificação de 2 μm; (b) – (d) magnificação de 1 μm; (e) e (f) visão da magnificação de 100 nm.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foram analisadas as sínteses de partículas de ZnO e AZO por método hidrotérmico com aquecimento convencional e por radiação micro-ondas, obtendo em todas as rotas os materiais/fases propostos, de acordo com análises por DRX. Enquanto as amostras de MZnO resultaram em nanopartículas com tamanhos abaixo de 10 nm, a síntese HZnO resultou em estruturas elipsoidais acima de 100 nm de caráter policristalino, demonstrando a maior capacidade de nucleação homogênea pelo aquecimento por radiação micro-ondas. Já as amostras de HAZO e MAZO obtiveram resultado estrutural semelhante, com menor distribuição de tamanho e forma para esta última. Ademais, determinou-se que a reação por aquecimento por radiação micro-ondas tem um caráter proporcional entre a concentração de precursores reacionais e tamanho das nanopartículas resultantes.

Os *band gaps* calculados pela espectroscopia de reflectância difusa das estruturas de ZnO pura e dopadas com Al mostram valores entre 3,28 eV e 3,43 eV, com uma tendência de diminuição dos valores de acordo com a presença de Al. Já a dopagem de Al no ZnO cria mais lacunas de zinco/oxigênio e resulta em uma melhor transmitância do que o ZnO puro, conforme evidenciado pelos espectros coletados pelo Raman, que confirmaram a presença de maiores lacunas de zinco/oxigênio nos materiais de AZO.

O cerne do estudo foi a busca da produção *in situ* (*i.e.*, concomitantemente a síntese do AZO) em meio aquoso de filmes de AZO, cujo objetivo foi alcançado pelo uso de substratos de vidros tratados quimicamente com HF, resultando em um filme fino poroso e nanopolicristalino. Esta síntese foi relacionada ao aumento da possibilidade de nucleação (heterogênea) pela modificação da textura das superfícies dos substratos, ou mesmo pela alteração química destas.

Consequentemente, este trabalho provém um método simples e em única etapa para a produção de filmes finos de AZO em substratos de vidro, oferecendo novas oportunidades sintéticas para TCOs. Adicionalmente, o protocolo desenvolvido pode ser adaptado a outros materiais, ampliando a importância dos resultados aqui encontrados.

6 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

- Fazer o estudo da dopagem de Al por meio de concentrações menores;
- Utilizar outros agentes de precipitação, como cloridrato de sódio, ou ácido oleico, entre outros. Assim como a utilização de outros meios reacionais, como o meio orgânico.
- Submeter as amostras a ensaios que investiguem as propriedades elétricas, como microscopia de força atômica elétrica (MFE), espectroscopia de Impedância (EIE), espectroscopia de fotoemissão (XPS), etc.
- Avaliar o crescimento das nanopartículas na interface dos substratos de vidro com diferentes reagentes para ataques químicos;
- Estudar a deposição dessas nanopartículas em substrato de vidro por meio de outros métodos de deposição;

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] IDE, K. et al. Electronic Defects in Amorphous Oxide Semiconductors: A Review. **Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science**, 216, 5, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/pssa.201800372>>.
- [2] DEY, A. Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. **Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology**, 229, 206–217, 2018. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2017.12.036>>.
- [3] PATIL, A.S. et al. Synthesis techniques and applications of rare earth metal oxides semiconductors: A review. **Chemical Physics Letters**, 796, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cplett.2022.139555>>.
- [4] CHEN, L. et al. Chemiresistive gas sensors based on electrospun semiconductor metal oxides: A review. **Talanta**, 246, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123527>>.
- [5] BOUACHERIA, M.A. et al. Characterization of Pure and Al Doped ZnO Thin Films Prepared by Sol Gel Method for Solar Cell Applications. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, 32, 7, 2737–2747, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10904-022-02313-0>>.
- [6] CHAVAN, R.D. et al. Organic Ligand-Free ZnO Quantum Dots for Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. **Advanced Functional Materials**, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.202205909>>.
- [7] WANG, Y. et al. Implanting CoO_x Clusters on Ordered Macroporous ZnO Nanoreactors for Efficient CO₂ Photoreduction. **Advanced Materials**, 34, 42, 2204865, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ADMA.202204865>>.
- [8] IPPILI, S. et al. ZnO-PTFE-based antimicrobial, anti-reflective display coatings and high-sensitivity touch sensors †. 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/d2ta06095g>>.
- [9] SOARES, K.S.N.T. et al. Structural, photoluminescent and electrochemical properties of self-assembled Co₃[Co(CN)₆]₂/ZnO nanocomposite. **Inorganica Chimica Acta**, 551, 121473, 2023. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1016/J.ICA.2023.121473>>.
- [10] RABANI, I. et al. The role of uniformly distributed ZnO nanoparticles on cellulose nanofibers in flexible solid state symmetric supercapacitors. **Journal of Materials Chemistry A**, 9, 19, 11580–11594, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/d1ta01644j>>.
- [11] LAURA, M.; SILVEIRA, D.C. Síntese e caracterização de nanocompósitos a base de fe₃o₄ e zno e estudo fotocatalítico para degradação de compostos orgânicos. 2021.
- [12] HU, Y. et al. Controlled solvothermal synthesis of ZnO nanoparticles using non-destructive Mg-based channel templates for enhanced photocatalytic performance. **Materials Chemistry and Physics**, 299, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.MATCHEMPHYS.2023.127525>>.
- [13] YIGIT, O. Thermal, chemical, and structural investigation of the usability of Cs/nHAp-ZnO/Glutaraldehyde polymer matrix composite in potential biomaterial applications. **Arabian Journal of Chemistry**, 16, 7, 104838, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.ARABJC.2023.104838>>.
- [14] LU, D. et al. Transient Light-Emitting Diodes Constructed from Semiconductors and Transparent Conductors that Biodegrade Under Physiological Conditions. **Advanced Materials**, 31, 42, 1902739, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ADMA.201902739>>.
- [15] KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc oxide-from synthesis to application: A review. **Materials**, 7, 4, 2833–2881, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/MA7042833>>.
- [16] TANG, W.; CAMERON, D.C. Aluminum-doped zinc oxide transparent conductors deposited by the sol-gel process. **Thin Solid Films**, 238, 83–87, 1994.
- [17] JIANG, C. et al. Double Layer Composite Electrode Strategy for Efficient Perovskite Solar Cells with Excellent Reverse-Bias Stability. 123AD. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s40820-022-00985-4>>.
- [18] KIM, K.H.; PARK, K.C.; MA, D.Y. Structural, electrical and optical properties of aluminum doped zinc oxide films prepared by radio frequency

- magnetron sputtering ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. **Journal of Applied Physics**, 81, 7764, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.365556>>.
- [19] MAYRINCK, C.; et al. Síntese, Propriedades e Aplicações de Óxido de Zinco Nanoestruturado Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide. **Rev. Virtual Quim**, 6, 5, 1185–1204, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.5935/1984-6835.20140078>>.
- [20] ELLMER, K.; KLEIN, A.; RECH, B. **Transparent conductive zinc oxide : basics and applications in thin film solar cells**. Springer, 2008.
- [21] ARAB, L. et al. Effect of the annealing process on the properties of ZnO thin films prepared by the sol-gel method. **Chemical Physics Impact**, 7, 100266, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.CHPHI.2023.100266>>. Acesso em: Jul. 15, 2023.
- [22] RADEEF, Z.S. Design and characteristics of two-dimensional piezoelectric nanogenerators. **Open Engineering**, 13, 1, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/eng-2022-0409>>.
- [23] ESPITIA, P.J.P. et al. Zinc Oxide Nanoparticles: Synthesis, Antimicrobial Activity and Food Packaging Applications. **Food Bioprocess Technol**, 5, 1447–1464, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11947-012-0797-6>>.
- [24] KRÓL, A. et al. Zinc oxide nanoparticles: Synthesis, antiseptic activity and toxicity mechanism. **Advances in Colloid and Interface Science**, 249, 37–52, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.07.033>>.
- [25] MUKHERJEE, S. et al. Entrapped Molecule-Like Europium-Oxide Clusters in Zinc Oxide with Nearly Unaffected Host Structure. **Small**, 19, 1, 2203331, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/smll.202203331>>.
- [26] MAACHE, A. et al. Effect of La doping on ZnO thin films physical properties: Correlation between strain and morphology. **Optik**, 180, 1018–1026, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijleo.2018.11.002>>.

- [27] SHARMA, A. et al. Band Gap Reduction and Improved Ferromagnetic Ordering via Bound Magnetic Polarons in Zn(Al, Ce)O Nanoparticles. **Materials Technology**, 38, 1, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10667857.2022.2151114>>.
- [28] FAN, J.C. et al. p-Type ZnO materials: Theory, growth, properties and devices. **Progress in Materials Science**, 58, 6, 874–985, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.03.002>>.
- [29] JANOTTI, A.; WALLE, C.G. Van De. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics ON PROGRESS IN PHYSICS Rep. Prog. Phys**, 72, 29, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0034-4885/72/12/126501>>.
- [30] GURYLEV, V.; PERNG, T.P. Defect engineering of ZnO: Review on oxygen and zinc vacancies. **Journal of the European Ceramic Society**, 41, 10, 4977–4996, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.031>>.
- [31] OZGUR, U. ZnO Devices and Applications: A Review of Current Status and Future Prospects. **Proceedings of the IEEE**, 1255–1268, 2010. Disponível em: <<https://sci-hub.se/10.1109/JPROC.2010.2044550>>.
- [32] ABDEL-GALIL, A.; MOUSSA, N.L.; YAHIA, I.S. Synthesis and optical characterization of nanocrystalline fluorine-doped tin oxide films: conductive window layer for optoelectronic applications. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, 127, 6, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00339-021-04632-4>>.
- [33] OH, B.Y. et al. Transparent conductive Al-doped ZnO films for liquid crystal displays. **Journal of Applied Physics**, 99, 12, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2206417>>.
- [34] WITHNALL, R. et al. AC powder electroluminescent displays. **Journal of the Society for Information Display**, 19, 11, 798, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1889/jsid19.11.798>>.
- [35] SERHAN, M. *et al.* Total iron measurement in human serum with a smartphone. In: AICHE ANNUAL MEETING, CONFERENCE PROCEEDINGS. American Institute of Chemical Engineers, 2019.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/x0xx00000x>>.
- [36] MULMUDI, H.K.; FELSER, C. Transparent C 58. Transparent Conductive Oxides. 2017. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-48933-9_58>.
- [37] CHEN, M. Surface characterization of transparent conductive oxide Al-doped ZnO films. **Journal of Crystal Growth**, 254–262, 2000. Disponível em: <[https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0022-0248\(00\)00834-4](https://sci-hub.se/https://doi.org/10.1016/S0022-0248(00)00834-4)>.
- [38] BRIGHT, C.I. Review of Transparent Conductive Oxides (TCO). 2008.
- [39] AMORIM, C.A. Propriedades de Transporte em Óxidos Condutores Transparentes (TCOs):In₂O₃, SnO₂e SnO₂:F. 2014.
- [40] RAVICHANDRAN, K. et al. Properties of Sprayed Aluminum-Doped Zinc Oxide Films—A Review. <http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.930961>, 31, 11, 1411–1423, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/10426914.2014.930961>>.
- [41] MAIA, G.A.R. et al. Influence of zinc oxide morphology in hybrid solar cells of poly(3-octylthiophene). **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, 27, 8, 8271–8278, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10854-016-4833-6>>.
- [42] KREBS, R.E. The History and Use of Our Earth's Chemical Elements: A Reference Guide (Krebs, Robert E.). **Journal of Chemical Education**, 76, 4, 475, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ed076p475>>.
- [43] CLARK, I.B. Review of Transparent Conductive Oxides (TCO). 2007.
- [44] BURUNKAYA, E. et al. Preparation of aluminum-doped zinc oxide (AZO) nano particles by hydrothermal synthesis. **Sci Technol**, 55, 171–176, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s10971-010-2229-2>>.
- [45] MING ZHOU, H. et al. Preparation of aluminum doped zinc oxide films and the study of their microstructure, electrical and optical properties. **Thin Solid Films**, 515, 17, 6909–6914, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/J.TSF.2007.01.041>>.
- [46] MURDOCH, G.B.; HINDS, S.; SARGENT, E.H. Aluminum doped zinc oxide for organic photovoltaics ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. **Appl. Phys. Lett**, 94, 213301, 2009. Disponível em:

- <<http://dx.doi.org/10.1063/1.3142423>>.
- [47] SINGH, A. V; MEHRA, R.M.; YOSHIDA, A. Doping mechanism in aluminum doped zinc oxide films ARTICLES YOU MAY BE INTERESTED IN. **Journal of Applied Physics**, 95, 3640, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1667259>>.
- [48] XIAO, Z. et al. Materials development and potential applications of transparent ceramics: A review. **Materials Science and Engineering R: Reports**, 139, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2019.100518>>.
- [49] GARCÍA-SALINAS, F.; VÁZQUEZ-DURÁN, A.; YÁÑEZ-LIMÓN, J.M. Comparative study of Al-doped ZnO films deposited by sol–gel and by sputtering using a sintered target from ZnO nanoparticles synthesized by sol–gel. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, 62, 2, 134–144, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.bsecv.2021.11.004>>.
- [50] RANE, A. V. et al. Methods for Synthesis of Nanoparticles and Fabrication of Nanocomposites. In:_____. **Synthesis of Inorganic Nanomaterials**. Elsevier, 2018. p. 121–139. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-101975-7.00005-1>>.
- [51] HORNAK, J. Synthesis, Properties, and Selected Technical Applications of Magnesium Oxide Nanoparticles: A Review. **International Journal of Molecular Sciences**, 22, 23, 12752, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijms222312752>>.
- [52] ABID, N. et al. Synthesis of nanomaterials using various top-down and bottom-up approaches, influencing factors, advantages, and disadvantages: A review. **Advances in Colloid and Interface Science**, 300, 102597, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2021.102597>>.
- [53] FELTRIN, C.W. Síntese e propriedades do ZnO: Correlação entre propriedades estruturais e atividade fotocatalítica. **Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul**, 2010.

- [54] YANG, G.; PARK, S.-J. Conventional and Microwave Hydrothermal Synthesis and Application of Functional Materials: A Review. **Materials**, 12, 7, 1177, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma12071177>>.
- [55] GARCIA, L.M.P. Eletroquímica de LSCF para aplicação como catodo em célula a combustível de temperatura intermediária. **Dissertação de mestrado**, 83, 2012.
- [56] SUCHANEK, W.L.; RIMAN, R.E. Hydrothermal Synthesis of Advanced Ceramic Powders. **Advances in Science and Technology**, 45, 184–193, 2006. Disponível em: <<http://www.scientific.net>>.
- [57] SHANDILYA, M.; RAI, R.; SINGH, J. Review: hydrothermal technology for smart materials. **Advances in Applied Ceramics**, 115, 6, 354–376, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1080/17436753.2016.1157131>>.
- [58] KOMARNENI, S.; ROY, R.; LI, Q.H. Microwave-hydrothermal synthesis of ceramic powders. **Materials Research Bulletin**, 27, 12, 1393–1405, 1992. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408\(92\)90004-J](http://dx.doi.org/10.1016/0025-5408(92)90004-J)>.
- [59] RANA, K.K.; RANA, S. Microwave Reactors: A Brief Review on Its Fundamental Aspects and Applications. **OALib**, 01, 06, 1–20, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.4236/oalib.1100686>>.
- [60] OCTAVIO, R.; SOUZA, M.A. De. Irradiação de Micro-ondas aplicada à síntese orgânica: Uma história de sucesso no Brasil. **Quim. Nova**, 34, 3, 497–506, 2011.
- [61] WOJNAROWICZ, J.; CHUDOBA, T.; LOJKOWSKI, W. A review of microwave synthesis of zinc oxide nanomaterials: Reactants, process parameters and morphologies. **Nanomaterials**, 10, 6, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano10061086>>.
- [62] MENEZES, R.R.; SOUTO, P.M.; KIMINAMI, R.H.G.A. Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte I: Aspectos fundamentais (Microwave sintering of ceramics. Part I: Fundamental aspects). **Cerâmica**, 53, 1–10, 2007.
- [63] SUN, J.; WANG, W.; YUE, Q. Review on Microwave-Matter Interaction Fundamentals and Efficient Microwave-Associated Heating Strategies.

- Materials**, 9, 4, 231, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma9040231>>.
- [64] YAO, H. et al. Effect of B₄C content and annealing on complex permittivity and microwave-absorption properties of B₄C/Al₂O₃ coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, 43, 4, 1450–1458, 2023. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2022.11.054>>.
- [65] ZAWADZKI, M. Synthesis of nanosized and microporous zinc aluminate spinel by microwave assisted hydrothermal method (microwave-hydrothermal synthesis of ZnAl₂O₄). **Solid State Sciences**, 8, 14–18, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2005.08.006>>.
- [66] STRACHOWSKI, T. et al. Luminescence Properties of Nano Zinc Oxide Doped with Al(III) Ions Obtained in Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis. 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ma15041403>>.
- [67] PEDANEKAR, R.S.; SHAIKH, S.K.; RAJPURE, K.Y. Thin film photocatalysis for environmental remediation: A status review. **Current Applied Physics**, 20, 8, 931–952, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.cap.2020.04.006>>.
- [68] SMITH, G.B. Nanostructured thin films: a critical review. 2002. p. 207–221. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1117/12.472985>>.
- [69] DALAPATI, G.K. et al. Tin oxide for optoelectronic, photovoltaic and energy storage devices: a review. **Journal of Materials Chemistry A**, 9, 31, 16621–16684, 2021. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/D1TA01291F>>.
- [70] WOOD, D.L.; TAUC, J. Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors. **Physical Review B**, 5, 8, 3144–3151, 1972. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.5.3144>>.
- [71] MOUNGSRIJUN, S.; SUJINNAPRAM, S.; SUTTHANA, S. Synthesis and characterization of zinc oxide prepared with ammonium hydroxide and photocatalytic application of organic dye under ultraviolet illumination. **Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly**, 148, 7, 1177–1183, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s00706-017-1959-z>>.

- [72] MISHRA, P.N.; MISHRA, P.K.; PATHAK, D. The Influence of Al Doping on the Optical Characteristics of ZnO Nanopowders Obtained by the Low-Cost Sol-Gel Method. **Chemistry**, 4, 4, 1136–1146, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/chemistry4040077>>.
- [73] SHAN, F.K.; YU, Y.S. Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films. **Journal of the European Ceramic Society**, 24, 6, 1869–1872, 2004. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219\(03\)00490-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0955-2219(03)00490-4)>.
- [74] RAHMAN, M.M. et al. Effect of Al Doping on Structural, Electrical, Optical and Photoluminescence Properties of Nano-Structural ZnO Thin Films. **Journal of Materials Science & Technology**, 28, 4, 329–335, 2012. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302\(12\)60064-4](http://dx.doi.org/10.1016/S1005-0302(12)60064-4)>.
- [75] ANBUVANNAN, M. et al. Synthesis, characterization and photocatalytic activity of ZnO nanoparticles prepared by biological method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, 143, 304–308, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2015.01.124>>.
- [76] KONAN, F.K. et al. X-ray Diffraction, XPS, and Raman Spectroscopy of Coated ZnO:Al (1–7 at%) Nanoparticles. **e-Journal of Surface Science and Nanotechnology**, 17, 163–168, 2019. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1380/ejssnt.2019.163>>.
- [77] LI, Y.; LIAO, C.; TJONG, S.C. Recent Advances in Zinc Oxide Nanostructures with Antimicrobial Activities. **International Journal of Molecular Sciences**, 21, 22, 8836, 2020. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3390/ijms21228836>>.
- [78] FLORES, N.M. et al. Effects of morphology, surface area, and defect content on the photocatalytic dye degradation performance of ZnO nanostructures. **RSC Adv.**, 4, 77, 41099–41110, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4RA04522J>>.
- [79] AHAMMED, N.; HASSAN, M.S.; HASSAN, M. Effects of aluminum (Al) incorporation on structural, optical and thermal properties of ZnO nanoparticles. **Materials Science-Poland**, 36, 3, 419–426, 2018.

- Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1515/msp-2018-0018>>.
- [80] MUNAWAROH, H.; WAHYUNINGSIH, S.; RAMELAN, A.H. Synthesis and Characterization of Al doped ZnO (AZO) by Sol-gel Method. **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**, 176, 012049, 2017. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/1757-899X/176/1/012049>>.
- [81] SHUBHAVA et al. Chemical etching of glasses in hydrofluoric Acid: A brief review. **Materials Today: Proceedings**, 55, 46–51, 2022. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.matpr.2021.12.110>>.
- [82] HOLBROUGH, J.L. et al. Topographical Control of Crystal Nucleation. **Crystal Growth & Design**, 12, 2, 750–755, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cg201084j>>.
- [83] ZENG, Q.; XU, S. Thermodynamics and Characteristics of Heterogeneous Nucleation on Fractal Surfaces. **The Journal of Physical Chemistry C**, 119, 49, 27426–27433, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b07709>>.
- [84] ZHANG, G.; LOU, X.W.D. General Solution Growth of Mesoporous NiCo₂O₄ Nanosheets on Various Conductive Substrates as High-Performance Electrodes for Supercapacitors. **Advanced Materials**, 25, 7, 976–979, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201204128>>.