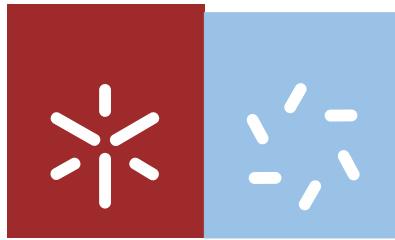


**Universidade do Minho**  
Escola de Ciências

Sara Manuela Neto Machado

**Deposição e caracterização de nanopartículas de ZnO**



**Universidade do Minho**

Escola de Ciências

Sara Manuela Neto Machado

## **Deposição e caracterização de nanopartículas de ZnO**

Dissertação de Mestrado

Mestrado em Física – Formação Contínua de Professores

Trabalho realizado sob orientação do

**Professor Doutor Luís Manuel Fernandes Rebouta**

e da

**Professora Doutora Maria de Fátima Cerqueira**

Janeiro de 2013

É AUTORIZADA A REPRODUÇÃO INTEGRAL DESTA DISSERTAÇÃO APENAS PARA EFEITOS DE INVESTIGAÇÃO, MEDIANTE DECLARAÇÃO ESCRITA DO INTERESSADO, QUE A TAL SE COMPROMETE;

Universidade do Minho, \_\_\_\_/\_\_\_\_/\_\_\_\_\_

Assinatura: \_\_\_\_\_

## Agradecimentos

Muitas pessoas contribuíram para a realização deste trabalho (dissertação). Sendo assim, só me resta expressar o meu sincero agradecimento a todas que, direta ou indiretamente, contribuíram para a sua concretização.

Ao meu orientador, Professor Doutor Luís Rebouta, agradeço a sua dedicação, disponibilidade, simpatia, a partilha dos seus conhecimentos, competência científica, o seu apoio e supervisão.

À minha coorientadora, Professora Doutora Maria de Fátima Cerqueira, por toda a orientação, disponibilidade e competência científica prestada.

Agradeço à minha colega Sandra pelo ânimo e incentivo e a todos os meus colegas do mestrado.

Um grande obrigado à minha família, pelo estímulo e apoio, e a todos os meus amigos. Mais uma vez, a todos os meus sinceros agradecimentos.



## Deposição e caracterização de nanopartículas de ZnO

### Resumo

Na primeira parte do trabalho, definem-se os nanomateriais e descreve-se a sua estrutura. Posteriormente, é feita uma descrição de algumas propriedades típicas de nanomateriais, nomeadamente propriedades eletrónicas, magnéticas, óticas e térmicas, assim como a comparação das mesmas propriedades nos equivalentes materiais volumétricos. Neste contexto, são introduzidas diversas aplicações dos nanomateriais

Como o material em estudo é o ZnO, procedeu-se a uma descrição das propriedades deste material, a uma abordagem dos métodos de síntese vulgarmente utilizados, assim como algumas possíveis aplicações. Os métodos de síntese de nanopartículas mencionados incluem métodos físicos e químicos, dando ênfase à pulverização catódica por magnetron.

Introduziu-se a técnica para a síntese das nanopartículas de ZnO, que combina a pulverização catódica com a agregação na fase gasosa e que permite a geração de nanopartículas e sua deposição na forma de um filme fino, com um bom controlo do tamanho médio de partículas e da espessura final do filme. Neste sentido, é descrito o sistema experimental em desenvolvimento, no qual é utilizado uma fonte de pulverização catódica numa câmara com pressão elevada (~1 mbar) para criar as nanopartículas (com dimensões entre ~1 e 15 nm). Esta câmara está ligada a uma outra câmara de alto vácuo. O gradiente de pressão entre as duas câmaras, associado a uma configuração adequada dos dois diafragmas, induz um feixe bem definido de nanopartículas, que é direcionado para um substrato, localizado na câmara principal - de alto vácuo. Nesta descrição, são introduzidos os factores que influenciam a formação e o tamanho das nanopartículas. Foram efetuadas várias deposições, variando alguns parâmetros de deposição, nomeadamente a pressão de trabalho, a pressão do gás reativo na câmara de agregação, a dimensão dos diafragmas e a corrente no alvo.

Embora promissor, o método de síntese utilizado não foi adequado, pois não foram detetadas nanopartículas de ZnO. Assim, este trabalho, além de descrever todo o trabalho efetuado na deposição e caracterização das amostras produzidas, pretende dar um contributo para clarificar as possíveis causas de insucesso na produção das nanopartículas de ZnO.

Um motivo para o insucesso na produção de nanopartículas poderá ser o magnetron utilizado, o qual não permitiu a utilização das potências adequadas que conduzissem à geração das nanopartículas.



# Deposition and characterization of ZnO nanoparticles

## Abstract

In the first part of this work is presented a brief definition of nanomaterials, their structure and a description of some typical properties, electronic, magnetic, optical and thermal, when compared with bulk materials. In this context, several applications of the nanomaterials are introduced.

In a second part are described some characteristics of zinc oxide, ZnO, and its applications, as well as some synthesis methods, which include physical and chemical methods, giving emphasis to the magnetron sputtering deposition.

Then, the technique for the synthesis of ZnO nanoparticles is outlined, which combines magnetron sputtering with gas aggregation, thus leading to the creation of nanoparticles and their deposition in the form of a thin film, with good control of thickness and average size particles. Therefore, it is described the experimental system in development, which use a magnetron sputtering source in a high pressure chamber (~1 mbar) to create nanoparticles (with dimensions between ~1 and 15 nm), connected to a high vacuum chamber. The pressure gradient between both chambers, associated with a proper configuration of both apertures, induces a well-defined beam of nanoparticles, directed to a substrate located in the main chamber – of high vacuum. This description includes the factors that influence the nanoparticles formation and size. Several depositions with different parameters were performed, with variations of working pressure and reactive gas partial pressure on the aggregation chamber, dimension of the apertures and current on the target.

After several attempts it was not possible to detect nanoparticles, whereat the final part of this work is dedicated to the reasons for this failure - one of which may be the magnetron used, which did not permit the use of the appropriate power that might lead to the creation of nanoparticles.





# Índice

<b>Agradecimentos</b> .....	<b>iii</b>
<b>Resumo</b> .....	<b>v</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>vii</b>
<b>Índice</b> .....	<b>ix</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>xi</b>
<b>Índice de tabelas</b> .....	<b>xiii</b>
<b>Lista de abreviaturas</b> .....	<b>xiv</b>
<b>Lista de símbolos</b> .....	<b>xv</b>
<b>Introdução</b> .....	<b>1</b>
Motivação .....	1
Objetivos .....	1
<b>1. Nanomateriais</b> .....	<b>3</b>
1.1 O que são nanomateriais.....	3
1.2 Propriedades dos nanocristais .....	7
Estrutura geométrica .....	7
Propriedades magnéticas.....	9
Propriedades eletrônicas .....	12
Propriedades óticas .....	17
Ponto de fusão .....	19
1.3 Aplicações .....	19
Nanocristais como marcadores fluorescentes .....	20
Detetores óticos baseados em nanocristais e dispositivos relacionados .....	22
Aplicações biológicas de nanopartículas .....	22
Dispositivos nanoeletrônicos.....	23
Nanorobôs .....	24
<b>2. Óxido de zinco (ZnO)</b> .....	<b>25</b>
2.1 ZnO .....	25
2.2 Nanopartículas de ZnO.....	27
<b>3. Métodos de síntese de nanopartículas</b> .....	<b>31</b>
3.1 – Técnicas de deposição .....	31
Métodos físicos.....	33

Métodos químicos.....	34
3.2 – Pulverização catódica por magnetron.....	35
<b>4. Técnicas de Caracterização .....</b>	<b>39</b>
4.1 Espectroscopia de difusão Raman .....	39
4.2 Difração de raios-X (XRD) .....	42
<b>5. Técnica de agregação na fase gasosa baseada na pulverização catódica .....</b>	<b>45</b>
5.1 Fonte de nanopartículas.....	45
5.2 Factores que influenciam a formação e o tamanho das nanopartículas .....	47
5.3 Descrição do sistema experimental em desenvolvimento na UM .....	50
5.4 Parâmetros da deposição .....	54
5.5 Resultados.....	55
<b>6. Processo de transporte e crescimento das nanopartículas .....</b>	<b>59</b>
6.1 Livre percurso médio na câmara de agregação.....	59
6.2 Coeficiente de difusão de átomos e agregados no gás de trabalho .....	62
6.3 Pulverização do Zinco.....	65
<b>7. Discussão e Conclusões .....</b>	<b>69</b>
<b>Referências Bibliográficas.....</b>	<b>71</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1: Exemplos de nanoestruturas ou nanomateriais com as suas dimensões típicas (reproduzido de [2]).	4
Figura 1.2: Escalas de comprimento em materiais e na natureza (reproduzido de [3]).	5
Figura 1.3: Diagrama do número de átomos em função da percentagem de átomos localizados na superfície de uma partícula. O cálculo da percentagem de átomos é feito com base na expressão (1.1) e é válido para partículas metálicas (reproduzido de [1]).	8
Figura 1.4: Representação esquemática da mudança na coercividade de uma partícula ferromagnética com o diâmetro. SP designa o regime superparamagnético, S-D o regime de domínio único e M-D o regime de multi-domínio (reproduzido de [1]).	10
Figura 1.5: Ilustração esquemática das mudanças na estrutura eletrónica acompanhando uma redução no tamanho, em metais e semicondutores (reproduzido de [1]).	13
Figura 1.6: Energia de ionização de aglomerados de Na em função da raiz cúbica da nuclearidade do aglomerado. A oscilação ocorre nas nuclearidades correspondentes às camadas fechadas ou completas. As nuclearidades são as indicadas na figura (reproduzido de [1]).	14
Figura 1.7: Espectro de absorção ótica de nanopartículas de ouro com diâmetros de 22, 48 e 99 nm (reproduzido de [1]).	18
Figura 1.8: Emissão de nanocristais de diferentes dimensões (reproduzido [1]).	18
Figura 1.9: a) Espectro de absorção e emissão de seis diferentes dispersões de pontos quânticos de ZnS-CdSe. b) Fotografia demonstrativa das propriedades fluorescentes em função do tamanho de dispersões de pontos quânticos, $\gamma$ (reproduzido de [1]).	21
Figura 1.10: Regiões do comprimento de onda de emissão de pontos quânticos de um semicondutor típico e suas áreas de interesse biológico (reproduzido de [1]).	22
Figura 2.1: Disposição da estrutura do ZnO (reproduzido de [8]).	26
Figura 2.2: Espectro de absorção de uma amostra contendo nanocristais de ZnO de diferentes diâmetros (reproduzido de [1]).	28
Figura 2.3: Espectro de PL, obtido à temperatura ambiente, de ZnO maciço e de uma amostra possuindo aglomerados de ZnO com 7 nm de diâmetro (reproduzido de [9]).	29
Figura 2.4: Padrão de XRD das nanopartículas de ZnO. As linhas verticais indicam os picos de difração do material volumétrico de ZnO.	30
Figura 3.1: Alguns processos de deposição.	31

Figura 3.2: Representação do magnetrão e do processo de deposição por pulverização catódica (reproduzido de [13]).	36
Figura 3.3: Representação esquemática do processo de pulverização (reproduzido de [14]).	36
Figura 4.1: Diagrama dos níveis de energia que ilustra a difusão de Rayleigh, Raman Stokes e anti-Stokes.	41
Figura 4.2: Condição para a difração de Bragg (reproduzido de [22]).	43
Figura 5.1: Esquema de uma fonte de nanopartículas (reproduzido de [26]).	46
Figura 5.2: Espectro de massa do quadrupolo em função do diâmetro de aglomerados de Cu. Os parâmetros de descarga estão evidenciados nos gráficos (reproduzido de [25]).	47
Figura 5.3: Imagem de TEM dos aglomerados de Cu produzidos com uma pressão de 150 Pa, potência 100 W, comprimento de agregação de 160 mm e campo magnético fraco: a) histograma do tamanho dos aglomerados; b) espectro de massa do quadrupolo captado após a deposição (reproduzido de [25]).	48
Figura 5.4: Imagem de TEM dos aglomerados de Cu produzidos com uma pressão de 150 Pa, potência 200 W, comprimento de agregação de 160 mm e campo magnético forte (reproduzido de [25]). Apresenta-se também o histograma do tamanho dos aglomerados obtidos.	49
Figura 5.5: Equipamento usado na síntese das nanopartículas de ZnO.	51
Figura 5.6: a) Representação esquemática da câmara de agregação. b) Imagem da câmara de agregação e do magnetrão.	52
Figura 5.7: Colimadores.	52
Figura 5.8: Comportamento da pressão em função do fluxo de Ar na câmara de agregação a), zona intermédia b) e na câmara de deposição c).	54
Figura 5.9: Padrão de XRD das nanopartículas de ZnO em estudo.	56
Figura 5.10: Espectro Raman de três filmes finos de ZnO com a indicação dos modos de ZnO.	57
Figura 5.11: Espectro Raman de uma amostra de ZnO maciço, comercial. No inset apresenta-se o mesmo espectro só que ampliado na zona do modo de ZnO associado a defeitos.	58
Figura 6.1: Livre percurso médio das partículas em função da pressão do gás Árgon.	62
Figura 6.2: Rendimento da pulverização de alguns materiais em função da energia de iões de Ar (reproduzido de [8]).	66

## Índice de tabelas

Tabela 1: Parâmetros de deposição: diâmetros dos diafragmas (C1 e C2), fluxos de argon e oxigênio, corrente e tensão no alvo, e pressões na câmara de deposição (P1), na região intermédia (P2) e na câmara de agregação (P3).....	55
Tabela 2: Frequências dos modos Raman previstos num cristal de ZnO. ....	57
Tabela 3: Dados utilizados.....	63

## Lista de abreviaturas

AFM – microscopia de força atômica  
AZO – ZnO dopado com alumínio  
BIS – espectroscopia isocromática de Bremsstrahlung  
CVD – deposição química em fase de vapor  
DC – corrente contínua  
EDS – espectroscopia de raios-X por dispersão de energia  
EM – microscopia eletrônica  
EXAFS – análise de estrutura fina por absorção de raios-X  
HRTEM – microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução  
NC – nanocristal  
NOSE – nanopartículas sobre um eletrodo liso  
NP – nanopartícula  
PL – fotoluminescência  
PVD – deposição física em fase de vapor  
QDs – pontos quânticos  
RF – radiofrequência  
SEM – microscopia eletrônica de varrimento  
SERS – espalhamento Raman de superfície reforçada  
SET – transistor de elétron único  
STM – microscopia de varrimento por efeito de túnel  
STS – espectroscopia de varrimento por efeito túnel  
 $T_c$  – temperatura de Curie  
TCO – óxidos condutores transparentes  
TEM – microscopia eletrônica de transmissão  
UPS – espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta  
UV – ultravioleta  
XPS – espectroscopia de fotoelétrons de raios-X  
XRD – difração de raios-X

## Lista de símbolos

$\delta$  - espaçamento médio entre níveis

$\varepsilon$  - constante dielétrica

$\varepsilon_1$  - parte real da constante dielétrica

$\varepsilon_2$  - parte imaginária da constante dielétrica

$\varepsilon_m$  - constante dielétrica do meio

$\varepsilon_r$  - constante dielétrica relativa

$\theta$  - ângulo de difração

$\lambda$  - comprimento de onda

$\mu$  - massa reduzida

$\bar{v}$  - velocidade média das partículas

$\bar{v}_{rel}$  - valor médio da velocidade relativa

$\sigma$  - secção eficaz

$\tau$  - tempo médio de colisão

$\tau_1$  - tempo para o transporte dos agregados com o fluxo do gás de trabalho

$\tau_2$  - tempo de difusão

$\tau_3$  - tempo para os agregados atingirem as paredes da câmara

$\phi$  - fluxo

$\omega_d$  - frequência de amortecimento

$\omega_p$  - frequência do plasmão

$B$  - largura a meia altura do pico de raios-X

$C$  - capacitância

$C_{ext}$  - coeficiente de extinção

$d$  - diâmetro

$D_0$  - coeficiente de difusão dos átomos

$D_N$  - coeficiente de difusão do agregado

$e$  - carga do eletrão

$E_a$  - afinidade eletrónica

$E_{ex}$  - energia do excitão

$E_F$  - energia de Fermi

$E_g$  - hiato de energia



$\hbar$  - constante de Planck dividida por  $2\pi$   
 $H_c$  - coercividade  
 $I$  – intensidade da corrente  
 $IP$  – potencial de ionização  
 $k_B$  – constante de Boltzman  
 $L$  – distância de agregação  
 $l$  – livre percurso médio  
 $M$  – massa molar  
 $m_e$  – massa do elétron  
 $m_h^*$  - massa efetiva da lacuna  
 $m_e^*$  – massa efetiva do elétron  
 $N$  – número de átomos do agregado  
 $n$  – número de moles  
 $N_A$  – número de Avogadro  
 $N_{\text{át}}$  – densidade de átomos  
 $N_e$  – concentração de elétrons livres  
 $n_e$  – número de elétrons de valência  
 $N_m$  – densidade de equilíbrio dos átomos do metal  
 $N_{\text{total}}$  – número total de átomos  
 $p$  – pressão  
 $Ps$  – porcentagem de átomos superficiais  
 $R$  – constante universal dos gases perfeitos  
 $r$  – raio  
 $R_{\text{agregado}}$  – raio do agregado  
 $S$  – rendimento da pulverização  
 $T$  – temperatura  
 $t$  – tempo  
 $U$  – energia de carga  
 $u$  – velocidade média do fluxo  
 $V$  – volume  
 $W$  – função de trabalho

# Introdução

## Motivação

A principal motivação deste trabalho é o desenvolvimento de um sistema de síntese de nanopartículas, baseado na pulverização catódica, e a subsequente deposição num substrato. É também motivação a compreensão da técnica utilizada e os factores que influenciam a formação das nanopartículas.

Como motivação secundária temos a escolha das nanopartículas que se pretendem depositar, o Óxido de Zinco (ZnO). O ZnO é um semiconductor de grande interesse tecnológico, devido às suas propriedades eletroóticas. O facto de o ZnO ser um material detentor de um hiato de energia direto de elevado valor energético (3.36 eV, à temperatura ambiente), associado à elevada energia de ligação dos excitões (60 meV), origina que o ZnO seja um bom candidato para aplicações como material ótico estável à temperatura ambiente na região ultravioleta (UV) do espectro eletromagnético.

Verifica-se neste, assim como noutros materiais semicondutores, a alteração do valor do hiato de energia, à medida que se reduz a dimensão das partículas. Assim, no regime nanométrico, é observado um aumento significativo do hiato de energia do semiconductor com a diminuição do tamanho das partículas, tornando, desta forma, possível sintonizar as propriedades óticas e eletrónicas do mesmo, fazendo aquilo que se designa por engenharia de materiais.

Por outro lado, tem-se verificado que a atividade antibacteriana aumenta consideravelmente em óxidos metálicos à base de nanopartículas, relativamente aos valores obtidos nos seus equivalentes maciços. Esta característica abre novas potencialidades de aplicação, nomeadamente a possibilidade de utilização em aplicações de higiene e saúde.

Estudos recentes, de nanopartículas de ZnO, mostraram que estas têm efeitos antibacterianos sobre vários microorganismos.

## Objetivos

O objetivo principal desta tese tem por base uma contribuição para o desenvolvimento de um sistema de síntese de nanopartículas de ZnO e na otimização dos parâmetros de

deposição das mesmas (razão entre gases inertes, gás reativo, pressão, distância de agregação e potência aplicada ao cátodo).

Nesse sentido, este relatório inicia com uma revisão bibliográfica permitindo a compreensão da estrutura dos nanomateriais e das suas propriedades típicas (eletrônicas, magnéticas, óticas, térmicas), quando comparadas com os materiais volumétricos.

A segunda fase tem por objetivo a compreensão da técnica a utilizar e os factores que influenciam a formação das nanopartículas.

Finalmente, a terceira fase tem como objetivo testar o funcionamento do sistema de geração de nanopartículas e caracterizar do ponto de vista químico e estrutural as amostras obtidas, utilizando as técnicas de difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de difusão Raman.

# 1. Nanomateriais

## 1.1 O que são nanomateriais.

As nanopartículas constituem a classe principal dos nanomateriais. Os seus diâmetros podem variar entre um e centenas de nanómetros. Desta forma, as estruturas atómicas e eletrónicas destas nanopartículas têm características invulgares, muito diferentes das dos materiais volumétricos. As nanopartículas de maiores dimensões ( $> 100$  nm) possuem características mais semelhantes com as do material volumétrico. Para tamanhos mais pequenos as propriedades variam e são específicas para cada dimensão e material. As propriedades dependentes do tamanho das nanopartículas incluem características eletrónicas, óticas, magnéticas e químicas. Quanto à estrutura, as nanopartículas podem ser amorfas ou cristalinas, sendo estas últimas referidas como nanocristais [1, 2].

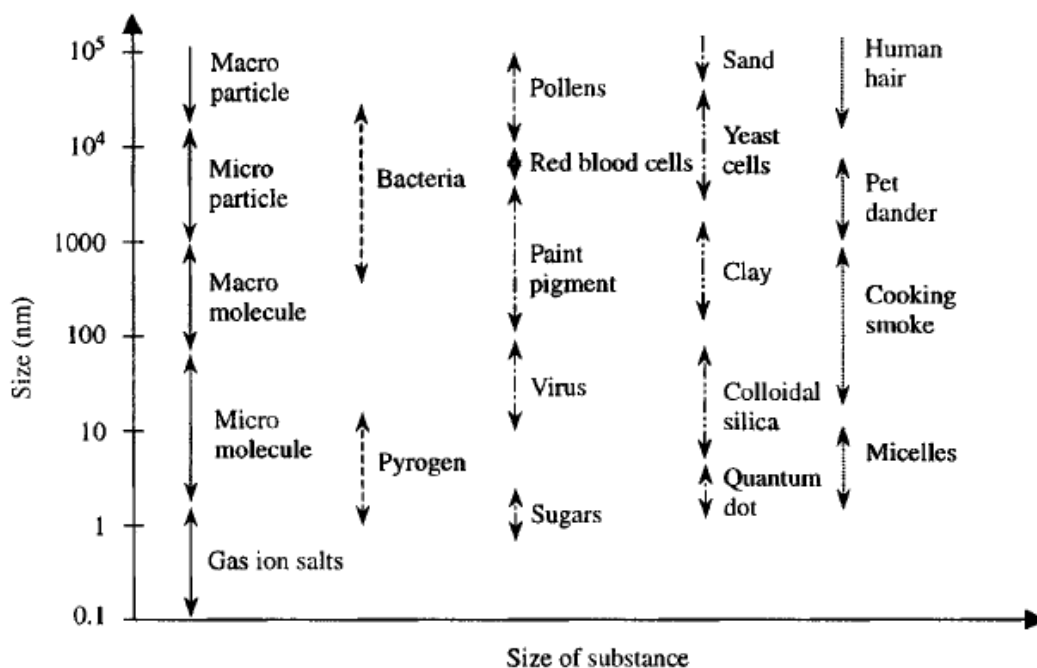
A nanotecnologia é a ciência que abrange a conceção, o fabrico e a aplicação de nanoestruturas e nanomateriais, assim como a compreensão das propriedades físicas, nomeadamente a relação entre as propriedades e as dimensões do material. A nanotecnologia lida com materiais ou estruturas em escalas nanométricas, variando desde subnanómetros até algumas centenas de nanómetros. Um nanómetro corresponde a  $10^{-3}$  micrómetros, ou seja,  $10^{-9}$  metros. À escala nanométrica, materiais ou estruturas podem possuir novas propriedades físicas ou exibir novos fenómenos físicos. Estas novas propriedades e fenómenos físicos não vão somente satisfazer a incessante curiosidade humana, mas também prometem novos avanços na tecnologia. A nanotecnologia também promete a possibilidade da criação de nanoestruturas e fases metaestáveis com propriedades não convencionais, incluindo a supercondutividade e o magnetismo. Outro aspeto importante da nanotecnologia é a miniaturização de instrumentos, sensores e máquinas, que irão ter um grande impacto no mundo em que vivemos. Exemplos de possíveis miniaturizações são: os computadores com grande poder de cálculo que computam algoritmos para imitar o cérebro humano, os biossensores que nos avisam nas fases iniciais de doenças, preferencialmente a nível molecular, os nanorobôs que podem reparar danos internos e remover toxinas no corpo humano, e a eletrónica de nanoescala que monitoriza constantemente o ambiente.

Assim, a nanotecnologia tem uma grande potencialidade de aplicações desde a eletrónica e a ótica à nanoescala, sistemas nanobiológicos, nanomedicina e novos materiais. Esta abrangência de campos requer a contribuição de equipas multidisciplinares possuindo

formação em física, química, ciência dos materiais, engenharia, biologia molecular, farmácia e outras áreas científicas, que trabalhem conjuntamente em (i) síntese e processamento de nanomateriais e nanoestruturas, (ii) compreensão das propriedades físicas relacionadas com a escala manométrica, (iii) desenho e fabrico de nanoaparelhos, e (iv) desenho e construção de novas ferramentas para a caracterização de nanoestruturas e nanomateriais.

A síntese e o processamento de nanomateriais e nanoestruturas são o aspeto essencial da tecnologia. Estudos de novas propriedades físicas e possíveis aplicações dos nanomateriais e nanoestruturas são apenas possíveis quando os materiais nanoestruturados estão disponíveis com um desejado tamanho, morfologia, microestrutura e composição química. Estas pesquisas têm sido intensificadas, resultando numa impressionante quantidade de literatura em várias revistas de diferentes áreas. A pesquisa na nanotecnologia está evoluindo e expandindo muito rapidamente.

A figura 1.1 mostra um conjunto de nanoestruturas e as respetivas dimensões.

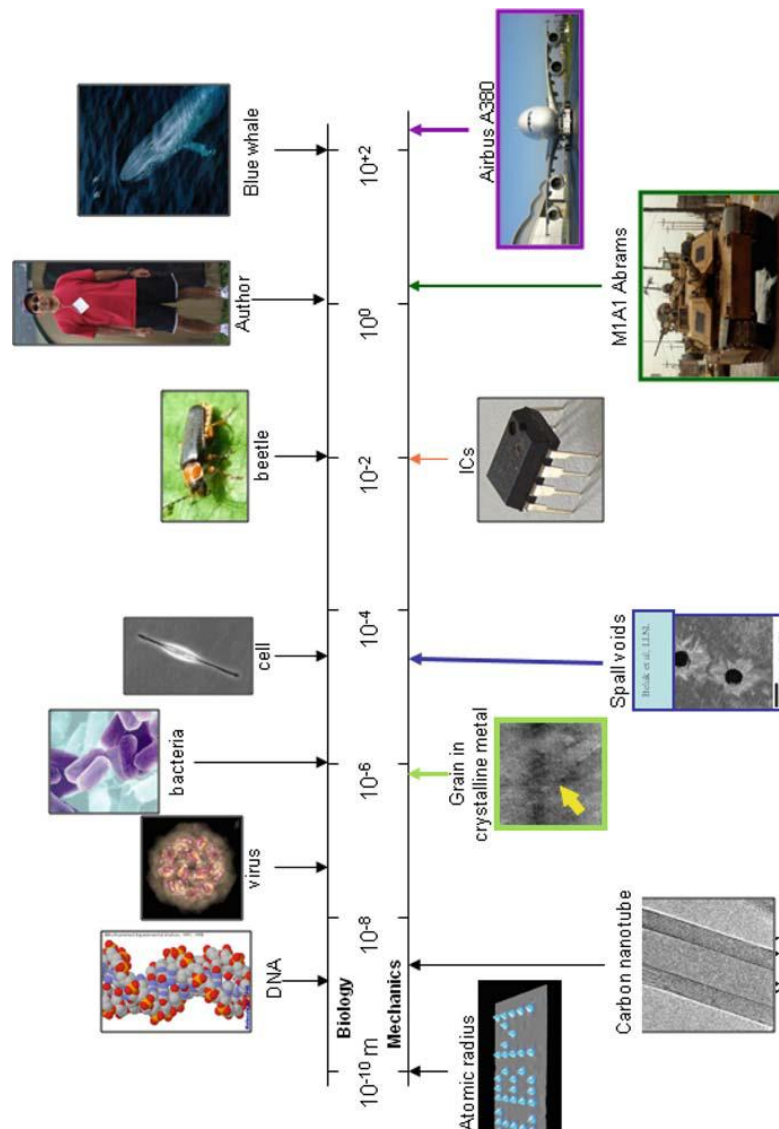


**Figura 1.1:** Exemplos de nanoestruturas ou nanomateriais com as suas dimensões típicas (reproduzido de [2]).

A nanotecnologia necessita do controlo de características à nanoescala e uma variedade de técnicas tem sido, recentemente, desenvolvida para a alcançar. Muitas das distinções clássicas entre mecânica, materiais e física, desaparece nesta gama de comprimentos e um novo pensamento chamado nanociência, surge. O recente desenvolvimento da nanociência é o resultado de uma nova habilidade em observar e

controlar estruturas numa pequena escala associada ao desenvolvimento de avanços computacionais sensíveis a escalas reduzidas.

É útil desenvolver o conceito físico da escala de comprimento e a figura 1.2 mostra uma gama de escalas de comprimento de interesse comum na mecânica e na biologia.



**Figura 1.2:** Escalas de comprimento em materiais e na natureza (reproduzido de [3]).

Uma forma de distinguir entre nanotecnologia e nanociência é através da distinção entre o que podemos controlar e o que podemos perceber. Entender o que a estrutura à nanoescala faz é o núcleo da nanociência. Controlar as estruturas à nanoescala para alcançar um fim é a essência da nanotecnologia. A nanotecnologia não pode ter sucesso sem a nanociência e, o maior crescimento na nanotecnologia, ocorre quando a nanociência necessária se encontra disponível [3].

A nanotecnologia é nova mas a pesquisa na escala manométrica não. O estudo de sistemas biológicos e o fabrico de muitos materiais como dispersões coloidais e pontos metálicos quânticos têm estado no regime nanométrico há séculos. As nanopartículas não são recentes e a história da sua utilização remonta ao período romano. Os chineses são conhecidos por usarem nanopartículas de ouro como corante inorgânico para introduzirem o vermelho nas suas cerâmicas de porcelana, há muitas centenas de anos. Metais coloidais foram usados para colorir o vidro e tecidos e como ajuda terapêutica no tratamento de artrites [1, 2].

Estudos referentes a nanopartículas começaram a aparecer no século XVII. António Neri, fabricante de vidro e padre em Florença, descreve a síntese de ouro coloidal em 1612. John Kunckel reviu o seu trabalho e traduziu-o para alemão em 1689.

Apesar deste avanço inicial, o estudo das nanopartículas não progrediu nos anos seguintes. E, durante a maior parte do século XX, a ciência coloidal era o domínio de apenas alguns grupos especializados e não gozava de significativa importância.

Em 1857, Michael Faraday levou a cabo trabalhos inovadores em colóides metálicos. Faraday reparou que os metais de sós coloidais (dispersões de sólidos em líquidos) eram termodinamicamente instáveis e que as partículas individuais deveriam estar estabilizadas cineticamente contra a agregação. Faraday também identificou a essência da natureza coloidal lançando as bases, com as suas descobertas, para esta nova área de investigação. Dispersões coloidais preparadas por Faraday permaneceram estáveis durante quase um século, até serem destruídas durante a Segunda Guerra Mundial.

Mie e Gans propuseram uma base teórica para as propriedades óticas das nanopartículas que continua a ser usada atualmente. Frolich e Kubo elaboraram teorias referindo que as propriedades eletrónicas dos metais coloidais diferiam das do material volumétrico.

Em 1925 a atribuição do prémio Nobel a Zsigmondy, em parte devido ao seu trabalho em colóides de ouro, não parece ter entusiasmado a comunidade científica a prosseguir nesta área. No entanto, mais recentemente, há um ressurgimento no uso de métodos químicos coloidais para criar nanopartículas de vários materiais.

Verifica-se, agora, uma expansão na investigação de nanocristais, essencialmente, devido ao avanço dos instrumentos que ajudam a caracterizar os nanomateriais. Os avanços nos modelos teóricos e métodos experimentais levaram a uma compreensão das propriedades dos nanocristais.

O que é realmente novo sobre a nanotecnologia é a combinação da capacidade de ver e manipular matéria à nanoescala e no entendimento das interações existentes à escala atómica.

Os desafios na nanotecnologia incluem a integração da nanoestruturas e nanomateriais em sistemas macroscópicos que podem interagir com as pessoas. Por exemplo, no fabrico de novas ferramentas para o estudo nanométrico de materiais macroscópicos. Novas técnicas de medição necessitam de ser desenvolvidas e podem requerer inovações na tecnologia metrológica. As medidas das propriedades físicas requerem instrumentos sensíveis e o nível de ruído deve ser mantido muito baixo [2].

## 1.2 Propriedades dos nanocristais

Os nanocristais são usualmente obtidos como sóis. Os sóis contendo nanocristais comportam-se como os clássicos colóides, onde a estabilidade da dispersão depende da força iónica do meio. Os sóis nanocristalinos possuem claridade ótica excepcional (são transparentes). Um fator chave que providencia estabilidade aos sóis contendo nanocristais é a presença de uma camada ligante na sua superfície (camada de espécies moleculares absorventes). Sem esta camada protetora, as partículas tendem a agrupar-se formando espécies volumétricas que se instalam no meio.

As nanopartículas desprovidas de ligandos são normalmente estudadas em vácuo. Estas partículas depositadas num substrato são facilmente examinadas através de várias técnicas, como por exemplo espectroscopia fotoeletrónica, onde feixes de aglomerados, com uma distribuição uniforme de tamanhos, possuindo velocidade constante têm sido utilizados para estudar as propriedades físicas intrínsecas das nanopartículas [1].

### Estrutura geométrica

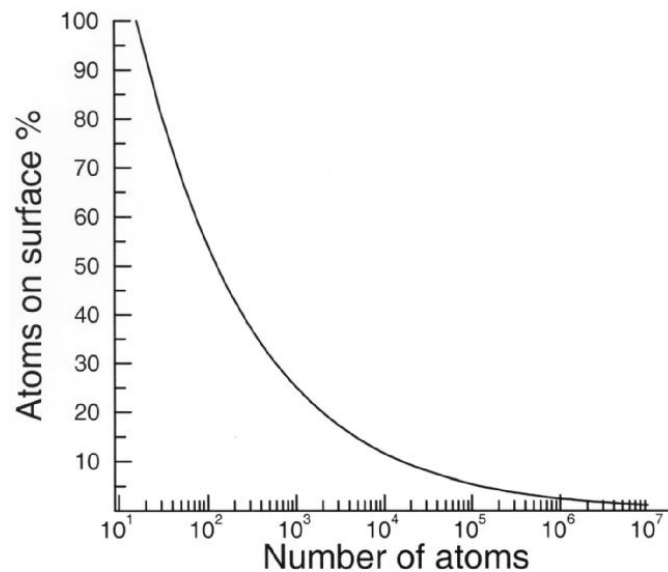
As dimensões dos nanocristais são próximas das dimensões atómicas o que leva a que uma elevada fração dos átomos totais se encontrem presentes à superfície. Estas partículas apresentam a superfície mais povoada que o material volumétrico. É possível estimar a fração de átomos à superfície da partícula (percentagem,  $P_s$ ) usando a seguinte expressão:

$$P_s = 4N_{total}^{-1/3} \times 100 \quad (1.1)$$

onde  $N_{total}$  é o número total de átomos na partícula. A variação da fração dos átomos na superfície com o número de átomos total é mostrada na figura 1.3. Verifica-se que a fração de



átomos à superfície só é menor que 1 % quando o número total de átomos é da ordem de  $10^7$ , o que, para um metal típico, corresponde a uma partícula de diâmetro de 150 nm.



**Figura 1.3:** Diagrama do número de átomos em função da porcentagem de átomos localizados na superfície de uma partícula. O cálculo da porcentagem de átomos é feito com base na expressão (1.1) e é válido para partículas metálicas (reproduzido de [1]).

As nanopartículas são geralmente assumidas como esféricas. No entanto, existe uma relação entre a morfologia e o arranjo do empacotamento, especialmente em nanocristais de pequenas dimensões. Se assumirmos que os nanocristais seguem estritamente a ordem cristalina do material volumétrico, a estrutura mais estável obtém-se com a restrição do número de átomos à superfície.

A determinação das estruturas é feita, usualmente, com base na difração de raios-X (XRD), no entanto em nanoestruturas, devido à pequena dimensão dos cristais, os picos do padrão de difração são pouco intensos e muito largos. Assim, os estudos estruturais são baseados na microscopia de transmissão eletrônica de alta resolução (HRTEM), na análise de estrutura fina por absorção de raio-X (EXAFS), na microscopia de varrimento por efeito de túnel (STM) e em microscopia de força atômica (AFM).

Os padrões de difração de raios-X fornecem estimativas do diâmetro,  $d$ , dos nanocristais pela largura dos picos de difração, através da fórmula de Scherrer:

$$d = \frac{0,9\lambda}{B\cos\theta} \quad (1.2)$$

onde,  $B$  é a largura a meia altura do pico de raios-X corrigido pela largura instrumental,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada e  $\theta$  é o ângulo de difração do pico correspondente.

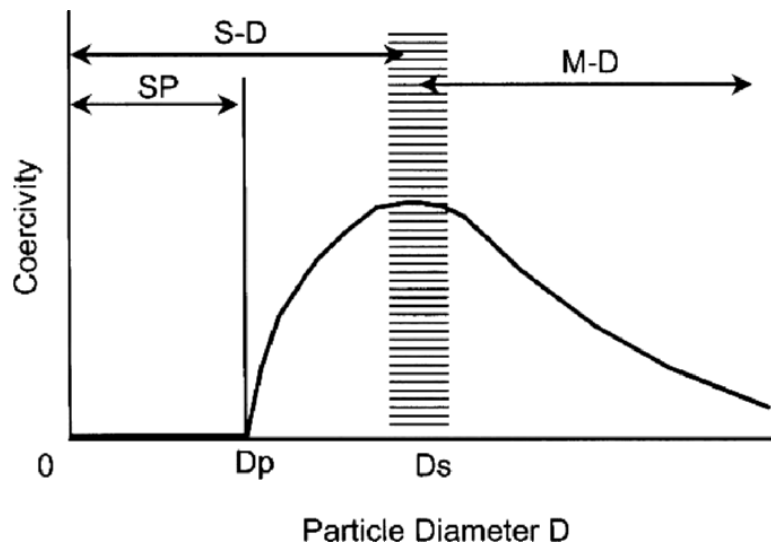
A estrutura dos nanocristais é observada por HRTEM e as evidências da geminação são também obtidas por este meio. Este tipo de caracterização apresenta alguns problemas, por exemplo nos sóis, os ligandos são arrancados dos agregados pelo feixe eletrônico incidente tornando-se impossível verificar a influência das camadas ligantes ou do empacotamento do agregado. Noutras situações, o feixe pode originar transições de fase e outros eventos dinâmicos como a reconstrução da rede cristalina, alterando a amostra em estudo.

O STM proporciona oportunidades de estudo do tamanho e morfologia de nanopartículas individuais. No caso de nanocristais ligados, os diâmetros obtidos por STM facilitam o estudo de agregados depositados num substrato, no entanto, não é possível examinar o interior do nanocristal, devido à camada ligante. A EXAFS tem vantagens sobre as outras técnicas ao fornecer mais informações sobre a amostra, além de complementar os resultados obtidos por HRTEM.

### Propriedades magnéticas

Na maioria dos elementos, átomos isolados possuem momentos magnéticos. No entanto, no material volumétrico, só alguns sólidos são magnéticos. As nanopartículas proporcionam oportunidades de estudo da evolução das propriedades magnéticas da escala atômica até à do material volumétrico.

De forma a compreender a dependência entre a dimensão das nanopartículas e as propriedades magnéticas é necessário seguir e caracterizar as mudanças, numa substância magnética, à medida que o seu tamanho diminui de alguns microns para alguns nanómetros. Numa substância ferromagnética, a temperatura de Curie ( $T_c$ ) diminui com a diminuição do tamanho das partículas. Também com a diminuição do diâmetro, a coercividade,  $H_c$ , ou seja, a amplitude do campo magnético inverso, necessário para reduzir a indução magnética a zero, aumenta até a partícula atingir um diâmetro particular,  $D_s$ , e a partir deste diminui, como mostra a figura 1.4.



**Figura 1.4:** Representação esquemática da mudança na coercoividade de uma partícula ferromagnética com o diâmetro. SP designa o regime superparamagnético, S-D o regime de domínio único e M-D o regime de multidomínio (reproduzido de [1]).

O diâmetro crítico,  $D_s$ , assinala a região em que a partícula muda de partícula com múltiplos domínios para uma partícula com um único domínio. O facto de a nanopartícula ter apenas um único domínio é a sua propriedade magnética mais importante. O valor de  $D_s$  é, normalmente, de algumas dezenas de nanómetros. Para partículas com diâmetro menor que  $D_s$ , o valor de  $H_c$  diminui devido a efeitos térmicos e segue a seguinte relação:

$$H_c = g - \frac{h}{D^{3/2}} \quad (1.3)$$

onde  $g$  e  $h$  são constantes. Abaixo do diâmetro crítico  $D_p$ , a coercoividade torna-se nula, pois a energia térmica é suficiente para tornar aleatórios os momentos magnéticos na partícula. Nanocristais com diâmetro menor que  $D_p$  (~10 nm) dizem-se superparamagnéticos. Estas partículas/nanocristais não possuem ordem magnética de longo alcance, mas possuem propriedades magnéticas a baixas temperaturas.

A anisotropia magnética depende também da dimensão das nanopartículas. Um material magnético apresenta um comportamento anisotrópico quando sujeito a magnetização. A energia magnética anisotrópica ( $E$ ), definida como a diferença energética envolvida na mudança da direção magnética de uma direção de baixa energia, ou eixo suave, para uma de alta energia, ou eixo rígido, é um importante parâmetro tecnológico. A forma mais simples de anisotropia é a anisotropia uniaxial, onde  $E$  depende, somente, do ângulo que o vetor campo

magnético faz com o eixo suave da amostra. A natureza da anisotropia magnética pode ser obtida através do estudo das curvas de histerese obtidas ao longo de várias direções. Estes estudos provaram que  $E$  apresenta grandes mudanças, não só com a alteração da dimensão das nanopartículas mas também com a forma das mesmas. As nanopartículas possuem, geralmente, valores elevados de  $E$  [1], comparativamente ao equivalente maciço.

O comportamento superparamagnético é caracterizado pelas curvas de magnetização coincidirem a diferentes temperaturas e pela não existência de ciclo de histerese. O volume crítico abaixo do qual a partícula está no estado superparamagnético é diretamente proporcional à temperatura. Assim, para um dado volume, existe uma temperatura denominada temperatura de bloqueio. Estas partículas estarão no estado superparamagnético para temperaturas maiores que a de bloqueio e num estado de bloqueio para temperaturas menores. Abaixo da temperatura de bloqueio, as nanopartículas adquirem uma coercividade finita.

As propriedades magnéticas à nanoescala dependem da interação envolvendo os átomos superficiais e as energias de inversão de spin. Quando são investigadas partículas de diferentes tamanhos, as suas coercividades tendem a seguir a tendência já ilustrada na figura 1.4. Coercividades superiores à do material volumétrico são obtidas em partículas com um único domínio magnético que é conseguido quando a magnetização reversível ocorre por rotação coerente. No caso de partículas de dimensões superiores, a magnetização reversível não ocorre por movimento total do domínio originando multidomínios (e não só um domínio). À medida que o tamanho diminui, a reversão térmica dos spins, especialmente dos átomos da superfície, torna-se mais fácil, levando à perda da coercividade e, eventualmente, ao superparamagnetismo. As mudanças na coercividade com o tamanho podem ser muitas vezes complicadas. No regime nano é possível que a forma anisotrópica tenha um valor superior à anisotropia magnetocristalina, especialmente em partículas alongadas e nanobastões. No caso de partículas esféricas, a anisotropia superficial pode dominar sobre a anisotropia magnetocristalina. Em geral, à medida que o tamanho diminui, a coercividade baixa. No entanto, alguns estudos sugerem que a coercividade deveria aumentar com a diminuição do tamanho da partícula se os efeitos da anisotropia superficial fossem tidos em consideração.

A maior parte da compreensão das propriedades magnéticas de partículas finas é devida do estudo realizado em sistemas de óxidos magnéticos, especialmente em espinelas (minerais que cristalizam no sistema cúbico, com hábito octaédrico). Uma variedade de

mudanças dependentes do tamanho é observada em nanocristais de espinelas ferríticas. A esperada queda, na coercividade com o tamanho, ocorre na maioria das nanopartículas de espinelas ferríticas. Dependendo do método de preparação, as nanopartículas apresentam propriedades diferentes devido a diferenças na posição que ocupa o catião. As localizações dos catiões bivalentes e trivalentes afetam a interação de troca magnética, originando diferenças nas propriedades magnéticas. Além da contribuição devida à posição do catião, a existência de desordem superficial, trazida pela curvatura das superfícies da nanopartícula, influencia também as propriedades magnéticas dos nanocristais de espinelas ferríticas e de materiais óxidos [1].

As propriedades magnéticas, tal como a saturação magnética, também apresentam mudanças, dependentes do tamanho à nanoescala. A magnetização de saturação dos nanocristais é menor do que a do correspondente material volumétrico devido à camada inativa na superfície.

As nanopartículas de óxidos metálicos mostram características ferromagnéticas em termos de histerese magnética, à temperatura ambiente, devido a efeitos superficiais. As nanopartículas de ZnO exibem ferromagnetismo.

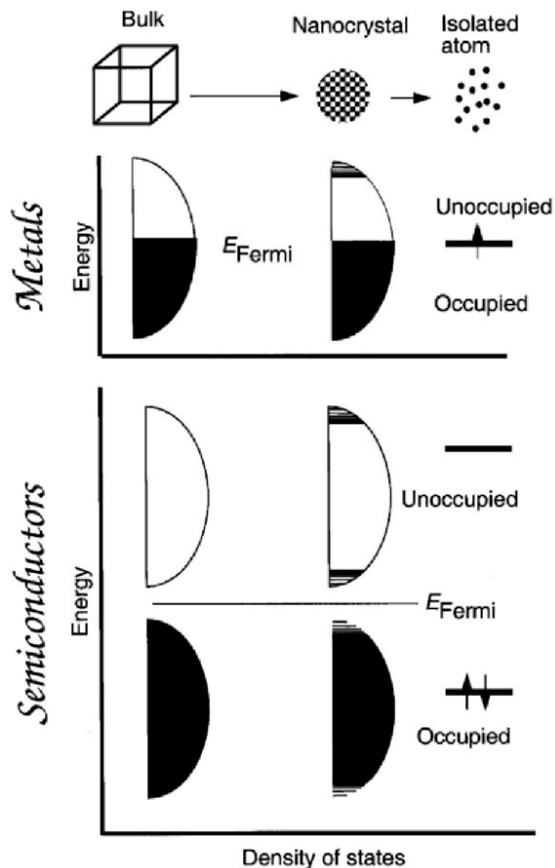
### Propriedades eletrônicas

Metais volumétricos possuem a última banda energética parcialmente preenchida e a sua capacidade de conduzir elétrons é devida à disponibilidade de uma continuidade de níveis de energia acima de  $E_F$ , o nível de Fermi. Estes níveis podem ser facilmente preenchidos através da aplicação de um campo elétrico ou temperatura. Quando se reduz a dimensão do metal, o contínuo dos estados eletrônicos quebra e a amostra torna-se isolante (dielétrica). Esta descontinuidade de níveis de energia não se manifesta enquanto o hiato é menor do que  $k_b T$ , a energia térmica à temperatura  $T$ . A descontinuidade dos níveis pode ser medida em termos de espaçamento médio entre os sucessivos níveis,  $\delta$ , dado pela equação conhecida como o hiato de Kubo:

$$\delta = \frac{4E_F}{3n_e} \quad (1.4)$$

Onde,  $n_e$ , é o número de elétrons de valência do aglomerado. Nos semicondutores, a redução do tamanho do sistema leva a que os níveis de energia permitidos se tornem discretos, com

espaçamentos entre esses níveis de energia semelhantes aos dos metais, conduzindo a um aumento efetivo do hiato de energia nos semicondutores. Esta questão está representada esquematicamente na figura 1.5.



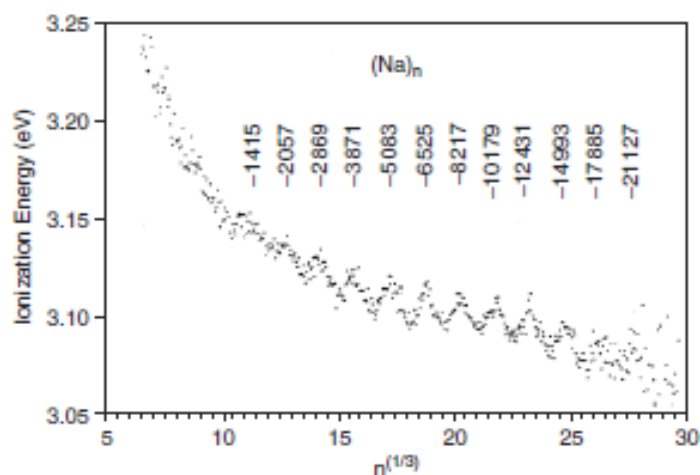
**Figura 1.5:** Ilustração esquemática das mudanças na estrutura eletrônica acompanhando uma redução no tamanho, em metais e semicondutores (reproduzido de [1]).

Nos metais, além do aparecimento de níveis discretos, surgem outras consequências como a mudança do tipo de ligação de metálico para Van der Waals, a diminuição do ponto de fusão e a transição isoladora do metal. Estas mudanças são chamadas de efeitos quânticos de tamanho.

Outra consideração necessária para descrever a estrutura eletrônica dos aglomerados metálicos é o aparecimento de camadas eletrônicas. O preenchimento total destas camadas é semelhante ao preenchimento geométrico das camadas, conduzindo a uma estabilidade especial para nuclearidades específicas e manifesta-se na variação das energias de ionização com a nuclearidade do aglomerado. O número total de elétrons necessários para atingir as sucessivas configurações de camadas totalmente preenchidas são 2, 10, 28, 60.

Uma imagem unificada de ambos os tipos de camadas, geométrica e eletrônica, pode ser obtida considerando um comprimento específico das configurações de camada fechada ou completa. Um aumento unitário da escala do comprimento característico resulta no encerramento da camada. Para aglomerados geométricos, o comprimento característico é a distância interatômica, enquanto o comprimento característico para camadas eletrônicas relaciona-se com o comprimento de onda do elétron no nível de maior energia. No caso dos aglomerados de metais alcalinos, este comprimento de onda é cerca de duas vezes a distância interatômica.

Evidências experimentais, para a analogia com as camadas eletrônicas, tornam-se claras quando se representa o número de aglomerados em função da nuclearidade assim como na variação das energias de ionização do agregado, como está ilustrado na figura 1.6.



**Figura 1.6:** Energia de ionização de aglomerados de Na em função da raiz cúbica da nuclearidade do aglomerado. A oscilação ocorre nas nuclearidades correspondentes às camadas fechadas ou completas. As nuclearidades são as indicadas na figura (reproduzido de [1]).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) é uma das técnicas mais usadas no estudo das nanopartículas fornecendo informação sobre o estado de oxidação dos átomos. Esta técnica é apropriada para estudar variações na estrutura eletrônica dos aglomerados, já que essas variações se manifestam como desvios na energia de ligação e alargamento das bandas de foto emissão. A densidade de estados próxima do nível de Fermi pode ser estudada através de espectroscopia fotoeletrônica ultravioleta (UPS), enquanto a espectroscopia isocromática de Bremsstrahlung (BIS) fornece informação sobre os níveis não preenchidos.

Informação direta sobre os estados no hiato de energia nos nanocristais de metais e semicondutores é obtida através de espectroscopia de varrimento por efeito de túnel (STS).

Num metal volumétrico, as energias necessárias para adicionar ou remover um elétron são equivalentes e são chamadas de função de trabalho ( $W$ ). No caso de moléculas as energias correspondentes são a afinidade eletrónica ( $E_a$ ) e o potencial de ionização ( $IP$ ) e não são equivalentes. Estas energias,  $E_a$  e  $IP$ , diferem um pouco nas nanopartículas e são dependentes do seu tamanho e são dadas por:

$$IP = W + \frac{\alpha e^2}{r} \quad (1.5)$$

$$E_a = W + \frac{\beta e^2}{r} \quad (1.6)$$

com a restrição,  $\alpha + \beta = 1$ , onde  $r$  é o raio da nanopartículas,  $e$  é a carga do elétron e  $\alpha$  e  $\beta$  são constantes. O significado físico e os valores de  $\alpha$  e  $\beta$  têm sido alvo de muito debate. A diferença entre as duas energias corresponde à energia de carga,  $U$ , dada por

$$U = IP - E_a = \frac{(\alpha - \beta)e^2}{r} \quad (1.7)$$

Os valores de  $U$  são da ordem das poucas centenas de meV. É de referir que  $U$  é também denominado de hiato coulombiano e é diferente do hiato energético eletrónico. Os estados coulombianos (obtidos para diferentes valores de  $IP$  e  $E_a$ ) são similares para os semicondutores e os nanocristais metálicos, ao contrário dos estados eletrónicos. Uma grandeza relacionada com  $U$  e que ajuda no melhor entendimento é a capacitância, ou capacidade elétrica, ( $C$ ) de uma partícula e é dada por:

$$C = \frac{U}{2e} \quad (1.8)$$

A expressão clássica da capacitância de uma esfera metálica incorporada num dielétrico com a constante dielétrica,  $\epsilon_m$  é

$$C = 4\pi\epsilon\epsilon_m r \quad (1.9)$$



Estas equações produzem capacitâncias na ordem dos  $10^{-18}$  F para nanopartículas. Nestas condições o carregamento de um condensador deixa de ser contínuo e passa a ser discreto. O impacto mais significativo desta descoberta é a produção de dispositivos de um eletrão à temperatura ambiente. Dispositivos de um eletrão como transístores têm sido produzidos através da exploração da baixa capacitância dos nanocristais. Os dispositivos de um eletrão usam a carga mínima possível para armazenar informação e estão entre os dispositivos que se conhecem de melhor eficiência [1].

As propriedades eletrónicas dos nanocristais, como já referido, dependem do seu tamanho. À medida que o tamanho nos nanocristais metálicos diminui, as mudanças a nível da estrutura eletrónica tornam-nos isolantes (dielétricos).

Nas partículas metálicas pequenas, contendo até umas centenas de átomos, as propriedades eletrónicas estão interligadas com as alterações na estrutura e nas ligações. Grande parte da compreensão dos aglomerados metálicos decorre da medida da energia de ionização. Esta energia é geralmente medida a partir da fotoionização. Um feixe de aglomerados é ionizado por fotões de uma fonte monocromática de UV, ou por um laser, e a distribuição da massa dos iões produzidos é analisada, após considerar fatores como a temperatura dos aglomerados e as suas secções transversais.

A espectroscopia fotoeletrónica de raios-X de nanocristais fornece assim informações úteis sobre os estados eletrónicos, onde as mudanças na estrutura eletrónica se manifestam como variações nas energias de ligação dos eletrões nos níveis internos. Os desvios nas energias de ligação observados em nanocristais metálicos ou em aglomerados foram medidos em relação ao material volumétrico em função do tamanho das partículas. À medida que o tamanho diminui, a energia de ligação aumenta rapidamente. Esta variação é desprezável em partículas de maior tamanho já que a energia de ligação dos níveis internos é próxima da do material volumétrico do metal.

A STS fornece um método direto para determinar a energia dos níveis ocupados e não ocupados, no hiato de energia, de um nanocristal. Os hiatos de energia de nanocristais metálicos de diferentes diâmetros têm sido medidos através da espectroscopia de varrimento por efeito de túnel no vácuo [1].

## Propriedades óticas

O espectro de absorção eletrônica dos metais nanocristalinos é dominado pelas bandas superficiais de plasmão que aparecem devido à excitação coletiva dos elétrons livres, dentro da banda de condução.

Para partículas pequenas o coeficiente de extinção,  $C_{ext}$ , é dado por

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 r^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_2}{(\varepsilon_1 + 2\varepsilon_m)^2 + \varepsilon_2^2} \quad (1.10)$$

onde,  $\varepsilon_m$ , é a constante dielétrica do meio envolvente,  $\varepsilon_1$  e  $\varepsilon_2$  são as partes real e imaginária da constante dielétrica,  $\varepsilon$ , dependente da frequência da substância e  $r$  o raio da nanopartícula. A constante dielétrica pode ser obtida pelo modelo de Drude para o elétron livre ou por experiências. O modelo de Drude relaciona a constante dielétrica com a frequência do plasmão do material volumétrico,  $\omega_p$ , e relaciona a frequência de amortecimento,  $\omega_d$ , com o livre percurso médio, da seguinte forma:

$$\omega_p = \frac{N_e e^2}{m_e^* \varepsilon} \quad (1.11)$$

$$\omega_d = \frac{V_f}{l} \quad (1.12)$$

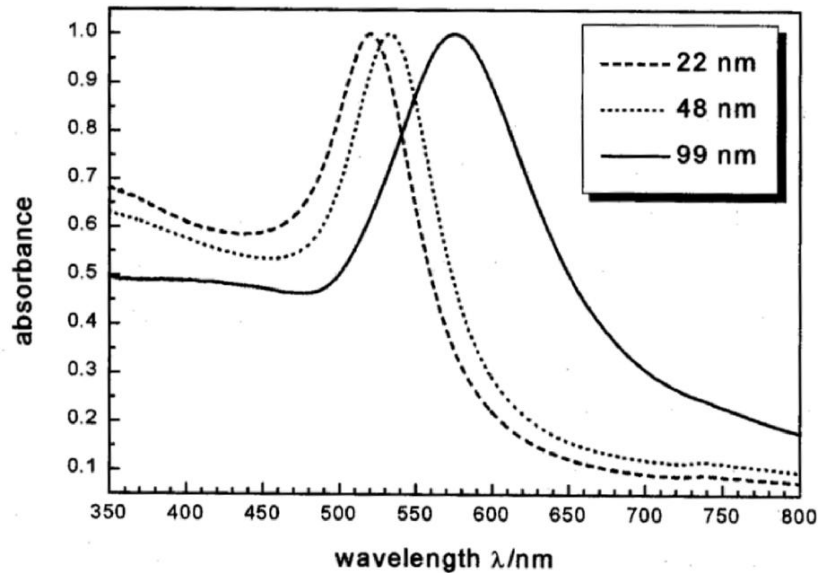
onde  $N_e$  é a concentração dos elétrons livres,  $m_e^*$  a massa efetiva do elétron,  $V_f$  a velocidade dos elétrons no nível de Fermi e  $l$  o livre percurso médio do elétron. Pequenas partículas com tamanhos comparáveis ao do livre percurso médio exibem um livre percurso médio efetivo ( $l_{efetivo}$ ) que depende da dimensão do aglomerado dada por:

$$\frac{1}{l_{efetivo}} = \frac{1}{2r} + \frac{1}{l} \quad (1.13)$$

A origem da cor reside no denominador da equação 1.10 ( $C_{ext}$ ) que prevê uma absorvância máxima quando

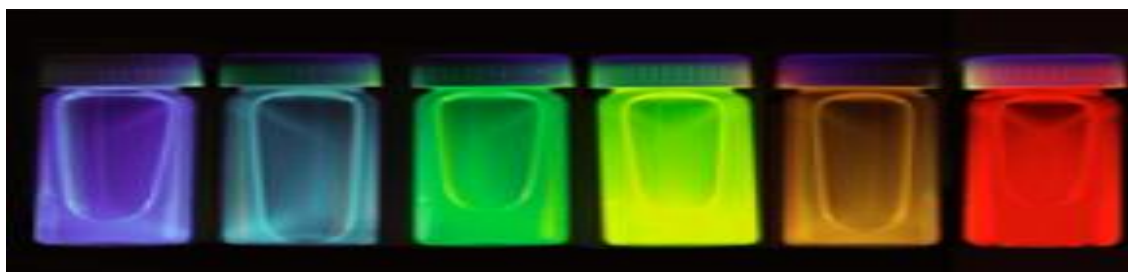
$$\varepsilon_1 = -2\varepsilon_m \quad (1.14)$$

Assim, nanocristais de metais de diferentes tamanhos apresentam cores características dependentes dos seus diâmetros e da constante dielétrica do meio envolvente, como mostra a figura 1.7 onde está representado o espectro ótico de nanopartículas de Au de diferentes tamanhos.



**Figura 1.7:** Espectro de absorção ótica de nanopartículas de ouro com diâmetros de 22, 48 e 99 nm (reproduzido de [1]).

Em adição às propriedades associadas à absorção ótica, os nanocristais semicondutores apresentam um interessante comportamento luminescente. A luminescência é, geralmente, dependente do tamanho do nanocristal (ou seja hiato de energia) e da estrutura da superfície. Na figura 1.8 a fotografia mostra como o mesmo material com nanopartículas de diferentes dimensões pode emitir em diferentes cores (variações no comprimento de onda de emissão em função de tamanho dos pontos quânticos do semiconductor).



Diâmetro	Emissão
1,9 nm – 6,7 nm	465 nm – 640 nm

**Figura 1.8:** Emissão de nanocristais de diferentes dimensões (reproduzido [1]).

A superfície de um nanocristal semicondutor pode ser muito diferente da do nanocristal metálico. Devido à natureza direcional da banda covalente presente nos semicondutores, a estrutura superficial não pode ser descrita por equações como a indicada em 1.1. Os defeitos no crescimento tendem a concentrar-se na superfície, originando estados de defeitos dentro do hiato de energia, interferindo com o processo de emissão. É, no entanto, possível obter nanocristais semicondutores com elevada luminescência, por síntese cuidadosa.

As propriedades óticas de metais refletem as mudanças nas propriedades eletrônicas que ocorrem com a variação do tamanho. As propriedades óticas das nanopartículas de semicondutores estão compreendidas em três regimes distintos. O regime de fraco confinamento é aquele onde o diâmetro do excitão ( $\alpha_b$ ) é menor do que o raio da nanopartícula ( $r$ ). Neste regime de confinamento fraco, o espectro de absorção desloca-se para energias mais elevadas com a diminuição do tamanho do nanocristal [1]. O regime de confinamento intermédio compreende todos os tamanhos onde  $r$  é comparável com  $\alpha_b$ . Neste regime, é provável que  $r$  caia na região entre o raio de Bohr do elétron e do buraco. As características espectrais dependem da natureza do confinamento das cargas. No regime de confinamento forte,  $r$  é menor que  $\alpha_b$ .

### Ponto de fusão

A primeira demonstração para verificar a diferença no ponto de fusão entre nanopartículas (NP) e equivalentes maciços mostrou que as nanopartículas apresentavam temperaturas de fusão baixas. A mudança no ponto de fusão pode ser muito significativa, com a redução de até 600 K. Supõe-se que a superfície dos átomos é mais suscetível a desvios térmicos e inicia o processo de fusão devido à baixa coordenação. Tal processo de fusão à superfície é capaz de ser a causa principal para a diminuição do ponto de fusão. Modelos teóricos preveem uma dependência de  $1/r$  ( $r$  raio das NP) para o comportamento de fusão dos nanocristais [1].

### 1.3 Aplicações

A nanotecnologia oferece uma grande variedade de aplicações desde a eletrônica, comunicação ótica, sistemas biológicos e novos materiais. É impossível referir todos os dispositivos e aplicações que têm sido estudados e também impossível prever novas aplicações e dispositivos. É interessante verificar que a aplicação da nanotecnologia em

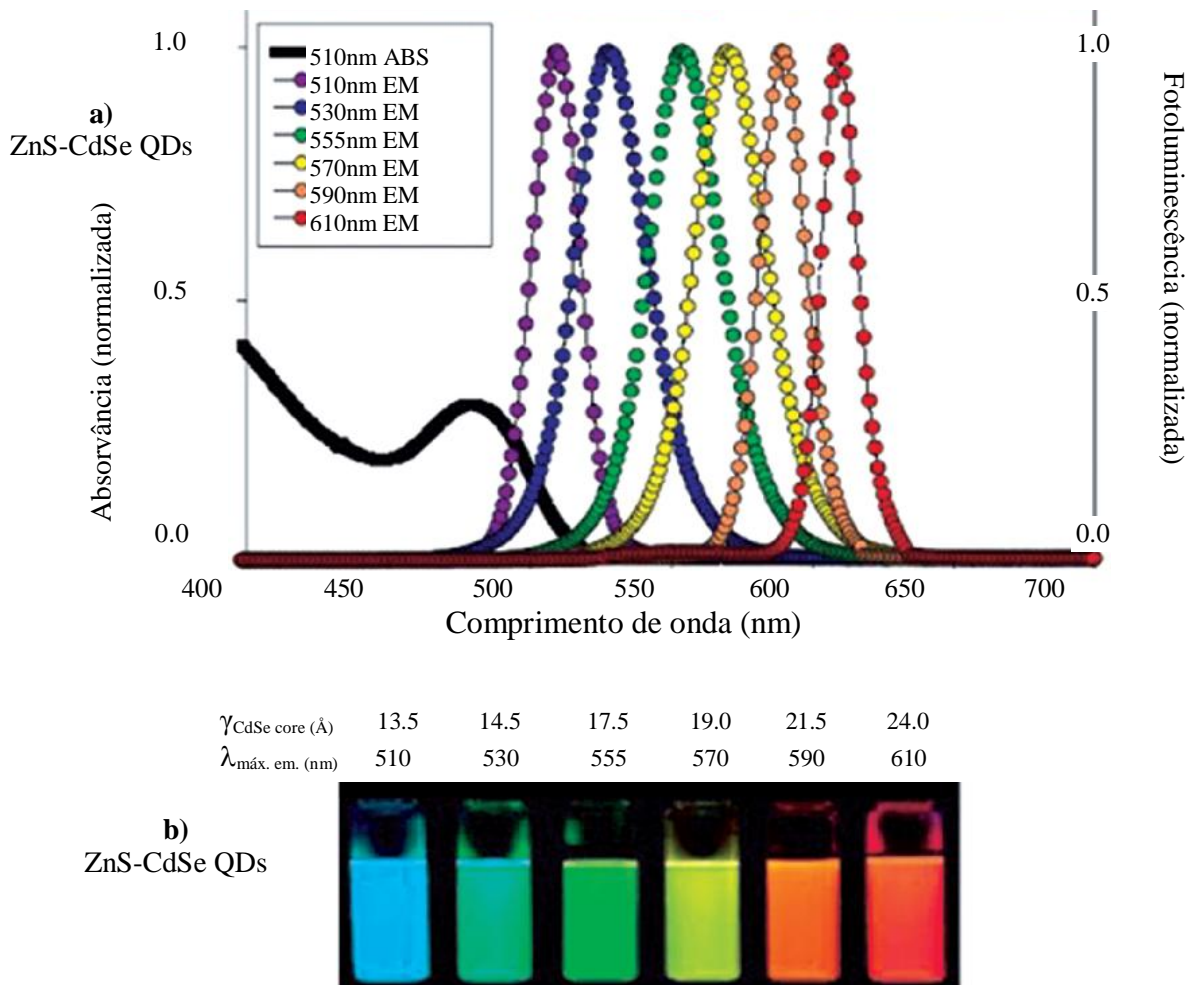
diferentes campos tem demandas distintas e, assim, enfrenta diferentes desafios, que requerem aproximações diferentes. Por exemplo, para aplicação em medicina, ou nanomedicina, os desafios consistem na miniaturização, criação de instrumentos que analisem tecidos a nível molecular, criação de sensores mais pequenos de forma a estudarem células para ver as funções que ocorrem, e pequenas máquinas que circulem dentro do corpo humano perseguindo patogenias e neutralizando toxinas químicas [2].

Enquanto a maior parte dos produtos baseados em nanoeletrónica podem não ser comercializáveis num futuro próximo, algumas aplicações relacionadas com sensores, diagnóstico e tecnologia de partículas estão já a ser exploradas. As áreas típicas da tecnologia de partículas são as relacionadas com a catálise, têxteis e cosméticos [1].

As aplicações das nanoestruturas e nanomateriais são baseadas (i) nas propriedades físicas peculiares dos nanomateriais, como exemplo as nanopartículas de ouro usadas como corante inorgânico para conferir cor ao vidro e como catalisador a baixas temperaturas, (ii) na grande área superficial, como nas nanopartículas para vários sensores, e (iii) no pequeno tamanho que oferece possibilidades extra para manipulação e espaço para acomodar múltiplas funcionalidades [2].

### Nanocristais como marcadores fluorescentes

Os pontos quânticos possuem vantagens relativamente aos corantes fluorescentes convencionais. São altamente fotoestáveis, possuem grandes desvios de Stokes (diferença entre as posições dos máximos das bandas dos espectros de absorção e de emissão), e emitem numa banda mais estreita. Na figura 1.9 mostram-se as propriedades espectrais das nanopartículas de CdS de diferentes dimensões revestidas com ZnS (ZnS-CdS).

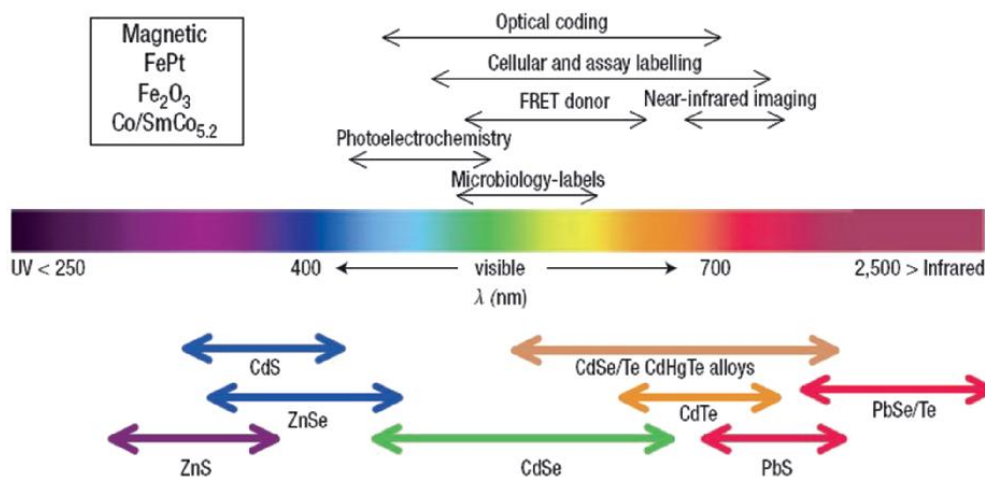


**Figura 1.9:** a) Espectro de absorção e emissão de seis diferentes dispersões de pontos quânticos de ZnS-CdSe. b) Fotografia demonstrativa das propriedades fluorescentes em função do tamanho de dispersões de pontos quânticos,  $\gamma$  (reproduzido de [1]).

Como é visível na figura 1.9, é possível obter, emissão intensa a diferentes comprimentos de onda através da excitação num único comprimento de onda recorrendo a nanocristais do mesmo material mas com diferentes tamanhos. Assim, este tipo de nanocristais poderá substituir os corantes convencionais num futuro próximo, visto que as emissões dos pontos quânticos podem ser usadas na mesma janela espectral da de corantes orgânicos ou genéticos codificados.

Pontos quânticos capazes de emitir luz têm sido ligados a biomoléculas, por meio de ligações covalentes, de modo a funcionalizar a sua superfície. A figura 1.10 ilustra a utilidade dos pontos quânticos de vários semicondutores como marcadores fluorescentes. A maior parte do uso biológico encontra-se na região do visível e infravermelho próximo. É também

possível ligar os pontos quânticos a biomoléculas eletrostaticamente. Neste contexto, os nanomateriais que apresentam, simultaneamente, superparamagnetismo e propriedades fluorescentes são potencialmente atrativos em bioaplicações.



**Figura 1.10:** Regiões do comprimento de onda de emissão de pontos quânticos de um semiconductor típico e suas áreas de interesse biológico (reproduzido de [1]).

### Detetores óticos baseados em nanocristais e dispositivos relacionados

A resposta ótica dos nanocristais metálicos a variações da constante dielétrica do meio onde estão inseridos tem sido usada para produzir sondas que respondem a um evento específico, como a interações entre proteínas, ligação entre anticorpos e antígenos, entre outras.

A análise de vestígios de moléculas, em bioquímica e medicina, tem sido realizada usando a técnica de difusão Raman de superfície reforçada (SERS) com partículas coloidais, especialmente de prata e ouro. Quando adsorvidas nas superfícies das partículas, as moléculas exibem um sinal de Raman reforçado, usualmente de várias ordens de magnitude superior comparativamente às das moléculas livres [1].

### Aplicações biológicas de nanopartículas

Um ramo importante da nanotecnologia é a nanobiotecnologia. O reconhecimento molecular é uma das mais fascinantes capacidades de muitas moléculas biológicas. Algumas delas podem reconhecer e ligar-se a outras moléculas, com uma seletividade e especificidade muito alta. Quando um nanocristal é ligado com um recetor molecular fica “marcado”. O nanocristal, agora conjugado com o recetor, pode ser direcionado para se ligar na posição

onde as moléculas ligantes estão presentes, e encaixam-se com o reconhecimento molecular do recetor. Isto facilita um conjunto de aplicações incluindo a etiquetagem molecular. Como exemplo, quando nanopartículas de ouro se agregam, uma mudança de cor de rubi para vermelho é observada, e este fenómeno tem sido explorado para o desenvolvimento de métodos colorimétricos de análise do ADN [2].

Nanopartículas de óxidos magnéticas como as de óxido de ferro são biocompatíveis já que não possuem toxicidade conhecida. Assim, as nanopartículas de óxido superparamagnéticas são usadas em várias aplicações biomédicas. Através da seleção da camada ligante adequada, as partículas magnéticas podem ser anexadas a uma molécula alvo específica numa solução contendo diferentes constituintes. O alvo é separado através do uso de um campo magnético. Tais ajudas são importantes em experiências bioquímicas onde normalmente são utilizadas concentrações muito baixas. Por exemplo, colocando nas células sanguíneas nanopartículas de óxido de ferro, a sensibilidade para a deteção do parasita da malária é reforçada [1].

## Dispositivos nanoeletrónicos

Têm sido feitos muitos esforços e alcançados muitos progressos na eletrónica molecular e na nanoeletrónica. Na eletrónica molecular, espera-se que moléculas sozinhas sejam capazes de controlar o transporte de eletrões, o que oferece a promessa de explorar uma vasta variedade de funções moleculares para dispositivos eletrónicos. O controlo sobre os níveis de energia eletrónicos à superfície de semicondutores convencionais e metais é alcançado através da junção da superfície do sólido com monocamadas de moléculas. Quando essas superfícies se tornam em interfaces essas camadas exercem uma força eletrostática sobre os dispositivos, baseada nos efeitos elétricos das moléculas. Esta eletrónica molecular corresponde a sensores que traduzem propriedades moleculares únicas em sinais elétricos. Filmes finos ligados a nanopartículas metálicas mudam a sua condutividade elétrica na presença de vapores orgânicos, e têm sido explorados para o desenvolvimento de novos sensores de gases [1].

Muitos dispositivos eletrónicos à nanoescala têm sido apresentados: dispositivos com resistência diferencial negativa, interruptores eletricamente configuráveis, transístores, nanotubos de carbono. Estes dispositivos também podem ser associados formando circuitos capazes de desempenhar funções sozinhas como de memória básica e funções lógicas [2].



Os dispositivos de eletrão único tais como eletrómetros supersensíveis e elementos de memória podem ser fabricados usando nanocristais. O conceito de um transístor de eletrão único (SET), onde a mudança de estado é alcançada através do carregamento do transístor com a mínima quantidade carga, levaria a transístores de elevada eficiência energética. Os computadores do futuro serão então feitos de SET. O problema na implementação deste tipo de nanoeletrónica é a necessidade de, com o estado recente de avanço, ser necessário que o computador trabalhasse a temperaturas criogénicas [1].

Uma aplicação mais tangível dos nanocristais é o seu uso como sensores de vapor. Recentemente, tentativas na obtenção de respostas elétricas mensuráveis têm sido investigadas. Os sensores são preparados através da deposição por multicamadas ou através de técnicas de revestimento por rotação. Alguns destes dispositivos possuem uma resposta rápida e reversível a diferentes tipos de vapores tendo sido alcançadas sensibilidades de concentrações de partes por milhão. Por exemplo, as nanopartículas de óxido de zinco são excelentes na deteção de etanol e hidrogénio e as nanopartículas de óxido de índio são bons sensores de óxidos de azoto [1].

Os maiores obstáculos que surgem no desenvolvimento destes dispositivos estão relacionados com o tamanho nanométrico dos mesmos, com a utilização e manuseamento de nanopartículas e com a necessidade de robustez que o mesmo dispositivo tem de possuir.

### Nanorobôs

Um campo prometedora e de rápido crescimento da aplicação da nanotecnologia é na medicina que, em geral, é referido como nanomedicina. Uma das aplicações atrativas na nanomedicina tem sido a criação de dispositivos à nanoescala para terapia e diagnóstico. Tais dispositivos à nanoescala são apelidados de nanorobôs. Estes têm o potencial de servirem como veículos para a entrega de agentes terapêuticos, detetores ou guardiões contra doenças precoces e, talvez, reparar defeitos metabólicos ou genéticos. Os nanorobôs poderão ainda ser programados para realizarem funções específicas e ser controlados remotamente, e, como possuem um tamanho muito pequeno, podem viajar e concretizar as funções desejadas dentro do corpo humano.

Apesar destes sofisticados nanorobôs não existirem ainda, muitas funções em nanorobôs mais simples estão a ser já testadas em laboratório [2].

## 2. Óxido de zinco (ZnO)

Os óxidos metálicos desempenham um papel importante em muitas áreas da química, física e ciências dos materiais. Os elementos metálicos podem adotar muitas estruturas geométricas com uma estrutura eletrônica que pode exibir características metálicas, semicondutoras ou isoladoras. Estes óxidos podem ser depositados por várias técnicas e possuem uma variada gama de aplicações nomeadamente como transdutores piezoelétricos, sensores de gás, em circuitos microeletrônicos, em células de combustível, em revestimentos, como catalisadores entre outras [4, 5]. Devido ao elevado leque de aplicações, estes óxidos têm sido alvo de grande estudo.

As áreas mais ativas da indústria de semicondutores envolvem o uso de óxidos. Muitos dos chips utilizados nos computadores contêm um componente óxido.

Os filmes finos de óxidos condutores transparentes (TCO) são uma classe de materiais que conjugam duas propriedades: a boa condutividade elétrica e um baixo índice de refração. Os óxidos tornam-se condutores devido à não estequiometria do composto ou devido à existência de defeitos pontuais. A insuficiência de oxigénio provoca a existência de eletrões livres ou de buracos que permitem a condução elétrica [5].

### 2.1 ZnO

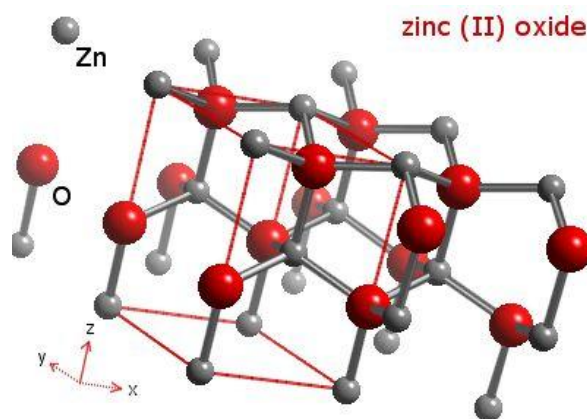
O ZnO é um semicondutor de grande interesse devido às promissoras aplicações óticoeletrônicas. As propriedades óticoelétricas do ZnO tornam-se invulgares quando se reduz a dimensão do mesmo, ou seja, quando se entra no regime nano. A combinação de um elevado hiato de energia ( $\sim 3,37$  eV, à temperatura ambiente) com uma elevada energia de ligação excitónica ( $\sim 60$  meV) torna o ZnO um candidato desejável como um material ótico na região do ultravioleta estável à temperatura ambiente. Além disso possui propriedades óticas e elétricas únicas, nomeadamente baixa constante dielétrica, elevada estabilidade química, e boas propriedades fotoelétricas e piezoelétricas [3, 6, 7].

Este material é abundante na crosta terrestre, sendo por isso barato, o que facilita a sua aplicação em grandes superfícies e em produções industriais. É extraído do minério zincite, é quimicamente estável em atmosferas ricas em hidrogénio e pode ser depositado a baixas temperaturas e é não tóxico. Este óxido melhora a sua condutividade elétrica quando dopado com diversos elementos.

ZnO estequiométrico é um material isolante mas, ZnO com deficiência de oxigénio, ou seja possuindo lacunas de oxigénio, é um semiconductor tipo n, devido aos eletrões não ligados dos átomos de zinco.

Num semiconductor transparente com um grande hiato de energia a banda de condução é constituída por estados eletrónicos n e s. Se tivermos catiões metálicos que possuam um grande raio atómico, relativamente ao anião (oxigénio), poderá ocorrer uma sobreposição orbital. O ZnO é, desta forma, ideal como material que preenche os requisitos de um TCO.

Na forma de filme fino apresenta uma estrutura em wurtzite com empacotamento hexagonal. Os átomos de ZnO são coordenados em tetraedros com quatro átomos de oxigénio e os eletrões de zinco, da orbital d, ligam-se aos eletrões de oxigénio, da orbital p [5]. A estrutura tem uma disposição alternada de camadas de átomos de zinco e oxigénio, como representado na figura 2.1.



**Figura 2.1:** Disposição da estrutura do ZnO (reproduzido de [8]).

Para aumentar a condutividade elétrica do ZnO pode-se:

- criar defeitos na rede cristalina originando dadores intrínsecos, através da existência de “oxygen vacancies” (lacunas de átomos de oxigénio) ou de átomos metálicos em posições intersticiais;
- introduzir dopantes metálicos em defeitos substitucionais ou halogéneos na posição dos átomos de oxigénio.

A primeira opção pode ser realizada através do controlo da pressão parcial de oxigénio e da taxa de deposição ou, fazendo um recozimento do filme no vácuo, que origina a formação de vacancies de oxigénio no mesmo. Esta solução não apresenta resultados muito satisfatórios, pois os materiais não são estáveis em condições ambientais, devido à reoxidação

dos filmes. Sendo assim, na maior parte dos casos os filmes são dopados durante a deposição. Esta alternativa também possui inconvenientes como a perda do efeito dos dopantes devido à sua oxidação, à variação de fases, estrutura e morfologia com a alteração dos parâmetros [5].

A dopagem do ZnO melhora o seu desempenho pois introduz níveis de energia no interior do hiato de energia.

## 2.2 Nanopartículas de ZnO

Os pontos quânticos (QDs) de ZnO fornecem novas propriedades físicas e têm potencialidades para novas aplicações, tais como dispositivos luminescentes no azul, detectores na região do ultravioleta e dispositivos de ótica não linear [6]. Tem-se alcançado um progresso no crescimento destas estruturas, na melhoria das propriedades elétricas, e nas caracterizações óticas dos filmes de ZnO possuindo nanocristais de ZnO. Assim, este material tem atraído muito interesse devido ao seu potencial no fabrico de nanodispositivos. Filmes de ZnO dopados com alumínio (AZO) são materiais uteis para uma variedade de aplicações, incluindo sensores de gases, como camada condutora transparente em células solares, dispositivos optoeletrônicos e painéis mostradores planos [7]. Uma grande variedade de nanoestruturas de ZnO tem sido sintetizada através de vários processos químicos e físicos.

Existem inúmeras técnicas de produção de QDs de ZnO, nomeadamente pirólise, precipitação, decomposição térmica, síntese hidrotermal e crescimento eletroquímico [8].

Da teoria do efeito de confinamento, a energia do excitação está relacionada com a dimensão dos QDs pela seguinte relação:

$$E_{ex} = E_g - \frac{13.6\mu}{m_e \epsilon_r^2} + \frac{2\pi^2 \hbar^2}{(m_e^* + m_h^*)d^2} \quad (2.1)$$

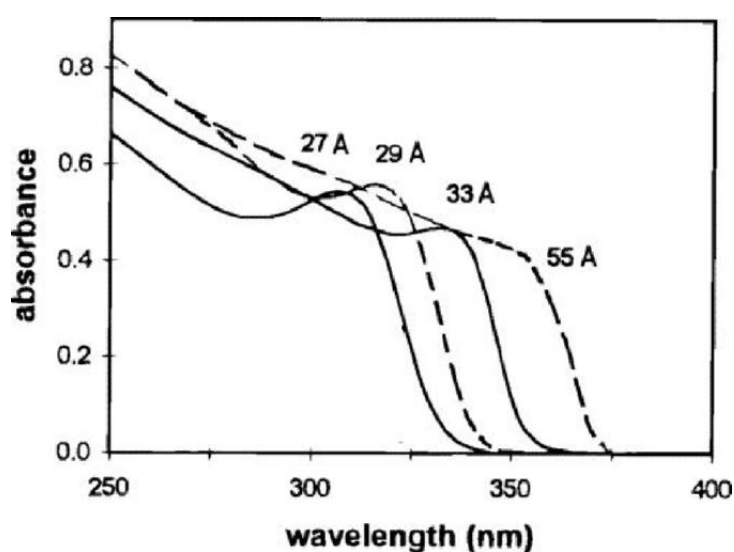
Nesta equação, o primeiro termo ( $E_g$ ) corresponde ao hiato de energia do material volumétrico, o segundo à energia de ligação e o último é o termo de confinamento. As massas efetivas do eletrão ( $m_e^*$ ) e da lacuna ( $m_h^*$ ) para o ZnO são  $m_e^* = 0.32m_e$  e  $m_h^* = 0.27m_e$  e  $m_e$  é a massa do eletrão livre [6, 9]. Adicionalmente  $\epsilon_r = 5.8$ , e corresponde à constante dielétrica relativa do semiconductor,  $\hbar$  é a constante de Planck dividida por  $2\pi$ ,  $\mu$  a massa reduzida,  $d$  o diâmetro do ponto quântico e  $E_{ex}$  a energia da emissão excitónica.

As propriedades óticas, em função da dimensão dos nanocristais (NC), para a maior parte dos semicondutores conhecidos têm sido investigadas e a aproximação de massa efetiva

descreve de forma satisfatória as alterações verificadas experimentalmente das propriedades óticas dos nanocristais semicondutores no regime de confinamento fraco. Nos regimes de confinamento intermédio e forte esta teoria já não descreve totalmente os comportamentos experimentais.

Nanocristais de semicondutores óxidos como o ZnO possuem certas vantagens comparativamente a outros materiais semicondutores. Estes semicondutores não são sensíveis ao ar, são menos tóxicos e são transparentes [1].

O espectro de absorção de amostras possuindo nanocristais de ZnO de diferentes diâmetros está mostrado na figura 2.2.



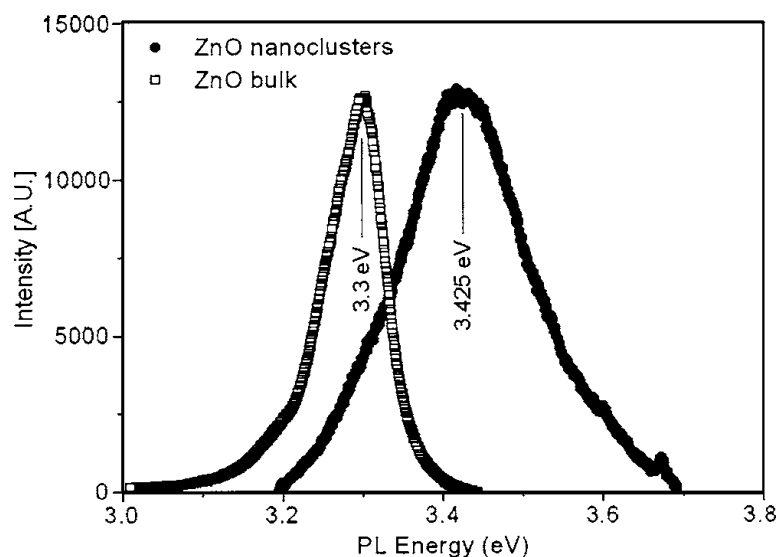
**Figura 2.2:** Espectro de absorção de uma amostra contendo nanocristais de ZnO de diferentes diâmetros (reproduzido de [1]).

Como se vê na figura 2.2, a aresta de absorção desloca-se para menores comprimentos de onda com a diminuição do tamanho dos QDs, o que significa que o hiato de energia dos nanocristais aumenta com a diminuição do diâmetro dos mesmos [1].

As propriedades luminescentes de nanocristais semicondutores têm sido também um dos temas de intenso estudo. Quase todas as nanoestruturas de ZnO produzidas apresentam fotoluminescência (PL) na região do visível juntamente com luminescência na região do UV, embora a interpretação não seja ainda clara.

De acordo com a Ref. 13 de [9] a energia do máximo da banda de PL para nanopartículas de ZnO, sintetizadas por deposição de eletroforese, com tamanhos de 4 nm a 5,6 nm, varia entre 3,53 eV e 3,37 eV, revelando um desvio para o azul com a diminuição do tamanho (3.3 eV para o material volumétrico). Segundo os mesmos autores esse desvio já não

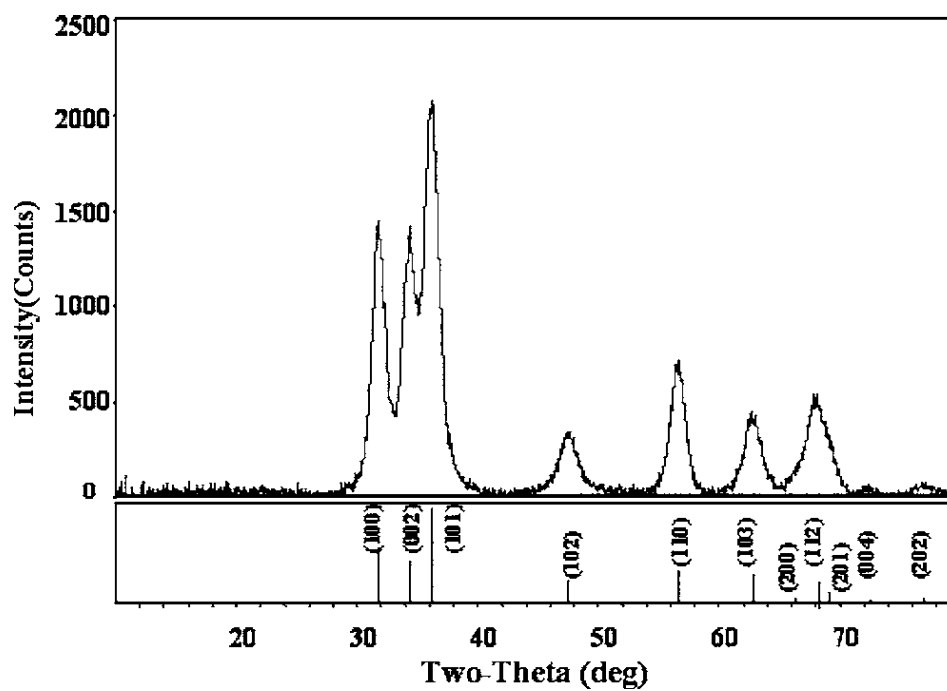
é observado para partículas de 7 nm. No entanto, Antony et al [9] utilizando partículas de ZnO com 7 nm de diâmetro, obtiveram um máximo de PL para  $\sim 3,425$  eV (figura 2.3), ou seja, com um desvio para o azul de 125 meV relativamente à PL de um monocristal. Os autores atribuem este desvio ao efeito do confinamento. A intensidade da PL dos aglomerados de ZnO foi 50% maior do que a obtida com um monocristal.



**Figura 2.3:** Espectro de PL, obtido à temperatura ambiente, de ZnO maciço e de uma amostra possuindo aglomerados de ZnO com 7 nm de diâmetro (reproduzido de [9]).

A característica intrigante do espectro da figura 2.3 é o elevado valor da largura a meia altura do espectro de luminescência dos aglomerados/nanoaglomerados (240 meV) relativamente ao valor de 88 meV do monocristal. De acordo com os autores, o alargamento da linha de PL dos aglomerados, deve-se a impurezas e a defeitos estruturais na superfície, bem como à existência de uma distribuição de tamanhos das partículas. A superfície, comparativamente ao volume do nanoaglomerado, é inerentemente grande, e assim, em partículas não encapsuladas os defeitos da superfície têm uma enorme influência.

Na figura 2.4 encontra-se representado o padrão de difração de raios-X obtido para nanopartículas de ZnO.



**Figura 2.4:** Padrão de XRD das nanopartículas de ZnO. As linhas verticais indicam os picos de difração do material volumétrico de ZnO.

### 3. Métodos de síntese de nanopartículas

A ciência dos materiais modernos é caracterizada por uma interação entre a física, a química e a biologia. Esta interação é, especialmente, real nos nanomateriais.

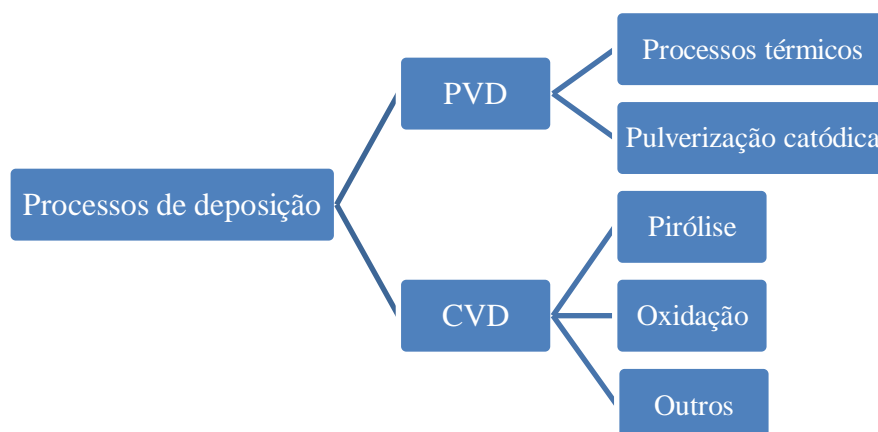
O capítulo inicia com uma abordagem resumida de alguns processos experimentais utilizados na síntese de nanopartículas sendo depois explicada em mais detalhe a pulverização catódica reativa por magnetrão, realçando os aspetos inerentes ao processo, em virtude de ser a técnica a utilizar neste trabalho.

#### 3.1 – Técnicas de deposição

O rápido desenvolvimento de novas tecnologias de deposição em fase de vapor deu lugar ao aparecimento de diversas técnicas de transporte de material, desde o alvo até ao substrato (o CVD não tem alvo). Com vista a uma referência mais cómoda de cada uma das técnicas utilizadas foram adotadas siglas próprias para cada um dos processos [10, 11]. As técnicas de deposição são, normalmente, designadas pelas seguintes siglas:

- CVD – Deposição química em fase de vapor
- PVD – Deposição física em fase de vapor

Alguns processos, físicos e químicos, mais comuns de deposição estão mostrados na figura 3.1.



**Figura 3.1:** Alguns processos de deposição.

Os primeiros processos de PVD remontam a 1938. Com o advento da revolução tecnológica desenvolveram-se sistemas de vácuo, fontes de alimentação, e outros, que



permitiram otimizar a qualidade de produção de revestimentos a baixos custos. Atualmente são produzidos filmes finos dos mais variados materiais através de técnicas de PVD, sendo a pulverização catódica (*sputtering*) uma das mais versáteis. Este pormenor resulta do facto de se controlar os parâmetros de entrada durante a deposição, tais como a pressão de base e a pressão de trabalho, as espécies químicas envolvidas e respetivos fluxos, a temperatura do substrato, as potências e tensões/correntes de alimentação e a polarização do substrato.

O processo CVD utiliza reagentes gasosos fornecedores de material a depositar, enquanto no PVD se procede à evaporação ou atomização do material que se pretende depositar, dentro de uma câmara própria.

No processo CVD, os gases que contêm os compostos voláteis do elemento ou elementos a depositar são introduzidos numa câmara de reação e condensados no substrato de modo a formarem o revestimento. Após ocorrerem as reações químicas próprias do processo, o vapor é aspirado do interior da câmara [2, 10]. A pressão utilizada neste processo pode assumir valores que vão desde a pressão atmosférica até cerca de 1 Pa. Factores como a orientação cristalográfica, o tamanho do grão, a composição e, conseqüentemente as propriedades do revestimento, estão dependentes do conjunto de parâmetros selecionados para o processo, pelo que é necessário uma seleção criteriosa dos parâmetros de crescimento. Devido à natureza do processo CVD, a química envolvida é muito rica e estão envolvidos vários tipos de reações químicas. A grande variedade de reações químicas pode ser agrupada em: pirólise, redução, oxidação, formação de compostos, desproporcionação e transferência reversível, dependendo dos precursores usados e das condições de deposição aplicadas [2].

O processo PVD envolve a transferência de espécies desde uma fonte ou alvo até ao substrato onde irão formar o filme fino. Este processo ocorre atómicamente e praticamente não envolve reações químicas. Vários métodos têm sido desenvolvidos na remoção das espécies do alvo. De uma forma geral estes métodos podem ser divididos em dois grupos: evaporação e pulverização catódica. Na evaporação as espécies são removidas do alvo por processos térmicos, enquanto na pulverização catódica, átomos ou moléculas são desalojados do alvo sólido através do impacto de iões gasosos com o mesmo.

Apesar do processo PVD básico ser conhecido há mais tempo, foi só a partir da década de 60 que começou a ter importância como método de revestimento [2, 10].

## Métodos físicos

Muitos dos métodos físicos envolvem a evaporação de um material sólido para formar um vapor supersaturado do qual ocorre a nucleação homogénea das nanopartículas. Nestes métodos, o tamanho das nanopartículas é controlado pela inativação temporária da fonte de evaporação, ou pela introdução de moléculas gasosas que colidem com as partículas já libertadas do alvo. O crescimento ocorre rapidamente, desde milissegundos a segundos, sendo necessário um controlo preciso sobre os parâmetros experimentais. Como exemplo, a seguir descrevem-se algumas técnicas de deposição [2].

### **Condensação de gás inerte**

Este método é o mais amplamente usado e fornece um meio simples na obtenção de aglomerados de dimensões nano, em especial de metais. Uma lâmina ou lingote metálico é aquecido num cadinho de cerâmica colocado numa câmara cheia de um gás inerte, usualmente árgon. O vapor do metal arrefece rapidamente libertando energia nas colisões com os átomos de árgon produzindo assim nanopartículas.

### **Descarga através de um arco elétrico**

Uma outra forma de vaporizar metais é através de um arco elétrico entre os elétrodos do metal na presença de um gás inerte. As nanopartículas de óxidos metálicos, carbonetos e nitretos podem ser produzidas levando a cabo esta descarga elétrica num meio gasoso adequado ou carregando os elétrodos com um precursor adequado.

### **Pulverização catódica de iões**

Neste método, iões acelerados como os de  $\text{Ar}^+$  são dirigidos para a superfície do alvo de forma a ejetar átomos e pequenos aglomerados da superfície do mesmo. Os iões são transportados para o substrato a uma pressão relativamente elevada ( $\sim 1$  mTorr) de um gás inerte, levando à agregação das espécies presentes. Nanopartículas de metais, ligas e semicondutores têm sido preparadas recorrendo a este método.

### **Ablação a laser**

Este método é adequado para metais, bem como, para materiais refratários apesar do rendimento nestes não ser muito apreciável. Um laser de excímeros pulsado ou um laser

Nd:YAG é usualmente usado. Uma vantagem deste método é o facto da composição do alvo ser fielmente reproduzida nas nanopartículas formadas.

#### Métodos químicos

Os métodos químicos tornaram-se essenciais na síntese de nanocristais de vários tipos de materiais, pois fornecem amostras com uma baixíssima distribuição de tamanhos. Estes métodos são geralmente levados a cabo sob condições suaves e são relativamente simples.

Uma reação química em que se obtenha um sol (nanocristais isolados num solvente) consiste em três etapas, semear, crescimento da partícula, e terminação do crescimento por nivelamento. O ritmo relativo de cada etapa pode ser alterado variando por exemplo a concentração e a temperatura. Com estas variações obtêm-se nanocristais de diferentes dimensões da mesma mistura reacional.

É desejável que as nanopartículas presentes numa amostra tenham o mesmo tamanho, para assim ser possível relacionar o tamanho e as propriedades a estudar. Assim, estreitando a distribuição de tamanhos, mais atrativo é o procedimento de síntese.

Sóis produzidos por métodos químicos podem ser obtidos em meio aquoso ou em solventes orgânicos. A matéria nanoparticulada nos sóis pode ser precipitada por vários métodos, filtrada e dissolvida novamente num solvente. A dispersibilidade das partículas é uma característica de grande utilidade. Como regra geral, os solventes orgânicos fornecem melhor controlo sobre o tamanho dos nanocristais [2].

#### **Pirólise**

Na pirólise a laser, o precursor, na forma gasosa, é misturado com um gás inerte e aquecido com um laser infravermelho de CO<sub>2</sub>, cuja energia é absorvida pelo precursor ou por um fotossensibilizador inerte.

#### **Pirólise por pulverização (*Spray Pyrolysis*)**

Na técnica de pirólise por pulverização, pequenas gotículas de uma solução contendo o precursor desejado são injetadas na zona quente de um forno para obter nanopartículas. As gotículas são produzidas usando um nebulizador. Através do controlo da energia do nebulizador, das pressões relativas do vapor dos gases e da temperatura do forno, o tamanho das partículas é controlado. Uma variante desta técnica é a pulverização numa chama, onde o calor necessário para a decomposição do precursor é produzido no local por combustão.

Outro método de produção de nanopartículas é a moagem de alta energia. Este método é usado extensivamente na produção de fases metastáveis de ligas, bem como numa variedade de óxidos e outros materiais.

### 3.2 – Pulverização catódica por magnetron

A pulverização catódica por magnetron é uma técnica de deposição em vácuo, a baixa pressão, que permite crescer revestimentos extremamente finos, podendo usar uma enorme variedade de materiais a serem aplicados sobre uma variada gama de substratos.

O conceito de pulverização catódica foi formulado por Sir William Robert Grove, em 1852, que se referiu ao processo que observou como “desintegração catódica”. Em 1909, F. Stark deu a primeira explicação correta ao processo.

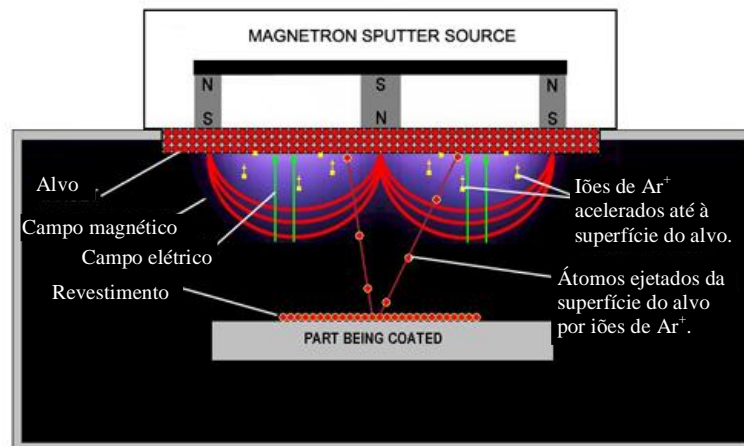
O primeiro processo utilizava corrente contínua (DC) que, apesar de representar o processo mais simples e mais prático, apresentava a limitação de só poder ser aplicado a materiais condutores/metálicos. A descoberta e desenvolvimento de fontes de corrente elétrica de radiofrequência (RF) permitiu a aplicação da deposição catódica a materiais não metálicos [2].

A pulverização catódica baseia-se no uso de iões energéticos para arrancar átomos ou moléculas de um alvo, que funciona como cátodo. O material arrancado é então depositado num substrato que funciona como ânodo. Apesar de terem sido desenvolvidas várias técnicas de pulverização catódica, os fundamentos de todos esses processos são muito idênticos.

Numa descarga DC o alvo e o substrato são os elétrodos e estão colocados frente a frente numa câmara em vazio. A parte superior da superfície do cátodo, voltada para o plasma, está coberta por um alvo e a parte inferior é arrefecida com água. O substrato está colocado no ânodo. Um gás inerte, tipicamente o argon, é introduzido no sistema como meio para iniciar e manter a descarga luminescente (plasma) [2, 11, 12].

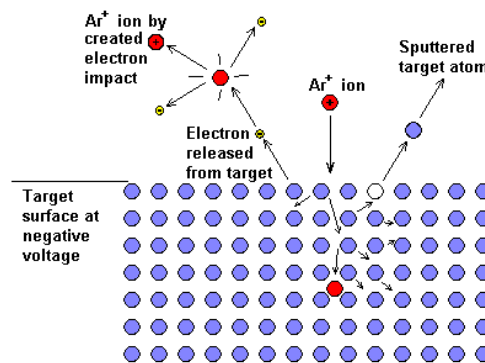
Quando se aplica uma diferença de potencial negativa, de algumas centenas de volt, entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato), estabelece-se entre eles uma descarga elétrica luminosa, o plasma. Nestas condições, é possível acelerar os iões de Ar originados pela descarga do plasma e orienta-los no sentido do cátodo, através do efeito do campo elétrico induzido, atraídos pela tensão negativa. No sentido inverso, os eletrões dirigem-se para o ânodo e, eventualmente, ao colidirem com os átomos do gás ionizam-nos positivamente. Os iões ao chocarem com o cátodo ejetam átomos neutros do alvo em todas as direções. Estes átomos percorrem a câmara e são depositados no eletrodo oposto (o substrato).

Simultaneamente, neste percurso, libertam mais elétrons que fomentam a ionização do gás. Na figura 3.2 encontra-se um esquema do processo de deposição catódica.



**Figura 3.2:** Representação do magnetron e do processo de deposição por pulverização catódica (reproduzido de [13]).

O princípio físico deste processo reside na troca do momento linear e energia cinética entre os íons ionizados do gás,  $Ar^+$ , e os átomos constituintes do material do alvo, figura 3.3.



**Figura 3.3:** Representação esquemática do processo de pulverização (reproduzido de [14]).

O gás mais utilizado é o argônio porque, além de ser inerte, possui uma grande compatibilidade de massa relativamente aos materiais usualmente empregues nos revestimentos, permitindo otimizar o rendimento da pulverização [2, 11].

A densidade e pressão do gás não pode ser muito baixa, senão os elétrons vão simplesmente colidir no ânodo sem terem colisões com o argônio. No entanto, se a densidade ou pressão do gás for muito elevada, os elétrons não ganharão energia suficiente quando

atingirem os átomos do gás para causarem a sua ionização, assim, é necessário uma solução de compromisso, para que o processo seja bem sucedido.

Neste sistema, as partículas pulverizadas colidem com as moléculas do gás e, eventualmente, difundem para o substrato uma vez que a pressão do gás é elevada e o livre percurso médio das partículas pulverizadas é menor do que o espaçamento entre os eletrodos.

Como resultado deste bombardeamento iônico da superfície do alvo, e conseqüente remoção de material deste, a temperatura do alvo aumenta. Este aumento de temperatura é, na maior parte dos casos indesejável, pelo que se torna necessário proceder ao arrefecimento do alvo através da circulação de água, na superfície inferior do alvo.

Quanto maior for a distância percorrida pelos eletrões a partir do alvo, maiores serão as hipóteses destes colidirem e ionizarem as moléculas do gás.

Na pulverização catódica por magnetrão usam-se campos magnéticos perpendiculares ao campo elétrico na superfície do alvo a pulverizar, de modo a fazer o confinamento do plasma na superfície do alvo. Este campo magnético é criado por um conjunto de ímanes permanentes localizados por baixo do alvo. Assim, os eletrões secundários (emitidos pelo alvo durante o bombardeamento) não bombardeiam o substrato pois são aprisionados em trajetórias helicoidais próximas do alvo e, conseqüentemente, não contribuem para o aumento da temperatura do substrato. Isto permite o uso de substratos sensíveis à temperatura (por exemplo, materiais plásticos) e de superfície sensível (por exemplo, dispositivos semicondutores de óxidos metálicos) produzindo efeitos adversos mínimos [15-17].

A principal desvantagem desta técnica é a erosão não uniforme do alvo, o que leva a uma utilização de cerca de 30% do alvo, e à diminuição da taxa de deposição [18]. Praticamente todos os metais não ferromagnéticos podem ser pulverizados. A temperatura do processo, ou seja, a temperatura do substrato é próxima da temperatura ambiente para camadas finas, para que materiais sensíveis à temperatura ou dispositivos/componentes possam ser facilmente revestidos.



## 4. Técnicas de Caracterização

Neste capítulo a análise será focada nos fundamentos e princípios básicos dos métodos de difração de raios-X (XRD) e espectroscopia de difusão Raman, visto serem as técnicas de caracterização utilizadas nas amostras de ZnO do estudo apresentado neste trabalho. Detalhes técnicos, procedimentos operacionais e instrumentação não serão objeto de descrição detalhada.

Um dos desafios correntemente enfrentados pelos investigadores nos campos da nanotecnologia e da nanociência é a inabilidade e a falta de instrumentos para observar, medir e manipular os materiais a nível nanométrico. Uma melhor compreensão e as potencialidades de aplicações exigiram a capacidade dos instrumentos observarem, medirem e manipularem nanomateriais individuais e nanoestruturas. A caracterização e a manipulação de nanoestruturas individuais requerem não só sensibilidade e precisão, mas também resolução a nível atómico. Desta forma as várias técnicas de microscopia têm um papel central na caracterização dos nanomateriais. A miniaturização dos instrumentos não é o único desafio. As propriedades físicas e as forças de curto alcance, que não possuem um papel significativo na caracterização a nível macroscópico, podem ter impactos significativos na escala manométrica. O desenvolvimento de novas ferramentas e instrumentos é um dos maiores desafios da nanotecnologia [2].

Existem vários métodos usados para caracterizar os nanomateriais e as nanoestruturas. Estes incluem a XRD, a microscopia eletrónica (EM) que inclui a microscopia eletrónica de varrimento (SEM), a microscopia de transmissão (TEM) e a técnica de espectroscopia de difusão Raman [2].

### 4.1 Espectroscopia de difusão Raman

A técnica de espectroscopia de difusão Raman é utilizada no estudo de uma grande variedade de materiais, quer na forma maciça quer em filmes finos. É utilizada na caracterização de materiais permitindo saber se o material é cristalino, amorfo ou nanocristalino, pela análise da intensidade, posição e largura a meia altura dos modos de vibração presentes no espectro, bem como o estado das interfaces e a presença ou não de tensões internas [19].



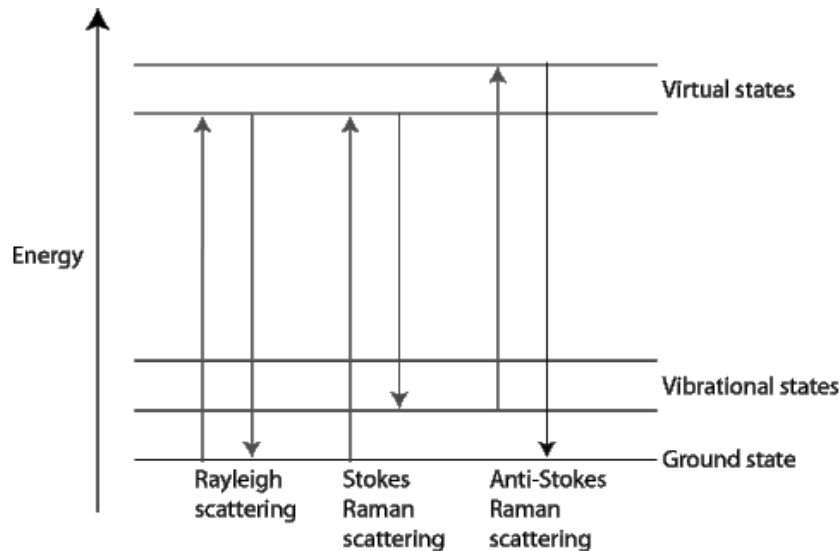
A espectroscopia de difusão Raman fornece informação sobre a simetria molecular de moléculas pequenas e grupos funcionais em moléculas grandes e complexas, permitindo estudar as estruturas de moléculas excitadas eletronicamente e espécies instáveis produzidas por fotólise a laser a baixas temperaturas [2].

Em 1928, Sir Chandrasekhra Venkata Raman descobriu o fenómeno que tem o seu nome, utilizando instrumentos rudimentares. Usou luz solar como fonte, um telescópio como coletor e o detetor eram os seus olhos. Gradualmente, melhorias nos vários componentes instrumentais, nomeadamente no desenvolvimento de melhores fontes de excitação, lasers [20] e nos sistemas de deteção, permitiram a utilização desta técnica no estudo de materiais de uma forma rotineira.

As medições originais eram feitas usando placas fotográficas e, após a segunda guerra mundial vários desenvolvimentos instrumentais surgiram, nomeadamente verificou-se que um monocromador duplo removia a luz direta mais eficientemente do que um monocromador simples. Mais tarde foi introduzido um triplo monocromador, que se mostrou ainda mais eficaz. Redes de difração holográficas apareceram em 1968 aumentando a eficiência dos instrumentos.

O efeito Raman tem origem nas transições eletrónicas virtuais que ocorrem durante a difusão da luz, ou seja, na transferência de energia entre subníveis de rotação e de vibração do nível eletrónico fundamental. O estudo do efeito Raman de cristais é uma fonte de informação sobre as frequências (modos) de vibração da rede [19].

Na espectroscopia de difusão Raman, a amostra é irradiada por feixes de laser e a luz difundida é dirigida para o monocromador. A luz difundida consiste em dois tipos: um chamado difusão de Rayleigh, forte e com a mesma frequência do feixe incidente ( $\nu_0$ ), e outro, chamado de difusão de Raman, de baixa intensidade ( $\sim 10^{-5}$  do feixe incidente) e com frequências  $\nu_0 \pm \nu_m$ , onde  $\nu_m$  é a frequência do fonão envolvido, que é característico do material em estudo. A zona do espectro Raman  $\nu_0 - \nu_m$ , denomina-se Raman *Stokes* e a  $\nu_0 + \nu_m$  denomina-se Raman *anti-Stokes*. Assim, na espectroscopia de difusão Raman mede-se a frequência vibracional como um desvio relativamente à frequência do feixe incidente. O espectro Raman é medido na região do UV-visível onde a excitação bem como as linhas Raman aparecem, figura 4.1 [19-21].



**Figura 4.1:** Diagrama dos níveis de energia que ilustra a difusão de Rayleigh, Raman *Stokes* e *anti-Stokes*.

Assim, num espectro de difusão da luz, além da risca de Rayleigh surgem novas riscas a frequências diferentes, sendo estas riscas características da substância difusora. Os deslocamentos em frequência das riscas Raman são constantes para uma dada amostra, não dependendo da frequência de excitação.

A radiação difundida, resultante da interação com a amostra é originada por interações elásticas e inelásticas. No caso de difusão elástica, ou de Rayleigh, os modos de vibração após serem excitados retornam ao mesmo nível que tinha anteriormente à excitação. Isto faz com que os fótons emitidos tenham a mesma energia que os absorvidos, ou seja, não ocorre transferência de energia neste processo. No caso de difusão inelástica, ou de Raman, ocorre transferência de energia entre os fótons incidentes e a amostra. Isto faz com que os modos de vibração relaxem para estados com energias superiores, denominado Raman *Stokes*, neste caso os fótons emitidos têm energia menor do que os incidentes. Se relaxarem para estados vibracionais de menores energias, denominado Raman *anti-Stokes*, então os fótons emitidos terão energia superior aos incidentes. Sendo a diferença de energia entre os fótons emitidos e os incidentes igual à diferença entre o nível de vibração fundamental e excitado [19].

As intensidades da radiação de difusão de Rayleigh e Raman são proporcionais ao número de ligações iluminadas.

### 4.2 Difração de raios-X (XRD)

As nanopartículas preparadas por pulverização catódica podem ser cristalinas ou amorfas. A ocorrência de um pico de difração de raios-X resulta da interferência construtiva dos feixes difratados nos planos cristalinos da amostra.

Um espectro típico de XRD consiste numa série de picos caracterizados pelas suas posições, intensidades, larguras, etc. A análise dos difratogramas obtidos permite conhecer algumas características e propriedades da amostra em estudo: o tipo de estrutura, a orientação preferencial dos cristais, as distâncias interplanares características da rede, o nível de tensões e, em especial, o tamanho das cristalites/cristais (relacionados com a largura dos picos refratados) e o parâmetro de rede (associado à posição dos picos de difração).

O estudo estrutural é feito comparando o difratograma com padrões existentes em bases de dados ICDD (International Centre for Diffraction Data) ou de programas de computador.

Para a avaliação da dimensão das nanopartículas/nanocristais é vulgarmente utilizada a conhecida expressão de Scherrer (1.2).

A XRD é uma técnica não destrutiva e não requer uma preparação elaborada da amostra, o que explica em parte o grande uso do método XRD na caracterização de materiais [1].

Uma das desvantagens da XRD é a baixa intensidade dos raios-X difratados. Devido a isso, a XRD geralmente requer grandes espécimes e a informação adquirida é uma média sobre uma grande quantidade de material [2].

Desde 1910, a cristalografia de raios-X tem sido uma ferramenta valiosa na obtenção de parâmetros estruturais de óxidos metálicos. Os padrões de difração de raios-X surgem devido à interferência de feixes elasticamente dispersos de raios-X por núcleos atômicos e, no caso de alguns materiais, contêm informações da estrutura atômica e das características das partículas.

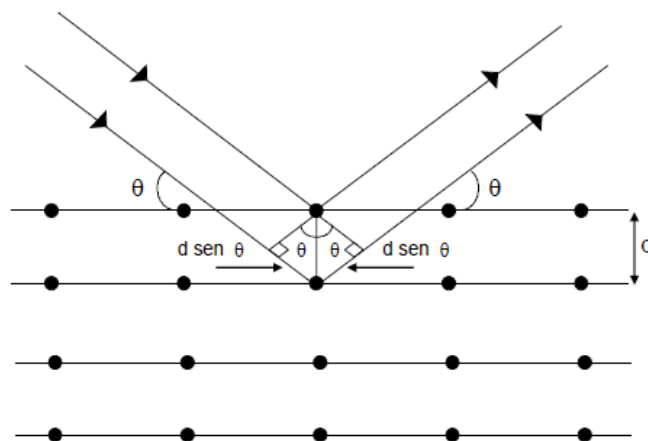
A técnica XRD é uma técnica experimental muito importante que tem sido largamente usada para resolver questões relacionadas com a estrutura cristalina dos sólidos, incluindo as constantes de rede e a geometria, orientação preferencial dos policristais, defeitos, tensões, entre outros. Na XRD, um feixe de raios-X incide na amostra em estudo e é difratado pela fase cristalina da amostra de acordo com a lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (4.1)$$

onde  $d$  é a distância entre os planos atômicos na fase cristalina,  $\theta$  o ângulo entre a direção do feixe refletido e o plano cristalino,  $\lambda$  o comprimento de onda dos raios-X usado e  $n$  a ordem de reflexão que toma valores inteiros. A intensidade dos raios-X difratados é medida como uma função do ângulo de difração  $2\theta$ . Este padrão de difração é usado para identificar as fases cristalinas do espécime e para medir as propriedades estruturais.

O comprimento de onda desta radiação é da mesma ordem de grandeza da distância entre planos atômicos de uma rede cristalina. Assim, quando um feixe de raios-X atravessa um cristal ocorre o fenômeno de difração desses raios. Este fenômeno faz com que esta técnica seja indicada para o estudo da estrutura cristalina de diversos materiais.

O pico de difração, obtido após a interação dos raios-X com a amostra, resulta da interferência construtiva dos feixes refletidos nos planos cristalinos. A lei de difração de Bragg é deduzida supondo que os raios-X sofrem uma reflexão nos planos constituídos pelos íons da rede, como mostra a figura 4.2.



**Figura 4.2:** Condição para a difração de Bragg (reproduzido de [22])

A difração de XRD pode ser efetuada através de dois métodos experimentais, designados por modo simétrico ou  $\theta$ - $2\theta$  e por modo assimétrico. A principal diferença é a sincronização entre o detetor e o ângulo do feixe incidente.

Nas análises efetuadas neste trabalho usou-se o modo assimétrico com um ângulo de incidência de  $1^\circ$ .



## 5. Técnica de agregação na fase gasosa baseada na pulverização catódica

Neste capítulo faz-se uma descrição do sistema experimental desenvolvido, incluindo o equipamento utilizado e os parâmetros de deposição usados na tentativa de síntese das nanopartículas de ZnO. O sistema utilizado é, de forma resumida, constituído por câmaras: a câmara de formação de agregados e a câmara de deposição dos mesmos.

### 5.1 Fonte de nanopartículas

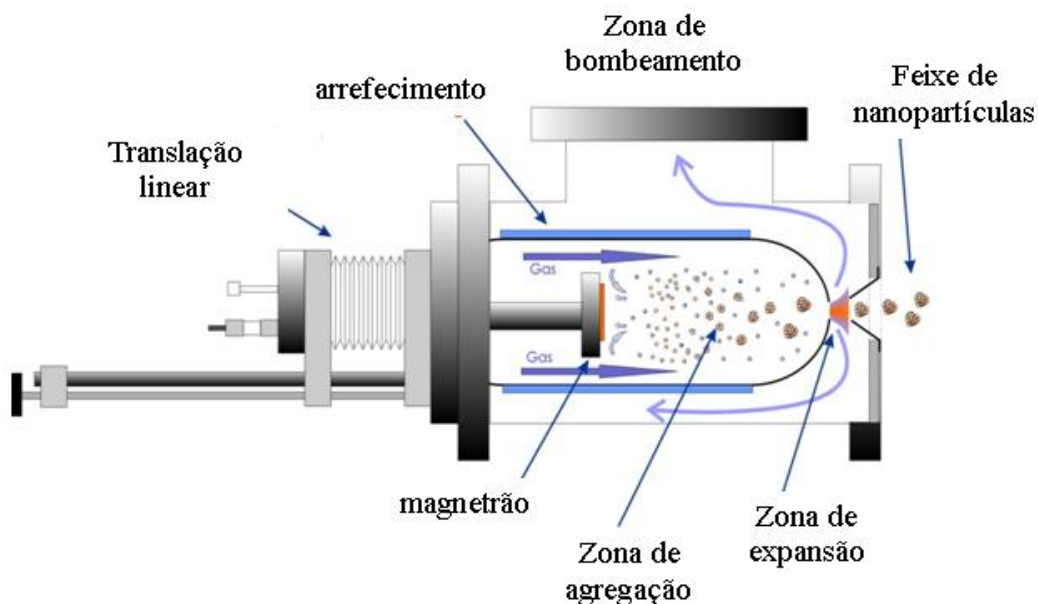
Pressões elevadas (dezenas de pascal) são, frequentemente, usadas na pulverização catódica para baixar a energia das partículas que chegam à superfície do filme em crescimento. Este regime tem sido usado na deposição de filmes de compostos metaestáveis de estruturas de multicamadas muito finas. As pressões usadas nestes casos alcançam 50 Pa, e as taxas de deposição são baixas, da ordem de  $10^{-2}$  nm/s. Para monitorizar e otimizar o processo do crescimento dos filmes é útil considerar as características do movimento dos átomos desde o alvo até ao substrato a pressões elevadas.

Quando o livre percurso médio dos átomos é muito inferior à distância entre o alvo e o substrato, as partículas libertadas do alvo colidem com o gás do meio, perdendo momento e energia (aquecendo o meio e fazendo-o mover), acabando por termalizar, sendo o seu subsequente transporte feito por difusão. Parte dos átomos pulverizados difundidos são absorvidos pelo alvo, o que reduz o seu fluxo para o substrato [11]. O aquecimento do gás reduz a sua densidade (a uma dada pressão) e aumenta a duração da termalização proporcionalmente com a temperatura. As múltiplas colisões levam a que uma pequena parte dos átomos pulverizados formem pequenos agregados. O meio em movimento transporta os agregados para longe do alvo. Existem três etapas na formação dos agregados: 1) formação das sementes de condensação; 2) crescimento do agregado pela condensação de átomo a átomo; 3) coagulação de agregados. Estes processos necessitam de uma pressão de várias dezenas ou centenas de Pa na chamada câmara de agregação [23].

Na fase inicial da nucleação dos aglomerados terão necessariamente de ocorrer colisões de três corpos na fase gasosa para libertar o calor latente de condensação e conservar a energia e o momento do sistema. Quando o aglomerado se torna suficientemente grande

para transferir essa energia, as colisões de dois corpos tornam-se o principal meio do crescimento dos aglomerados [24].

Um esquema de uma fonte de produção de nanopartículas por agregação na fase gasosa está apresentado na figura 5.1. Esta fonte consiste num canhão de pulverização catódica – magnetrão, de alta pressão, dentro de um tubo contendo o gás de agregação. Ambos são arrefecidos com água fria para que a produção dos aglomerados ocorra à temperatura ambiente [25], embora a zona de agregação possa também ser arrefecida com azoto líquido. O magnetrão pode ser movido para a frente ou para trás para ajustar a distância de crescimento das nanopartículas (distância entre o magnetrão e a abertura da zona de agregação), também chamada de comprimento da região de agregação. O uso de bombas turbomoleculares ligadas ao sistema de deposição dos aglomerados (câmara de deposição e na zona intermédia) permitem ter uma pressão elevada na zona de agregação (10 – 200 Pa) e uma pressão da ordem de  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  Pa na câmara de deposição. As nanopartículas saem da zona de agregação a grande velocidade, devido à grande diferença de pressão, e são depositadas num substrato colocado na câmara de deposição. O magnetrão é operado com uma tensão negativa verificando-se que as nanopartículas produzidas tendem a possuir uma carga elétrica adicional. Devido a esta carga extra podem ser eletrostaticamente manipuladas. [26].

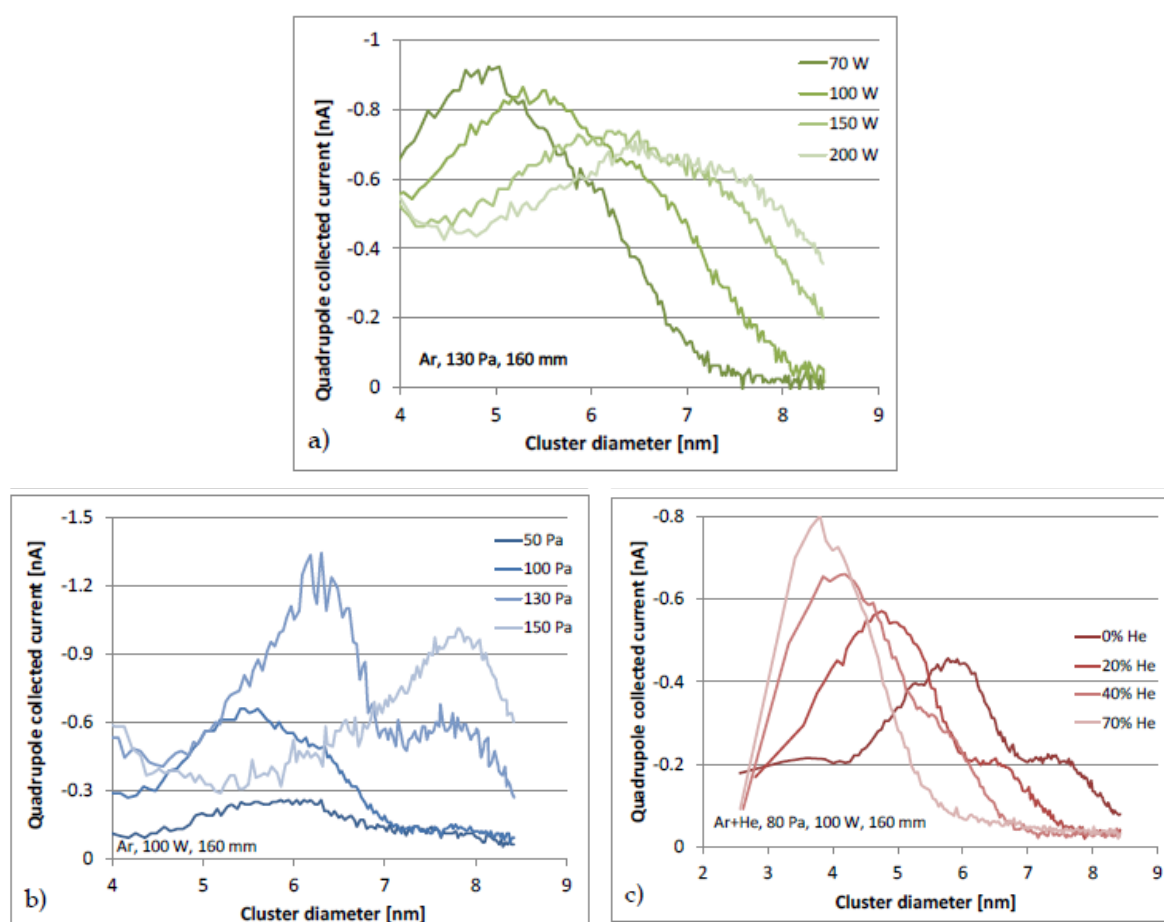


**Figura 5.1:** Esquema de uma fonte de nanopartículas (reproduzido de [26]).

## 5.2 Factores que influenciam a formação e o tamanho das nanopartículas

A formação e o tamanho dos aglomerados depende, basicamente, da pressão do gás de trabalho e da sua composição, do comprimento da região de agregação, da potência da descarga e da temperatura da câmara de agregação. No entanto, uma variedade limitada de tamanhos de aglomerados pode ser obtida apenas por variar os parâmetros acima referidos.

Vários estudos foram efetuados em agregados de cobre. Segundo os resultados publicados por Marek et al [25] o tamanho do aglomerado aumenta com o aumento da potência, figura 5.2a), da pressão, figura 5.2b), com o aumento do comprimento de agregação e com a diminuição da temperatura da câmara de agregação. O tamanho do aglomerado diminui também adicionando He à mistura, figura 5.2c).



**Figura 5.2:** Espectro de massa do quadrupolo em função do diâmetro de aglomerados de Cu. Os parâmetros de descarga estão evidenciados nos gráficos (reproduzido de [25]).

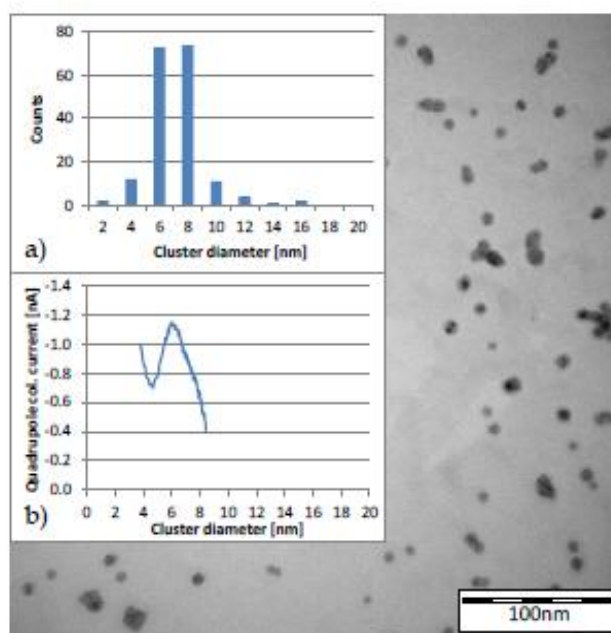
A experiência dos autores mostrou que o tamanho dos aglomerados pode ser alterado variando estes parâmetros apenas numa extensão limitada.



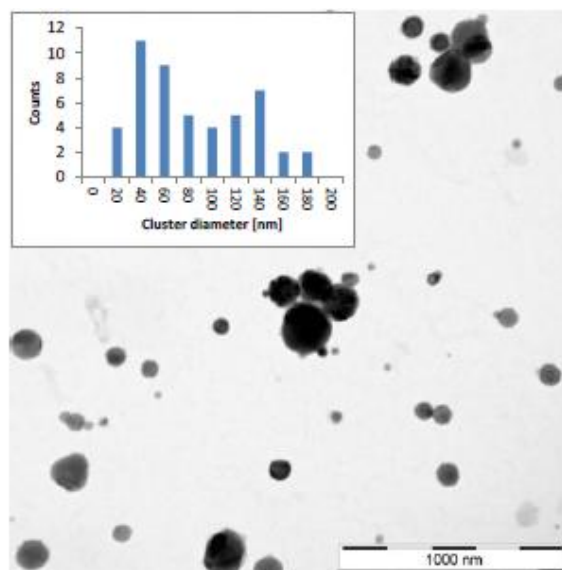
Kean et al [26] também referem que reduzindo a distância entre o magnetrão, dentro da câmara de agregação, e a primeira abertura (colimador) reduz-se a distância e o tempo de condensação, pelo que o tamanho das nanopartículas (NPs) diminui. Aumentando o fluxo de hélio o tamanho das NPS diminui devido à diminuição do tempo na câmara de agregação.

Relativamente ao aumento da pressão parcial do He, o He tem uma secção eficaz de colisão bastante inferior à do Ar, pelo que a sua utilização reduz o número de colisões entre os átomos do gás de trabalho e os átomos pulverizados. Assim, um aumento da pressão parcial de He conduzirá à diminuição do tamanho do agregado.

Para se produzir aglomerados maiores (até 200 nm) os autores modificaram também o campo magnético do magnetrão. Esta alteração levou à produção de aglomerados de Cu de maiores dimensões. A comparação entre amostras depositadas com condições semelhantes de descarga mas usando dois diferentes arranjos do magnetrão é mostrada nas figuras 5.3 e 5.4. O efeito da alteração no arranjo do magnetrão traduz-se na dimensão dos aglomerados de Cu, tendo passado de 2-15 nm (figura 5.3) para 20-180 nm (figura 5.4).



**Figura 5.3:** Imagem de TEM dos aglomerados de Cu produzidos com uma pressão de 150 Pa, potência 100 W, comprimento de agregação de 160 mm e campo magnético fraco: a) histograma do tamanho dos aglomerados; b) espectro de massa do quadrupolo captado após a deposição (reproduzido de [25]).



**Figura 5.4:** Imagem de TEM dos aglomerados de Cu produzidos com uma pressão de 150 Pa, potência 200 W, comprimento de agregação de 160 mm e campo magnético forte (reproduzido de [25]). Apresenta-se também o histograma do tamanho dos aglomerados obtidos.

O aumento do tamanho dos aglomerados foi observado como resultado do aumento do campo magnético do magnetrão.

Para um dado material a taxa de pulverização depende da potência, da pressão do gás de trabalho e da forma e intensidade do campo magnético.

Campos magnéticos mais fortes produzem um melhor confinamento do plasma e uma menor zona de erosão do alvo. Uma maior potência origina uma maior densidade do fluxo dos átomos pulverizados, conseqüentemente o vento de pulverização e a ionização dos átomos aumentam. Cada um destes efeitos influencia a formação e o crescimento dos aglomerados.

O vento de pulverização influencia as características do fluxo de gás acima do alvo. O gás de Ar é empurrado para longe do alvo acima da zona de erosão. Assim, a termalização dos átomos pulverizados ocorre numa região mais afastada do alvo. Isto permite reduzir o número de átomos pulverizados que voltam para o alvo e assim aumentar a probabilidade de ocorrências das colisões necessárias para a formação dos agregados.

A maior densidade do metal pulverizado acima do alvo está relacionada com a elevada ionização dos átomos pulverizados e estes efeitos não podem ser separados. Uma maior densidade de material na zona do alvo significa que existe material suficiente para a formação e o crescimento do aglomerado. O arrefecimento do produto pelo gás de trabalho é necessário para prevenir a reevaporação e o balanço da densidade do gás inerte de arrefecimento e a

densidade do material pulverizado pode limitar a dinâmica de crescimento do agregado. Deste modo, a diminuição da temperatura de arrefecimento da câmara de agregação conduzirá a um aumento do tamanho dos agregados.

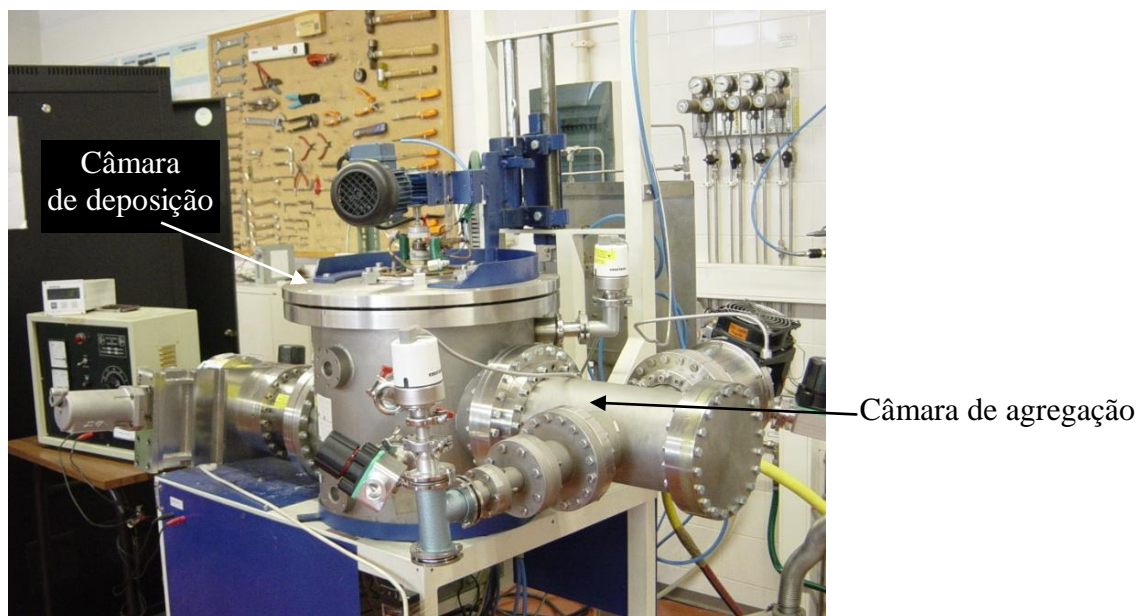
Os maiores aglomerados de Cu foram observados com o campo magnético mais forte devido, provavelmente, ao maior rácio entre a densidade do metal livre e a densidade das sementes do aglomerado na zona de crescimento dos aglomerados, ou seja, uma maior fração dos átomos dos metais é ionizado com o campo magnético mais forte. As suas cargas podem influenciar eletricamente a formação de sementes do aglomerado bem como a dinâmica de crescimento do aglomerado. Um menor número de sementes resulta em aglomerados maiores na câmara de agregação para a mesma densidade de átomos metálicos na câmara de agregação [25].

Uma maior pressão aumenta a probabilidade de ocorrência de colisões para a formação de agregados.

### 5.3 Descrição do sistema experimental em desenvolvimento na UM

Na tentativa de síntese das nanopartículas de ZnO foi utilizada a técnica de pulverização catódica reativa em magnetron de corrente contínua (DC). Foi utilizado oxigénio como gás reativo e o argon, Ar, como gás de trabalho.

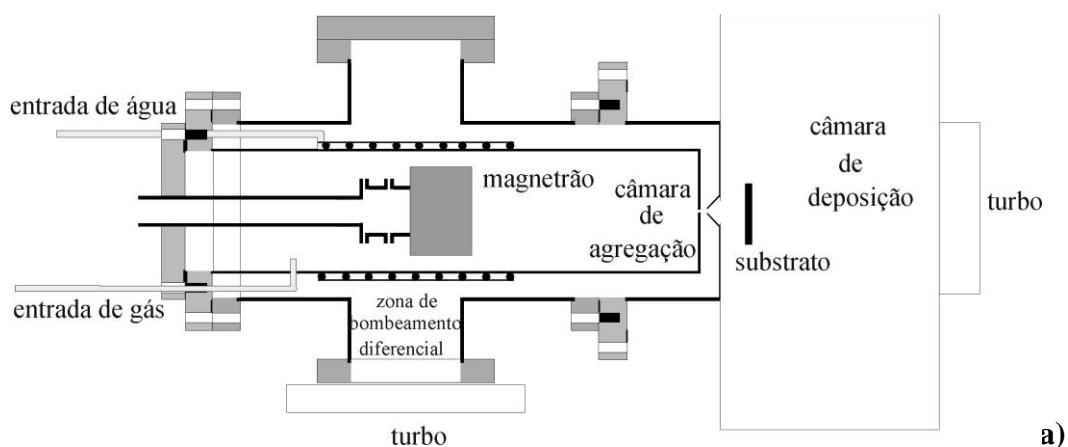
As nanopartículas de ZnO foram depositadas no equipamento de pulverização catódica por magnetron (figura 5.5) existente no laboratório de revestimentos funcionais do Departamento de Física na Escola de Ciências, no campo de Azurém, da Universidade do Minho. O sistema é constituído por uma câmara de agregação, onde está colocado um magnetron circular com 5 cm de diâmetro e uma câmara de deposição. O sistema de vácuo associado à câmara de deposição é constituído por uma bomba rotativa 502SD da Varian e uma bomba turbomolecular Pfeiffer D-35614 Asslar, enquanto o sistema de vácuo que faz o bombeamento na zona intermédia é constituído por uma bomba rotativa PVR e uma bomba turbomolecular da CFF 450 da Alcatel. O fluxo dos gases é efetuado por dois controladores tipo Bronkhorst HIT-TEC, sendo para o Ar o fluxo máximo de 500 sccm e para o oxigénio 2 sccm. O sistema é ainda constituído ainda por uma fonte de alimentação DC pulsada 1.5 kVA MPS15 da Mac Co e um medidor de pressão ACS 1000 da Alcatel.

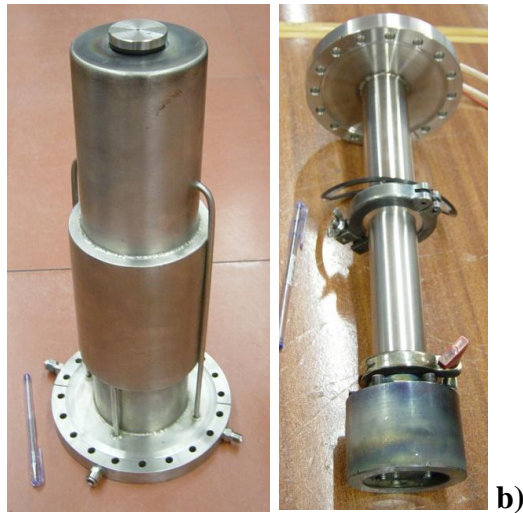


**Figura 5.5:** Equipamento usado na síntese das nanopartículas de ZnO.

Para a síntese de nanoaglomerados de ZnO, usou-se um alvo de zinco (Zn) puro com 5 cm de diâmetro e uma espessura de 2 mm. Este alvo foi colocado por cima do magnetrão, figura 5.6b).

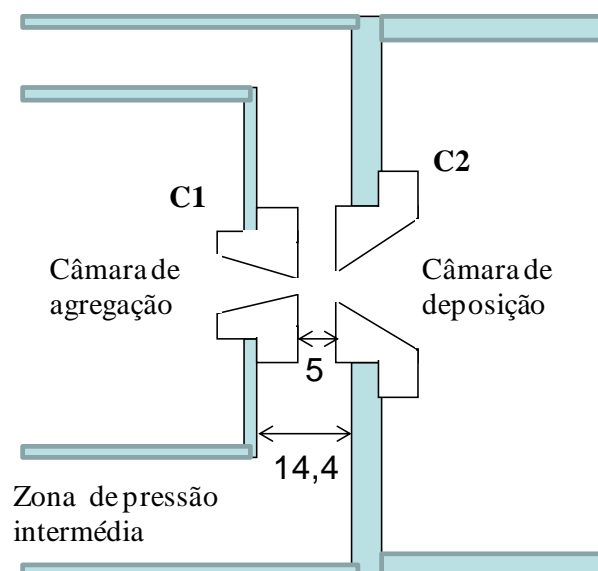
Um esquema do sistema utilizado é apresentado na figura 5.6a). As fotografias mostradas na figura 5.6b) mostram mais detalhes da câmara de agregação e o magnetrão com o respetivo suporte.





**Figura 5.6:** a) Representação esquemática da câmara de agregação. b) Imagem da câmara de agregação e do magnetrão.

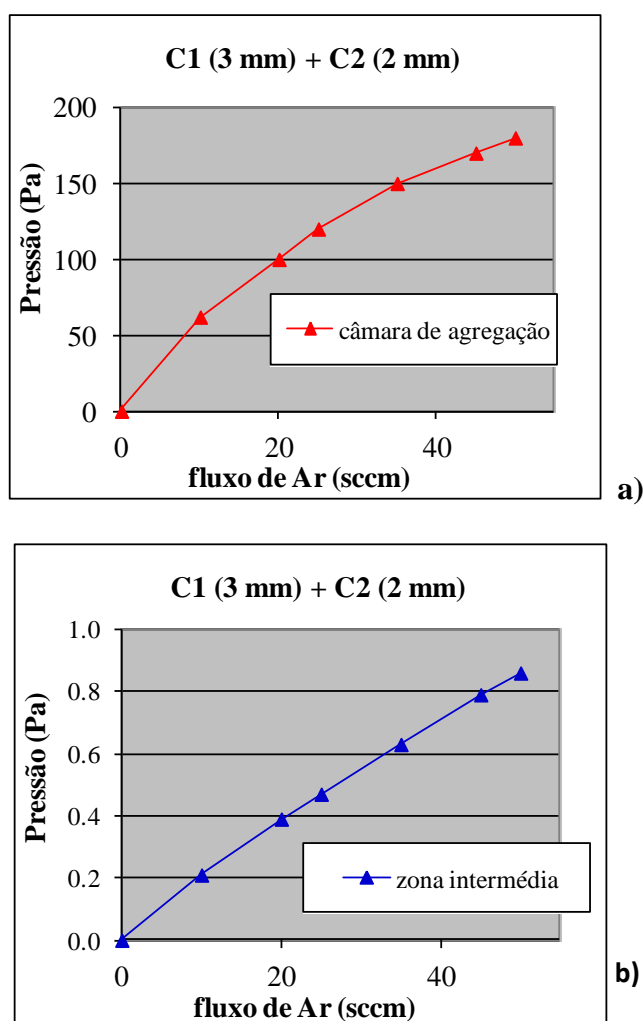
No topo da câmara de agregação está colocado um diafragma circular (C1) e à entrada da câmara de deposição está outro diafragma (C2) e ambos formam um colimador para os agregados (figura 5.7). Os diafragmas são amovíveis de modo a poder variar a dimensão dos orifícios. Esta disposição origina uma zona intermédia de pressão diferencial e permite que os agregados passem rapidamente de uma zona com uma pressão de cerca de 100 Pa para a câmara de deposição com uma pressão de cerca de  $1 \times 10^{-3}$  Pa.

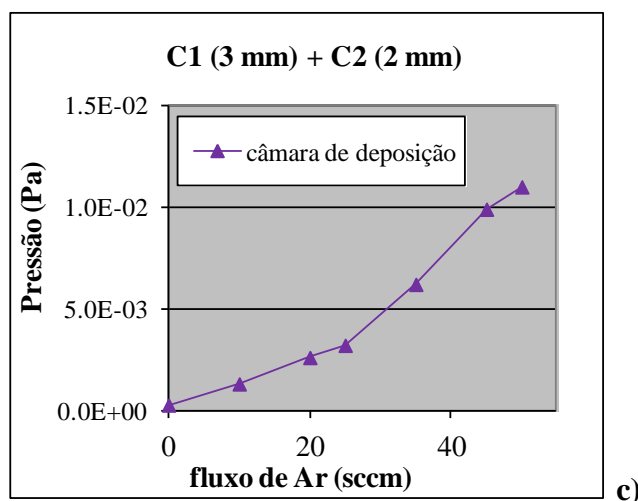


**Figura 5.7:** Colimadores.

O processo de produção de nanopartículas de ZnO inicia-se pela introdução do gás inerte (Ar) e de O<sub>2</sub> no tubo de agregação, levando conseqüentemente a um aumento da pressão dentro da câmara de agregação, na zona intermédia e dentro da câmara de deposição desde uma pressão de base de 10<sup>-4</sup> Pa até 100 Pa, 0,4 Pa e 2x10<sup>-3</sup> Pa, respetivamente, figura 5.8, quando se coloca um fluxo de 20 sccm de Argon. Os aglomerados emergentes através do colimador são transportados até à câmara de deposição devido à diferença de pressão entre as duas câmaras. Os substratos são colocados num portassubstratos com movimento de rotação localizado na câmara de deposição. Logo que os aglomerados são depositados no substrato, as amostras podem ser removidas e novos substratos podem ser colocados ventilando a câmara de deposição.

Na figura 5.8 encontram-se representadas as pressões de trabalho em função do fluxo de Ar na câmara de agregação (a), na zona intermédia (b) e na câmara de deposição (c). C1 e C2 correspondem às dimensões dos diafragmas utilizados em que C1 é o diafragma colocado no topo da câmara de agregação e C2 o colocado na entrada da câmara de deposição.





**Figura 5.8:** Comportamento da pressão em função do fluxo de Ar na câmara de agregação **a)**, zona intermédia **b)** e na câmara de deposição **c)**.

Os átomos de Zn foram produzidos através da pulverização do alvo de Zn com iões de  $\text{Ar}^+$  numa atmosfera de gases de Ar e  $\text{O}_2$ . Os átomos de Zn coalescem com os átomos de oxigénio e de Ar devido às colisões entre eles e, se a densidade de átomos de Zn na atmosfera for suficiente para a ocorrência dessas colisões formam-se as nanopartículas de ZnO. Se os aglomerados ficarem dentro do tubo de agregação durante muito tempo (alguns ms), tendem a ficar maiores à medida que um número cada vez maior de átomos se junta ao aglomerado. Os aglomerados saem do tubo de agregação, passam através do colimador e são depositados no substrato. Os gases mais leves e os aglomerados mais pequenos são difratados pelo colimador devido à expansão térmica dos gases e são bombeados para fora pelo sistema de vácuo. Ao usar um sistema de vácuo todo o processo é muito limpo e há poucas possibilidades para a presença de impurezas e contaminações.

#### 5.4 Parâmetros da deposição

Na tabela 1, encontram-se os parâmetros de deposição utilizados na síntese das nanopartículas de ZnO, onde estão indicados os diâmetros dos diafragmas (C1 e C2) utilizados em cada experiência, os fluxos de argón e oxigénio, a corrente e tensão no alvo, e as pressões na câmara de deposição (P1), na região intermédia (P2) e na câmara de agregação (P3) e tempo de deposição (Tempo).

A corrente no alvo teve de ser limitada a 0,1 A, para que não ocorresse a fusão do alvo de Zinco.

**Tabela 1:** Parâmetros de deposição: diâmetros dos diafragmas (C1 e C2), fluxos de argon e oxigênio, corrente e tensão no alvo, e pressões na câmara de deposição (P1), na região intermédia (P2) e na câmara de agregação (P3).

Amostra	Tempo (min)	C1 (mm)	C2 (mm)	Árgon (sccm)	O <sub>2</sub> (sccm)	Corrente Alvo (A)	Tensão Alvo (V)	P1 (10 <sup>-3</sup> Pa)	P2 (10 <sup>-2</sup> Pa)	P3 (Pa)
Z10	100	4	3	5	0	0.1	545	3.2	2.5	-
Z11	90	4	3	10	0.2	0.1	454	12	25	-
Z12	32	4	3	7.5	0.4	0.1	422	7.1	18	-
Z13	140	3.5	2.5	10	0.2	0.1	313	7.1	14	-
Z14	160	3.5	2.5	15	0.4	0.1	325	15	24	-
Z15	148	3.5	2.0	10	0.2	0.1	300	8.2	15	32
Z16	262	3.5	2.0	7.5	0	0.1	396	5	15	23
Z18	30	3.5	2.0	25	0	0.1	372	43	52	70
Z19	51	3.5	2.0	25	0.2	0.1	330	43	49	70
Z21	46	3.5	2.0	22.5	0	0.1	362	38	48	64
Z22	60	3.5	2.0	30	0	0.1	355	58	56	81

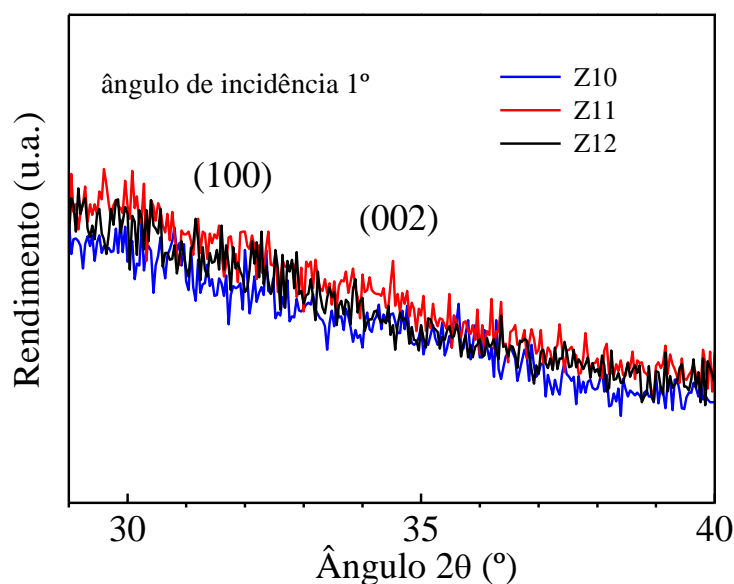
## 5.5 Resultados

A estrutura das amostras foi determinada pela técnica de difração de raios-X, utilizando um difratômetro convencional Bruker D8 Discover do SEMAT – Uminho. A análise foi realizada com um ângulo de incidência de 1° e usou-se a radiação K $\alpha$  de cobre ( $\lambda_{Cu}$ = 0,15418 nm). A figura 5.9 ilustra os resultados obtidos para três amostras típicas.

Comparando o difratograma apresentado na figura 2.4 com o da figura 5.9 verifica-se a ausência dos picos característicos de ZnO nos difratogramas dos filmes produzidos. A ausência de picos de difração indica a não existência de nanopartículas cristalinas de ZnO podendo, no entanto, existir ZnO no estado amorfo. Este resultado pode também ser devido ao facto dos filmes produzidos serem extremamente finos ou eventualmente terem um número reduzido de agregados dispersos sobre o substrato.

Não são apresentados os difratogramas de mais amostras pois todas apresentaram o mesmo tipo de resultados.





**Figura 5.9:** Padrão de XRD das nanopartículas de ZnO em estudo.

Estas amostras foram, também, analisadas com a técnica de espectroscopia de Raios-X por dispersão de energia (EDS), de forma a determinar a composição química, no microscópio eletrônico do SEMAT/UM, mas não foi identificado nenhum pico que pudesse ser associado ao elemento Zinco.

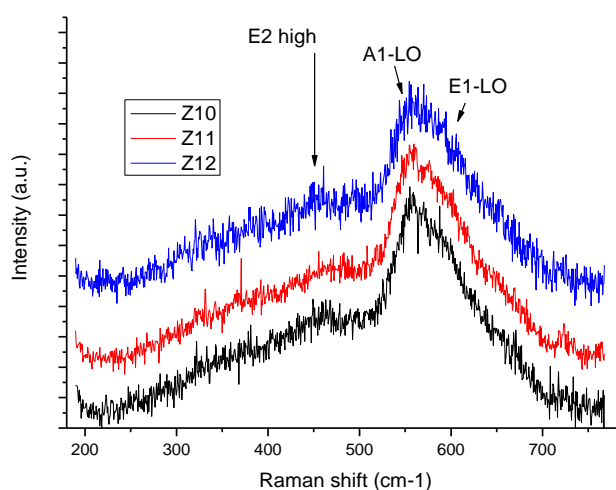
As amostras produzidas foram estudadas por espectroscopia de difusão Raman. Para a obtenção dos espectros Raman utilizou-se o equipamento existente no Departamento de Física e que consiste num laser de Ar (Coherent Innova 92<sup>+</sup> Ar) e um espectrómetro Jobin Ivon (modelo T64000), possuindo um triplo monocromador e um sistema de detecção CCD (charge-coupled-device), arrefecido a azoto líquido. A geometria de análise usada neste estudo foi a de retrodifusão. Nesta geometria o feixe de excitação é focado na superfície da amostra através de uma objetiva de microscópio (Olimpus BH2-UMA).

Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente, utilizando a risca de 514.5 nm e mantendo a potência na amostra fixa no valor de 4 mW. Na tabela 2 apresentam-se as frequências dos modos Raman previstos num cristal de ZnO. De referir que o modo E1-LO é proibido em retrodifusão num cristal perfeito de ZnO.

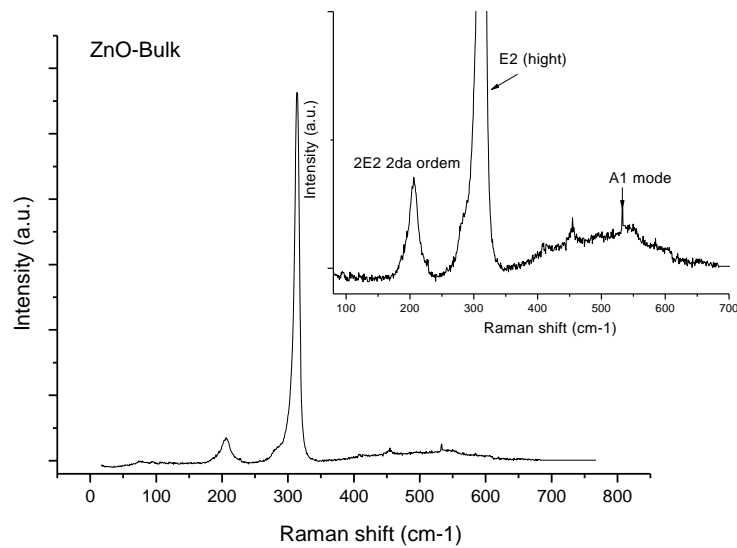
**Tabela 2:** Frequências dos modos Raman previstos num cristal de ZnO.

ZnO crystal		
cm <sup>-1</sup>		Raman scattering Back
108	E2 (low)	
381	A1-TO	
407	E1-TO	Em policristalino é gordo
437	E2 high	Yes
574	A1-LO	Yes
583	E1-LO	

A figura 5.10 mostra o espectro Raman das amostras em estudo no intervalo de 200 a 800 cm<sup>-1</sup>. O espectro Raman de uma amostra de ZnO é caracterizado pela presença de 2 picos a 435 e 575 cm<sup>-1</sup>. O pico a 435 cm<sup>-1</sup> é o modo E2<sub>high</sub> e o pico (banda) a 575 cm<sup>-1</sup> é o modo longitudinal ótico A1 do ZnO (A1-LO). Este último modo é atribuído à presença de defeitos na rede do ZnO, nomeadamente defeitos de O-vacancies e/ou Zn-interstitial. O aparecimento do modo a 580 cm<sup>-1</sup> (E1-LO), que é proibido por razões de simetria é uma indicação da natureza “amorfa” das amostras. A presença do modo E2<sub>high</sub> (de pouca intensidade) indica que, embora a pouca espessura dos filmes, a estrutura hexagonal é obtida, muito embora a sua baixíssima intensidade seja também uma indicação de baixa qualidade cristalina da rede de ZnO.

**Figura 5.10:** Espectro Raman de três filmes finos de ZnO com a indicação dos modos de ZnO.

A título de exemplo, na figura 5.11 apresenta-se o espectro Raman de uma amostra maciça de ZnO obtido no mesmo equipamento.



**Figura 5.11:** Espectro Raman de uma amostra de ZnO maciço, comercial. No inset apresenta-se o mesmo espectro só que ampliado na zona do modo de ZnO associado a defeitos.

Após a análise das amostras foi feito um recozimento (*annealing*) da amostra Z10 para melhor se determinar a qualidade cristalina da amostra em questão. A análise posterior confirmou o já obtido anteriormente, provando, mais uma vez, a natureza amorfa da amostra ou inexistência de ZnO.

## 6. Processo de transporte e crescimento das nanopartículas

Neste capítulo pretende-se analisar alguns aspetos do crescimento de agregados num fluxo de gás de trabalho com uma pressão da ordem das dezenas de Pa.

### 6.1 Livre percurso médio na câmara de agregação

Se num sistema se realizar o vácuo até que a sua pressão seja de, aproximadamente,  $10^{-3}$  Pa, as condições de escoamento modificam-se deixando de ser válida a teoria clássica do escoamento. A pressões tão baixas as moléculas praticamente não colidem entre si mas apenas com as paredes do recipiente, pois o livre percurso médio, ou seja a distância que a molécula percorre entre duas colisões consecutivas, torna-se maior que as dimensões do recipiente. Assim, o gás não esco como um fluido contínuo, mas como moléculas isoladas [20].

Com um grande número de partículas presentes num volume de gás, a uma dada pressão, um grande número de colisões pode ocorrer. O cálculo da frequência das colisões permite determinar o livre percurso médio das partículas [27].

Consideremos um gás de átomos ou moléculas em que os átomos de gás são como esferas de diâmetro  $d$ . A secção eficaz para um espalhamento clássico de esferas rígidas é a secção eficaz geométrica dada por:

$$\sigma = \pi d^2 \quad (6.1)$$

onde  $d$  é o diâmetro da partícula/molécula em metros. Um átomo que descreve um percurso  $l$  colide com todas as partículas existentes no interior do cilindro de volume  $\sigma l$ . Para uma densidade de átomos por metro cúbico,  $N_{at}$ ,

$$N_{at} = \frac{N_{total}}{V} = \frac{n \cdot N_A}{V} \quad (6.2)$$

onde  $N_{total}$  é o número total de átomos no volume  $V$ ,  $n$  o número de moles e  $N_A$  o número de Avogadro.

O número de partículas que sofrem colisões é dado por:

$$N_{col} = N_{at}\sigma l = \text{número de partículas que sofrem colisão.} \quad (6.3)$$

Uma partícula arbitrária descreve, em média, no tempo  $t$  o percurso  $l = \bar{v}t$ . Visto as partículas se moverem umas em relação às outras, o percurso efetivo será:  $l = \bar{v}_{rel}\tau$ , onde  $\bar{v}_{rel}$  é o valor médio do módulo da velocidade relativa das duas partículas.

O tempo médio de colisão,  $\tau$ , é determinado de modo que neste intervalo de tempo, em média, ocorra uma colisão. Substituindo  $N_{col} = 1$  e  $l = \bar{v}_{rel}\tau$  em (6.3) obtém-se a seguinte relação:

$$1 = N_{col} = N_{at}\sigma\bar{v}_{rel}\tau \quad (6.4)$$

Como a distribuição das velocidades das partículas individuais são independentes umas das outras e todas as direções são igualmente prováveis [28], recorrendo à distribuição de Maxwell temos que:

$$\bar{v}_{rel} = \sqrt{2}\bar{v} \quad (6.5)$$

Obtendo-se assim o tempo médio de colisão:

$$\tau = \frac{1}{\sqrt{2}N_{at}\sigma\bar{v}} \quad (6.6)$$

O percurso descrito em média por uma partícula durante este tempo é  $l = \bar{v}\tau$ , que é normalmente chamado de livre percurso médio:

$$l = \frac{1}{\sqrt{2}N_{at}\sigma} = \frac{1}{\sqrt{2}N_{at}\pi d^2} \quad (6.7)$$

onde, como já referido  $N_{at}$  é a densidade do gás em moléculas por metro cúbico [20, 27-30].

Devido às partículas/moléculas estarem distribuídas aleatoriamente e se moverem com diferentes velocidades implica que cada uma delas atravesse uma distância em linha reta diferente, conhecida como percurso livre, antes de sofrerem uma colisão.

Para um gás contendo só um tipo de átomos, o diâmetro  $d$  é  $d = 2r$ , onde  $r$  é o raio das partículas em colisão, enquanto para um gás composto por dois tipos de átomos, como por exemplo uma mistura gasosa  $d = r_1 + r_2$ .

Salvo poucas exceções, gases à pressão atmosférica ou abaixo dela comportam-se idealmente. Um gás ideal é aquele que obedece à relação:

$$pV = nRT \quad (6.8)$$

onde  $p$  é a pressão,  $V$  o volume,  $n$  o número de moles da substância,  $T$  a temperatura absoluta e  $R$ , é a constante universal dos gases perfeitos.

A densidade do gás de descarga  $N_{at}$ , relaciona-se com a lei dos gases ideais através da expressão:

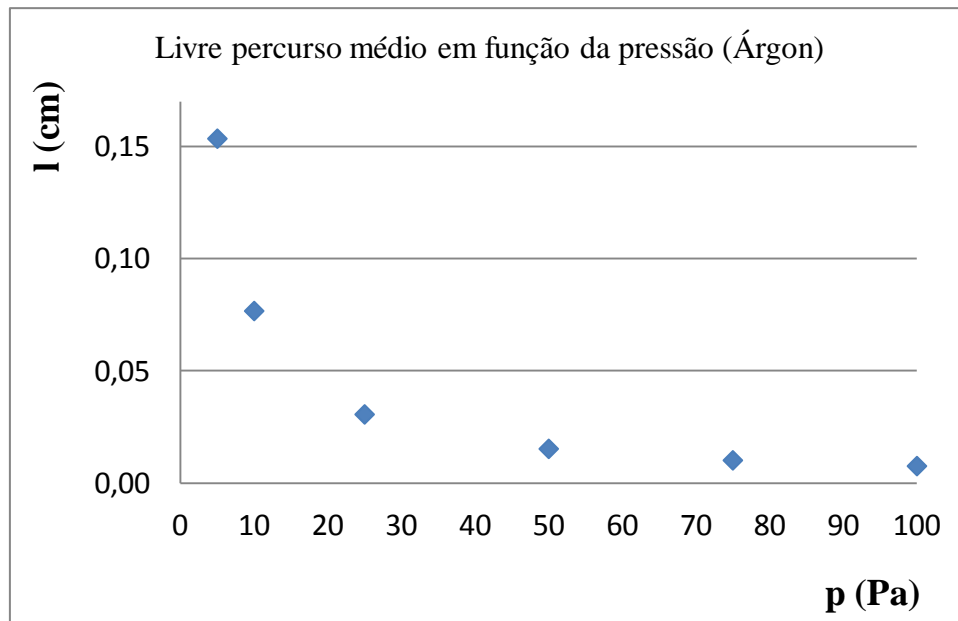
$$N_{at} = \frac{nN_A}{V} = \frac{N_A p}{RT} \quad (6.9)$$

Desta forma o livre percurso médio,  $l$ , depende da densidade do gás e, se a temperatura for constante, da pressão [27, 29].

Combinando as expressões 6.7 e 6.9, o livre percurso médio em função da pressão é dado por:

$$l = \frac{RT}{\sqrt{2}N_A\sigma_{(Ar)}} \cdot \frac{1}{p} \quad (6.10)$$

Na figura 6.1 está representado o livre percurso médio em função da pressão do gás Árgon, onde foram utilizados os dados da tabela 3, verificando-se que o livre percurso médio das partículas é inversamente proporcional à pressão do gás de trabalho.



**Figura 6.1:** Livre percurso médio das partículas em função da pressão do gás Árgon.

## 6.2 Coeficiente de difusão de átomos e agregados no gás de trabalho

Considerando um fluxo de Árgon de 30 sccm, e tendo em conta as condições de pressão e temperatura normais (PTN) indicadas na tabela 3, teremos um fluxo de  $1,34 \times 10^{19}$  at/s. Utilizando as expressões 6.2 e 6.9 e considerando a pressão de Árgon, a temperatura e o volume da câmara de agregação indicados na tabela 3, obtém-se  $N_{total} = 6,86 \times 10^{19}$  átomos. Nestas condições, o tempo de residência de cada átomo de Árgon, calculado através da expressão:

$$t = \frac{N_{total}}{\phi} \quad (6.11)$$

corresponde a 5,1 s.

Deste modo, a velocidade média de fluxo dos átomos de Árgon será de:

$$u = \frac{L}{t} = 2,5 \text{ cm/s} \quad (6.12)$$

**Tabela 3:** Dados utilizados.

Temperatura (T)	T = 283,15 K (10°C)
Pressão na câmara de agregação (p)	80 Pa
Volume da câmara de agregação (V)	0,00343 m <sup>3</sup>
Fluxo de Árgon ( $\phi$ )	30 sccm
Árgon a 0° C e p = 1 atm (condições PTN)	1 sccm = 4,48x10 <sup>17</sup> at/s
Distância de agregação (L)	12,8 cm
Massa molar (Ar)	M (Ar) = 0,0399 kg/mol
Massa molar (Zn)	M (Zn) = 0,0654 kg/mol
Número de Avogadro	N <sub>A</sub> = 6,02x10 <sup>23</sup> mol <sup>-1</sup>
Constante de Boltzmann	k <sub>B</sub> = 1,38x10 <sup>-23</sup> J/K
Constante universal dos gases ideais	R = 8,31 J/mol.K
Secção eficaz de colisão (He) [27]	$\sigma$ (He) = 0,21 nm <sup>2</sup>
Secção eficaz de colisão (Ar) [27]	$\sigma$ (Ar) = 0,36 nm <sup>2</sup>

À medida que os átomos individuais se movem colidem em colisões elásticas. Estas conservam a energia do sistema mas a velocidade das partículas varia após cada colisão. Todas as velocidades são permitidas mas não com as mesmas probabilidades. A velocidade média dos átomos depende da massa molar,  $M$ , da temperatura,  $T$ , em Kelvin e da constante de universal dos gases ideais,  $R$  [28, 29] da seguinte forma:

$$\bar{v} = \sqrt{\frac{8 RT}{\pi M}} \quad (6.13)$$

Na obtenção da velocidade média dos átomos de Ar e do Zn utilizou-se a expressão 6.13, tendo-se obtido para o Ar,  $\bar{v} = 390,4 \text{ m/s}$  e para o Zn,  $\bar{v} = 302,7 \text{ m/s}$ .

O coeficiente de difusão dos átomos de Árgon é dado por:

$$D_0 = \frac{l \bar{v}}{3} \quad (6.14)$$

onde  $l$  é o livre percurso médio e  $\bar{v}$  a velocidade média dos átomos.



Considerando a velocidade média para os átomos de Zinco para a pressão indicada de Árgon e o respetivo livre percurso médio de 0,01 cm, então o coeficiente de difusão dos átomos de Zinco em Árgon é:

$$D_{0\text{ Zn em Ar}} = 100 \text{ cm}^2/\text{s} \quad (6.15)$$

Utilizando He o livre percurso médio dos átomos de Zn será maior, pelo que o respetivo coeficiente de difusão em He será superior ao do correspondente ao Ar. Deste modo o tempo de permanência dos agregados dentro da câmara será inferior resultando num tamanho inferior dos agregados quando comparado com a utilização de Ar à mesma pressão. O coeficiente de difusão de agregados é dado por [31]:

$$D_N = \frac{D_0}{N^{2/3}} \quad (6.16)$$

onde  $N$  é o número de átomos no agregado, que pode ser calculado a partir de:

$$N = \left( \frac{R_{\text{agregado}}}{R_{\text{átomo}}} \right)^3 \quad (6.17)$$

sendo  $R_{\text{agregado}}$  e  $R_{\text{átomo}}$  os raios do agregado e do átomo de Zinco, respetivamente. Considerando que  $R_{\text{Zn}} = 0,153 \text{ nm}$  e  $R_{\text{agregado}} = 3 \text{ nm}$ , então  $N \approx 7500$  átomos e  $D_N = 0,26 \text{ cm}^2/\text{s}$ .

Existem dois mecanismos de transporte dos agregados para fora da região de agregação: (1) viajando com o fluxo do gás de trabalho ou (2) por difusão no gás de trabalho. O intervalo de tempo típico para o transporte dos agregados da região de agregação com o fluxo do gás de trabalho é [31]:

$$\tau_1 \sim \frac{L}{u} \sim 5.1 \text{ s} \quad (6.18)$$

Se os agregados deixam a câmara de agregação por difusão o intervalo de tempo típico é dado por:

$$\tau_2 \sim \frac{L^2}{D_N} \sim 630 \text{ s} \quad (6.19)$$

E o primeiro mecanismo de transporte ocorrerá se:

$$L \gg \frac{D_N}{u} \sim 0.1 \text{ cm} \quad (6.20)$$

que é satisfeita pelas condições experimentais.

Por outro lado, o intervalo de tempo para os agregado atingirem as paredes da câmara é aproximadamente dado por:

$$\tau_3 = \frac{r^2}{D_N} = \frac{5^2}{0,26} = 96 \text{ s} \quad (6.21)$$

Nesta expressão,  $r$  corresponde ao raio da câmara de agregação.

Desta forma se houver formação de agregados o tempo de residência dentro da câmara de agregação (5,1 s) será inferior ao intervalo de tempo necessário para atingirem as paredes da câmara (96 s).

### 6.3 Pulverização do Zinco

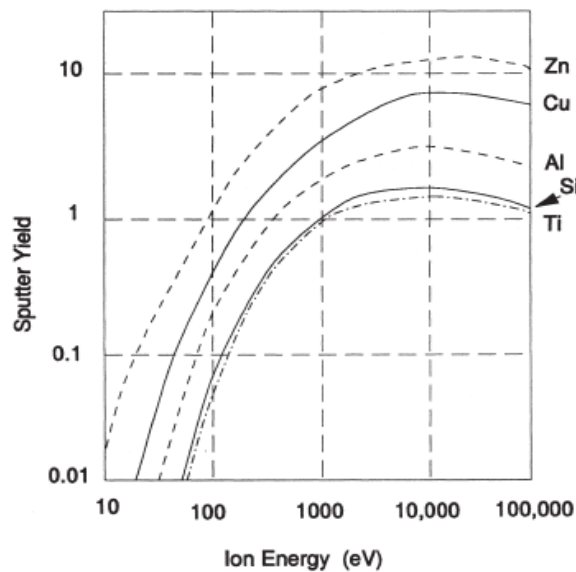
Nas experiências realizadas neste trabalho, a intensidade de corrente no alvo foi de 0,1 A, então o número de iões de Árgon que atingem o alvo/s foi de:

$$N_{iões/s} = I/e = 6,25 \times 10^{17} \text{ iões/s} \quad (6.22)$$

O rendimento da pulverização,  $S$ , é o rácio do número de partículas emitidas por cada partícula incidente:

$$S = \frac{\# \text{ de partículas emitidas}}{\# \text{ partículas incidentes}} \quad (6.23)$$

Para energias incidentes de 40 até 1000 eV as partículas incidentes têm energia suficiente para desalojar entre dezenas e centenas de átomos. Nesta situação, o rendimento aumenta com o aumento da energia dos íons incidentes como se mostra na figura 6.2. O maior rendimento ocorre para a melhor correspondência entre as massas das espécies incidentes e do sólido. Para a maior parte dos materiais a variação da incidência normal para uma incidência com um ângulo de  $\sim 50^\circ$  com a normal resulta num incremento da taxa de átomos pulverizados. Um aumento no fluxo (corrente de íons) também resulta num aumento de átomos pulverizados [8].



**Figura 6.2:** Rendimento da pulverização de alguns materiais em função da energia de íons de Ar (reproduzido de [8]).

A taxa de pulverização e, em muitos casos, a taxa de deposição será ampliada pela potência. Assim, duplicando a potência da descarga poderá resultar numa taxa de deposição duas vezes maior.

No caso em estudo o rendimento é:

$$S = \frac{\text{átomos removidos (Zn)}}{\text{íons incidentes (Ar}^+)} \quad (6.24)$$

Para uma tensão aplicada ao alvo de 300 V o rendimento é de 3,7 [8]. A taxa de pulverização dos átomos de Zn é de  $2,32 \times 10^{18}$  átomos/s.

Considerando que a alvo utilizado tem uma área de cerca de  $20 \text{ cm}^2$ , então o fluxo de átomos de zinco do cátodo é  $\phi = 1,16 \times 10^{17} \text{ átomos/s.cm}^2$

Estes átomos são arrancados com energias elevadas, quando comparadas com a energia térmica ( $k_B T$ ) dos átomos de Árgon, e devido ao reduzido livre percurso médio termalizam rapidamente através de colisões com os átomos de Ar. Como consequência desta termalização, os átomos do metal podem voltar para o cátodo, podem ser depositados nas paredes da câmara e parte deles podem ser transformados em agregados. A densidade de equilíbrio do número de átomos do metal,  $N_m$ , na região de agregação pode ser avaliada por [31]:

$$N_m = \frac{\phi L}{D_{0 \text{ Zn em Ar}}} \quad (6.25)$$

onde,  $D_{0 \text{ Zn em Ar}}$ , é o coeficiente de difusão dos átomos de Zinco em Árgon ( $\sim 100 \text{ cm}^2/\text{s}$ ),  $\phi$ , o fluxo de átomos de Zinco do cátodo e  $L$  a região de crescimento dos agregados. Assim,  $N_m/L \sim 1,2 \times 10^{15} \text{ cm}^{-4}$ . Esta densidade deveria ser suficiente para que ocorresse a formação de agregados.



## 7. Discussão e Conclusões

O trabalho apresentado teve como principal objetivo o desenvolvimento do processo de deposição de nanopartículas de ZnO através da pulverização catódica reativa em magnetirão. Para tal, procedeu-se a uma revisão bibliográfica de algumas propriedades das nanopartículas e dos factores que influenciam a formação e o tamanho das mesmas.

Durante o processo de deposição variaram-se alguns parâmetros como o tempo da deposição, o tamanho das aberturas dos colimadores, o fluxo de gases de árgon e oxigénio introduzidos na câmara de agregação, a tensão no alvo e as pressões nas câmaras de agregação, na zona intermédia e na câmara de deposição

No que concerne à caracterização das nanopartículas, através das técnicas de XRD e espectroscopia de difusão Raman, verificou-se que o mais provável é não se terem formado as nanopartículas, visto não se ter detetado nenhum pico de difração correspondente ao ZnO na fase cristalina. O pouco ZnO existente poderia estar no estado amorfo e ser de pouca espessura.

A não obtenção de agregados pode estar relacionada com vários dos seguintes factores:

- **Potência utilizada muito baixa.**

A corrente eléctrica aplicada ao magnetirão foi de 0,1 A, que corresponde a uma densidade de corrente de  $5 \text{ mA.cm}^{-2}$  e a uma potência de cerca de 30 W. O magnetirão não permitiu que fossem utilizadas potências mais elevadas. Este aspeto limitou a possibilidade de formação de agregados, já que segundo o referido na secção 5.2, quanto maior a potência aplicada ao alvo, maior será a quantidade de partículas pulverizadas por unidade de tempo e maior serão as partículas disponíveis para agregação. A potência de 30 W é bastante baixa quando comparada com a utilizada por Marek et al [25], onde foram utilizados valores entre 70 e 200 W.

- **Pressão de trabalho não foi suficientemente elevada.**

O magnetirão utilizado não foi o adequado para pressões elevadas, pelo que a pressão mais elevada que foi possível utilizar na câmara de agregação foi de 81 Pa. Uma pressão mais elevada diminuiria o livre percurso médio, aumentando consequentemente o número de colisões, que corresponderia a uma maior probabilidade de agregação. Os resultados apresentados por Marek et al [25] mostram

uma reduzida formação de agregados para uma pressão de 50 Pa, sendo já significativa para a pressão de trabalho de 130 Pa.

- **Temperatura do gás.**

O arrefecimento das paredes da câmara com azoto líquido seria melhor do que com água fria, para assim a diminuir a velocidade das partículas e deste modo aumentar a probabilidade destas se agregarem. No entanto, a utilização de água fria deveria ser suficiente para a formação de agregados.

- **Gás de trabalho.**

A utilização de uma mistura de Ar e He ajudaria a agregação, embora mais uma vez a utilização de Árgon como gás de trabalho já é suficiente para a formação de agregados.

- **Distância de agregação.**

Segundo os cálculos efetuados na secção 6.2, se os agregados se formassem o tempo de residência na câmara de agregação (~5 s) seria bastante inferior ao intervalo de tempo necessário para que atingissem as paredes laterais da câmara (~96 s). Isto significa que poderia ter sido utilizado uma distância de agregação superior à que foi utilizada, de modo a aumentar o tempo da condensação e possibilitar a formação de agregados de maiores dimensões (no caso da ocorrência da sua formação).

Dos parâmetros referidos, no meu entender, a potência utilizada e a pressão de trabalho foram os factores chave na não obtenção de agregados de ZnO. Os valores usados nas experiências deveram-se ao magnetron utilizado.

No futuro, para se obter nanopartículas um outro magnetron, permitindo utilizar potências superiores, deverá ser usado.

## Referências Bibliográficas

- [1] Rao, C., Thomas, P., Kulkarni, G., *Nanocrystals: Synthesis, Properties and Applications*, Springer, 2007.
- [2] Cao, G., *Nanostructures & Nanomaterial: Synthesis, properties & applications*, Imperial College Press, 2004.
- [3] Ramesh, K. T., *Nanomaterials: Mechanics and Mechanisms*, Springer Dordrecht Heidelberg, London, New York, 2009.
- [4] Rodriguez, J.; Fernández-Garica, M., *Synthesis, properties and applications of oxide nanomaterials*, Wiley, 2007.
- [5] Oliveira, C., *Influência das condições de deposição por DC magnetron sputtering de AZO e ITO em polímeros electroactivos*, Tese de Mestrado, Universidade do Minho, 2008.
- [6] Wu, H. Z.; Qiu, D. J.; Cai, Y. J.; Xu, X. L.; Chen, N. B., Optical studies of ZnO quantum dots grown on Si(0 0 1), *Journal of Crystal Growth* 245 (2002) 50-55.
- [7] Kim, H.; Kebede, M.; Kim, H., Structural, Raman, and photoluminescence characteristics of ZnO nanowires coated with Al-doped ZnO shell layers, *Current Applied Physics* 10 (2010) 60-63.
- [8] Disponível em: [http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc\\_oxide](http://www.webelements.com/compounds/zinc/zinc_oxide) (acedido em julho de 2012).
- [9] Anatony, J. et al, *Zno nanoclusters: Synthesis and photoluminescence*, Applied Physics Letters 87, 241917, 2005.
- [10] Silva, F., *Revestimentos duros ultrafinos executados por PVD*, Tese de Mestrado, FEUP, Porto, 1997
- [11] Znamenskiĭ, A.; Marchenko, V., Thin film materials technology: sputtering of compound materials, *Technical physics*, Vol. 43, No 7 (1998).
- [12] Safi, I., Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: a review, *Surface and Coating Technology*, 127 (2000) 203-219.
- [13] Disponível em: <http://www.d2inlinesolutions.com/technology/sputtering.html> (acedido em dezembro 2011).
- [14] Disponível em: [www.alacritasconsulting.com/sputter\\_deposition\\_for\\_thin\\_films.html](http://www.alacritasconsulting.com/sputter_deposition_for_thin_films.html) (acedido em dezembro 2011).
- [15] Disponível em: <http://www.pvd-coatings.co.uk/theory/how-are-pvd-coatings-deposited/theory-pvd-coatings-magnetron-sputtering/> (acedido em dezembro 2011).



- [16] Seshan, K., *Handbook of thin-film deposition processes and techniques – Principles, methods, equipment and applications*, 2ª Edição, Noyes Publications/ William Andrew Publishing, Norwich, New York, 2002.
- [17] Disponível em: [http://www.msi-pse.com/magnetron\\_sputtering.htm](http://www.msi-pse.com/magnetron_sputtering.htm) (acedido em dezembro 2011).
- [18] Disponível em: <http://www.sputter-coater.de/> (acedido em dezembro 2011).
- [19] Cerqueira, M. F., *Produção e caracterização de filmes finos de silício microcristalino*, Tese de Doutoramento, Universidade do Minho, Braga, 1998.
- [20] Ferraro, J.; Nakamoto, K; Brown, C., *Introductory Raman Spectroscopy*, Academic Press, 2002.
- [21] Gerthsen, C., Kneser, H. Vogel, *Física*, 2ª Ed., Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 1998.
- [22] Cullity, B.D., *Elements of X-ray Diffraction*, 2ª Ed., Addison-Wesley Publishing Company, E.U.A, 1978.
- [23] Marek, A.; Valter, J.; Kadlec, S.; Vyskočil, J., Gas aggregation nanocluster source. Reactive sputter deposition of copper and titanium nanoclusters, *Surface & Coatings Technology* 205 (2011) S573-S576.
- [24] Hiara, T.; Sumiyama, K., Formation and size control of a Ni cluster by plasma gas condensation, *Journal of Applied Physics*, Vol. 84, No 9 (1998).
- [25] Marek, A.; Valter, J.; Vyskočil, J., *Cu nanoclusters prepared by magnetron based gas aggregation technique – effect of magnetic field configuration*, 30<sup>th</sup> ICPIG, August 28th – September 2<sup>nd</sup>, 2011, Belfast, Northern Ireland, UK.
- [26] Kean, A. H.; Allers, L., *The Analysis of Coatings Produced by Accelerated Nanoparticles*, Proceedings of NSTI NanoTech 2006, Boston, USA. May 7th–11th 2006.
- [27] Hucknall & Morris, *Vacuum technology – calculations in chemistry*.
- [28] Fließbach, T., *Curso de Física Estatística*, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa, 2000.
- [29] O'Hanlon, J., *A User's Guide to vacuum Technology*, 3<sup>rd</sup> Edition, Wiley-Interscience, New Jersey, 2003.
- [30] Wasa, K.; Kitabatake, M.; Adachi, H., *Thin films materials technology: sputtering of compounds materials*, Springer & William Andrew, Inc., 2004.
- [31] Shyjumon, I.; Gopinadhan, M.; Helm, C. A.; Smirnov, B. M.; Hippler, R., *Thin Solid Films*, 500 (2006) 41.