



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA INSTITUCIONAL DE BOLSAS DE INICIAÇÃO
CIENTÍFICA - PIBIC

**DESENVOLVIMENTO DE NANOMATERIAIS PARA
SENSORES LUMINESCENTES: PRODUÇÃO,
CARACTERIZAÇÃO E APLICAÇÃO**
**Caracterização de filmes finos luminescentes via
método de pirólise por pulverização**

Área do conhecimento: Física
Subárea do conhecimento: Física da Matéria Condensada
Especialidade do conhecimento: Prop. Óticas e Espectrosc. da Mat. Condens;
Outras Inter. da Mat. com Rad. e Part.

Relatório Final
Período da bolsa: de setembro de 2022 a agosto de 2023

Este projeto é desenvolvido com bolsa de iniciação científica
PIBIC/CNPq



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Orientador: Zélia Soares Macedo

Autor: Gabriel Oliveira Machado



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

SUMÁRIO

- 1. Introdução**
- 2. Objetivos**
- 3. Metodologia**
- 4. Resultados e discussões**
- 5. Conclusões**
- 6. Perspectivas de futuros trabalhos**
- 7. Referências bibliográficas**
- 8. Outras atividades**

1. Introdução

Materiais na forma de filmes finos possuem incontáveis aplicações tecnológicas, visto que podem aprimorar propriedades ópticas, magnéticas, térmicas, elétricas, químicas, mecânicas e várias outras funcionalidades ao substrato em uso. Ainda, por ser um material estruturado no substrato, promove também facilidade e versatilidade no uso, sem a necessidade de suportes adicionais para estruturar o material, o que acrescenta, também, um viés de economia pela dureza e resistência, a depender do substrato utilizado como suporte do filme. Um filme fino é caracterizado como uma camada de material com espessura entre nanômetros e micrômetros e, devido a isso, uma grande variedade de materiais funcionais em filmes finos podem ser obtidos por meio de diversos métodos de síntese [1].

Para a obtenção desses filmes finos, diversas técnicas podem ser utilizadas, a exemplo do *sputtering*, *dip coating*, *spin coating*, *spray pirólise*, etc. Entretanto, algumas dessas técnicas têm diversas desvantagens. A metodologia de *sputtering* consiste na deposição de um gás ionizado (plasma) num substrato, depositando camadas uniformes nesse substrato. É uma técnica altamente reprodutível e com resultados consistentes, mas é, também, uma técnica que necessita de um aparato experimental dispendioso (cerca de U\$120.000,00), além da manutenção e do custo energético necessário para operação [2].

A metodologia de *dip coating* consiste na inserção do substrato na solução precursora. É, também, uma técnica reprodutível, mas necessita de um ajuste fino em diversos parâmetros, visto que é necessário que, durante a inserção e retirada do substrato, seja controlada a velocidade e a vibração do substrato, necessitando também do controle de tempo do período no qual o substrato permanecerá inserido na solução. Além disso, há a necessidade da etapa de tratamento térmico posterior para formação do material. Por esses motivos, também é uma técnica onerosa, que necessita de equipamentos precisos [3]

A metodologia de *spin coating* consiste no gotejamento da solução de um polímero com o material no substrato, que está em alta rotação [4]. Essa metodologia tem, também, algumas desvantagens, como a baixa reprodutibilidade morfológica e, devido a inserção do polímero na solução, uma possível interferência desse polímero na distribuição e resultados do material sintetizado. Assim como a técnica citada anteriormente, também é necessário o tratamento térmico após a deposição da solução precursora. Outra desvantagem é o controle da viscosidade da solução que irá influenciar diretamente na



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

espessura dos filmes produzidos.

Sendo assim, uma das metodologias para obtenção de filmes finos que vem ganhando destaque é via pirólise por pulverização, também conhecida como *spray* pirólise. Esse método envolve a atomização de uma solução precursora em um dispositivo gerador de gotículas, seguida por uma evaporação e decomposição da solução em um reator aquecido. A síntese de partículas multifuncionais por *spray* pirólise tem apresentado vários resultados na literatura relacionando os efeitos na formação de partículas com os parâmetros de síntese [13-17]. Além disso, é uma rota de síntese ecoamigável, de baixo custo operacional e ultra rápida.

Como exemplo de materiais funcionais, pode-se citar o óxido de zinco (ZnO), que é um material óxido semicondutor do tipo II-IV com band gap em torno de $\sim 3,37\text{eV}$. Além disso, geralmente cristaliza na estrutura hexagonal wurtzita que atrai bastante atenção devido as suas propriedades elétricas, ópticas e piezoelétricas, com potenciais aplicações em fotocatalise [5], optoeletrônica, transdutores, ressonadores [6], células solares [7-8], superfícies superhidrofóbicas [9], sensores de gás [10-11], laser UV [12], entre outros.

Diante disso, no presente projeto, avançou-se na construção e configuração de um *setup* para a produção dos filmes via *spray pirólise*, mantendo um baixo custo de instalação, manutenção e produção, além de estar imerso na química verde. Para validar o *setup* construído, foram produzidos e caracterizados filmes finos de alumina (Al_2O_3) e, também, filmes finos fotoluminescentes de óxido de zinco (ZnO).

2. Objetivos

O objetivo geral do plano consiste em otimizar a obtenção de filmes finos luminescentes de óxidos por meio de uma metodologia de baixo custo operacional e de produção, fácil manuseio e ecologicamente correta. Após a otimização do processo de obtenção, pretende-se expandir o teste desses filmes finos em aplicações tecnológicas como cintiladores, dispositivos luminescentes e/ou fotoabsorvedores de células solares. Esses objetivos estão alinhados com os objetivos de desenvolvimento sustentável (ONU-Brasil) no que diz respeito ao: Indústria, inovação e infraestrutura (9); Consumo e produção responsáveis (12); Parcerias e meios de implementação (17).

Assim, projetou-se os seguintes objetivos específicos:

- Otimizar os parâmetros de síntese e a influência de cada um no processo de síntese;



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

- Identificar a melhor configuração para o processo de síntese, a fim de obter filmes uniformes e aderidos ao substrato;
- Obter filmes finos de Al_2O_3 e ZnO por meio do método de pirólise por pulverização com otimização do processo de deposição;
- Estudar a correlação dos parâmetros de síntese com as respostas morfológicas, estruturais e ópticas, e assim, controlar as propriedades finais dos filmes finos;
- Obter reprodutibilidade nos resultados.

3. Metodologia

3.1. Deposição por *spray* pirólise

A obtenção dos filmes finos foi realizada por meio do método de pirólise por pulverização, com *setup* construído no próprio laboratório, utilizando um aerógrafo de pintura como pulverizador da solução e um agitador magnético como superfície aquecedora. Então, por ser uma metodologia pioneira dentro do grupo de pesquisa (LPCM-UFS) e sem parâmetros anteriores, foram realizadas diversas sessões de testes dos parâmetros utilizados na síntese, baseados em informações utilizados na literatura [13-17]. Uma tabela com todos os parâmetros testados está disposta abaixo:


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
Tabela 1 – Testes realizados com os parâmetros de síntese

Parâmetros variados	Testes realizados
Vazão do pulverizador	0,5ml/min; <u>1ml/min</u> ; 2ml/min; 3ml/min.
Pressão do gás de arraste	1bar; 2bar; 2,5bar; 3bar; 3,5bar; <u>4bar</u> .
Volume por ciclo de deposição	<u>0,5ml</u> ; 1ml; 1,5ml.
Distância do pulverizador ao substrato	10cm; <u>12cm</u> ; 14cm; 16cm.
Temperatura do substrato	220°C; 240°C; 260°C; <u>280°C</u> ; 300°C, <u>320°C</u>
Temperatura de tratamento térmico	<u>350°C</u> (realizado em algumas amostras)
Ciclos de deposição por amostra	1 ciclo; 3 ciclos

Fonte: Acervo pessoal

Figura 1 - Configuração experimental do equipamento de spray pirólise constituído por um aerógrafo conectado ao sistema de ar comprimido e por um agitador magnético.



Fonte: Acervo pessoal, 2023.

Dentre esses parâmetros, alguns promoviam modificações no filme visíveis macroscopicamente. A vazão do pulverizador, testada desde 0,5 ml/min até 3 ml/min, utilizando uma agulha de 0,5 mm, quando estava muito elevada ocasionava o acúmulo das gotículas do solvente no substrato, sendo o melhor resultado com a vazão em 1 ml/min; a



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

pressão do gás de arraste, que controlava o tamanho da gotícula pulverizada, foi mantida na pressão máxima que o equipamento suportava (4 bar), a fim de obter gotículas menores e, possivelmente, filmes mais uniformes. A distância do pulverizador ao substrato, testada de 10 cm a 16 cm, estava intrinsecamente ligada ao cone de deposição, fazendo com que aumentasse a área de deposição, no entanto, depois de um certo limite, esse cone de deposição reduzia o foco e os filmes não eram formados uniformemente, utilizando, então, a distância de 12 cm por ter obtido o melhor resultado de área de deposição.

Alguns dos parâmetros de síntese foram fixados em todo o processo. Dentre esses, o substrato utilizado foi uma lâmina de vidro para microscópio óptico, de espessura 0,5 mm. A limpeza do substrato foi realizada em uma solução de álcool etílico no ultrassom de banho durante 20 minutos, e depois as lâminas foram submersas em álcool isopropílico, antes de serem colocadas na superfície aquecedora.

Inicialmente, foi variada a pressão do ar comprimido utilizada no aerógrafo, parâmetro que altera o tamanho da gotícula de solução pulverizada. Nos testes realizados, foram utilizadas as pressões de 1 bar; 2 bar; 2,5 bar; 3 bar; 3,5 bar; 4 bar; 4,75 bar, sendo adotada a pressão do pulverizador em 4 bar. Nessa configuração uma maior distribuição e uniformidade do filme no substrato aquecido foi visualizada qualitativamente.

Em seguida, foram avaliados a vazão do aerógrafo, o volume por ciclo de deposição e o número de ciclos de deposição por amostra. A vazão foi controlada pelo próprio ajuste fino do aerógrafo, e foi escolhida com base em aspectos visuais, sendo adotada a vazão de 1ml/min. O volume por ciclo de deposição também foi ajustado pelo mesmo motivo, no qual o acúmulo da solução precursora no substrato dificulta o mecanismo reacional, sendo testados 0,5 ml; 1 ml e 1,5 ml, com os de 0,5 ml possuindo o resultado mais satisfatório. Ainda, como não foi possível aumentar o volume por ciclo de deposição para, potencialmente, aumentar a espessura do filme produzido, buscou-se a alternativa de aumentar o número de ciclos de deposição, com filmes de 1 ou 3 ciclos de deposição. Vale ressaltar que testes ainda continuam sendo realizados a fim de identificar e correlacionar a espessura dos filmes produzidos com suas propriedades ópticas.

Em uma tentativa de aumentar a área de deposição, foram testadas, também, diferentes distâncias do aerógrafo ao substrato, sendo testadas 10 cm, 12 cm, 14cm e 16 cm. Identificou-se que para distâncias maiores que 12 cm, o cone de pulverização perdia o foco e os filmes ficavam com a uniformidade prejudicada, sendo fixada, então, em 12 cm.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Por fim, avaliou-se a influência da temperatura do substrato e de um posterior tratamento térmico nas propriedades morfológicas, estruturais e ópticas dos filmes produzidos. Assim, foram testadas as temperaturas de substrato de 220°C, 240°C, 260°C, 280°C, 300°C e 320°C. Dentre todas as temperaturas, os filmes produzidos com temperatura de substrato de 280°C e 320°C demonstraram um resultado visualmente satisfatório. Ainda, um tratamento térmico posterior foi realizado, com temperatura de patamar igual a 350°C por 1 hora, para avaliar a influência do tratamento térmico nas propriedades dos filmes. Vale ressaltar que não foram testadas temperaturas mais altas por limitações instrumentais. Por ser uma configuração experimental de baixo custo, foi utilizado um agitador magnético com controle de temperatura. No entanto, o agitador tem a limitação de temperatura até 340°C, e, também, a lâmina de vidro utilizada possui um ponto de fusão em torno de 400°C, impossibilitando, também, um aumento na temperatura de tratamento térmico.

Recentemente, foi construída uma caixa de madeira para alocar todo o *setup*, com a finalidade de isolar o equipamento do ambiente externo e minimizar a possibilidade de problemas nos filmes causados por fenômenos externos ao equipamento, como as condições climáticas do laboratório.

3.2.Preparação da soluções precursoras

Para a síntese dos filmes finos de alumina (Al_2O_3), foi produzida a solução precursora pela dissolução de cloreto de alumínio hexa-hidratado ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) em água deionizada, mantendo a concentração de 0,1M. Para o óxido de zinco (ZnO), foi produzida a solução precursora pela dissolução de nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$) em água deionizada, mantendo também a concentração de 0,1M. Todas as soluções foram agitadas magneticamente até a homogeneização dos reagentes precursores.

3.3.Caracterizações

Para as caracterizações estruturais foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) sobre a geometria de ângulo rasante no Condomínio de Laboratórios Multiusuário do Departamento de Ciência e Engenharia de Materiais (CLMDCEM) da UFS, utilizando o intervalo 2θ de 15° a 80°. Ainda, também foram realizadas medidas no difratômetro do Departamento de Física da UFS, em modo contínuo, com o mesmo intervalo de 2θ .

As análises morfológicas foram realizadas por meio da microscopia eletrônica de



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

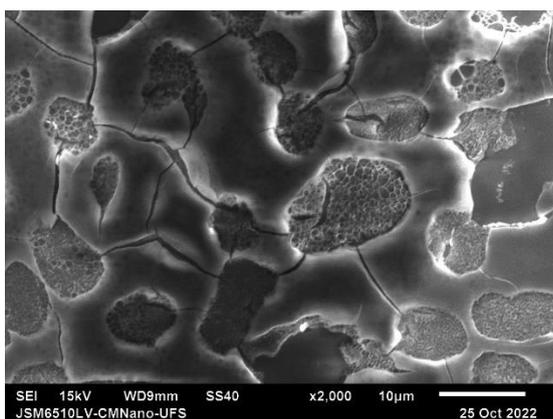
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

varredura (MEV) no Centro Multiusuário de Nanotecnologia da UFS (CMNano), utilizando os modos SEI e EDS, visando uma análise composicional dos precursores empregados durante a produção do filme.

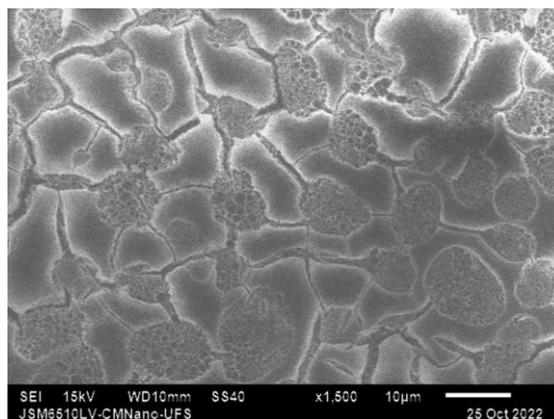
Até o momento, as caracterizações ópticas foram realizadas somente nos filmes de ZnO. As medidas de fotoluminescência foram realizadas em um sistema de medidas disponível no laboratório, constituído de fluorímetro, fibra óptica, espectrômetro e sistema de detecção. Para as análises de emissão, fixou-se a excitação em 350 nm e para os gráficos de excitação, a emissão foi centrada em 440 nm.

4. Resultados e discussões

Inicialmente, em virtude da alumina (Al_2O_3) possuir propriedades isolantes na sua estrutura amorfa e pelo baixo custo do seu íon precursor, foram produzidos filmes finos desse material como uma primeira tentativa para configurar o experimento, com a finalidade de avaliar as propriedades dos filmes com base nos parâmetros de síntese utilizados. A primeira caracterização realizada foi a microscopia eletrônica de varredura, com o intuito de analisar a superfície e morfologia dos filmes. Vale ressaltar que os filmes estão nomeados conforme sua temperatura de substrato ($\text{TS} = 280$ ou 320°C) e do tratamento térmico posterior ($\text{TT} = 350^\circ\text{C}$)

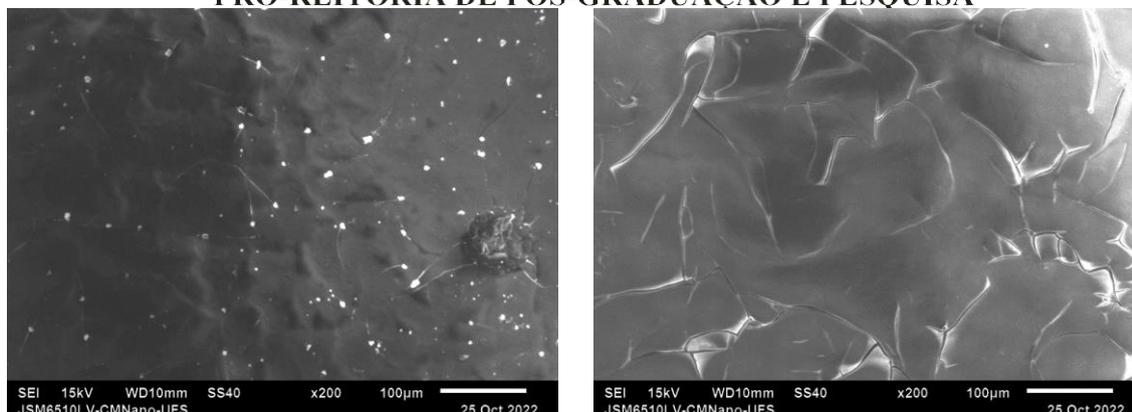


a)



b)


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA



c)

d)

Figura 2 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo SEI, realizada nos filmes finos de alumina (Al_2O_3) sob os parâmetros: a) TS280°C; b) TS280°C TT350°C; c) TS320°C; d) TS320°C TT350°C

Por meio das imagens, na figura 2, é possível visualizar que um aumento na temperatura de substrato (TS320°C) possibilitou uma melhora na uniformidade dos filmes, enquanto que para as amostras com temperatura de substrato de 280°C é visto craquelamentos por todo o filme. Qualitativamente não são vistas diferenças significativas da uniformidade do filme conforme foi realizado o tratamento térmico. Portanto, para avaliar a influência do tratamento térmico também foram realizadas análises no modo EDS, que fornecem informações sobre a composição desses filmes. Os elementos químicos e sua quantidade estão dispostos na figura abaixo.

Linha do elemento	Elemento%	Átomos%
O K	51,20±1,82	65,10±2,35
Na K	3,30±0,43	2,92±0,38
Al K	24,63±1,13	18,57±0,87
Si K	10,51±0,66	7,61±0,46
Cl K	8,20±1,05	4,71±0,61
Ca K	2,15±0,46	1,09±0,24

a)

Linha do elemento	Elemento%	Átomos%
C K	4,17±0,74	6,50±1,04
O K	57,53±1,84	67,23±2,19
Na K	5,06±0,70	4,12±0,56
Al K	16,56±1,02	11,48±0,70
Si K	14,30±1,02	9,52±0,68
Cl K	0,81±0,27	0,43±0,15
Ca K	1,56±0,41	0,73±0,20

b)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

Linha do elemento	Elemento%	Átomos%	Linha do elemento	Elemento%	Átomos%
O K	52,38±1,61	66,36±2,04	O K	53,62±1,67	66,70±2,04
Na K	2,82±0,55	2,49±0,50	Na K	4,31±0,66	3,73±0,56
Al K	20,36±0,92	15,29±0,68	Al K	16,86±0,96	12,44±0,71
Si K	13,26±0,60	9,57±0,42	Si K	21,78±0,79	15,43±0,57
Cl K	9,73±0,60	5,56±0,34	Ca K	3,42±0,50	1,70±0,26
Ca K	1,46±0,35	0,74±0,18			

c)

d)

Figura 3 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo EDS, realizada nos filmes finos de alumina (Al_2O_3) sob os parâmetros: a) TS280°C; b) TS280°C TT350°C; c) TS320°C; d) TS320°C TT350°C

Por meio da análise de EDS foi possível visualizar que o tratamento térmico reduz o percentual de cloro, precursor utilizado para o alumínio, no filme produzido. O filme produzido com temperatura de substrato de 320°C e posterior tratamento térmico apresentou o resultado mais satisfatório, no qual não foi detectado presença de cloro na amostra. Os outros elementos presentes nos dados correspondem aos materiais contidos dentro do próprio vidro, substrato utilizado. Além disso, foram realizadas análises de EDS pontuais sobre algumas regiões dos filmes, pela qual foi visto que as áreas esponjosas observadas nos filmes com temperatura de substrato de 280°C (a) e (b) possuíam uma concentração de cloro maior em comparação com as demais regiões do filme.

Para identificar a fase estrutural do filme produzido foram realizadas medidas de DRX, e os padrões experimentais obtidos estão apresentados na figura abaixo. Além dos filmes, também foram realizadas medidas para o substrato utilizado.

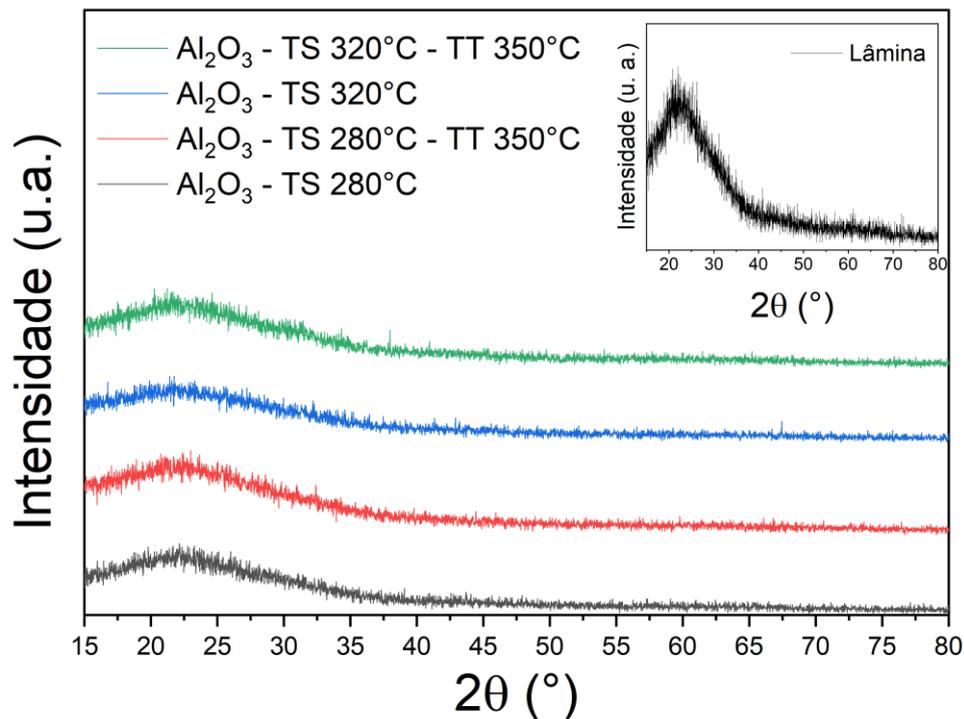


Figura 4 – Difração de raios X (DRX), realizado sobre geometria de ângulo rasante nos filmes finos de alumina (Al_2O_3).

Em todos os filmes produzidos, observou-se uma estrutura amorfa, não apresentando indícios de formação do Al_2O_3 cristalino. Um fator que pode explicar esse resultado é a limitação da configuração experimental, tanto na temperatura que o agitador magnético atinge e o tratamento térmico que o substrato utilizado pode ser submetido. No entanto, a alumina amorfa pode ser empregada em uma série de aplicações, como por exemplo em fotocatalisadores de pigmentos [18].

Esses resultados obtidos para os filmes finos de Al_2O_3 foram apresentados no XXXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (EFNNE) realizado em Fortaleza – CE, em 2022, na modalidade poster.

Com os resultados promissores dos filmes finos de Al_2O_3 , buscou-se ampliar a variedade de materiais sintetizados pelo método, a fim de validar a configuração experimental para outros materiais. Desse modo, foram produzidos filmes finos de ZnO, a fim de explorar suas propriedades ópticas, como sua emissão intrínseca na região do espectro visível. Portanto, utilizando os mesmos parâmetros, foram produzidos 4 filmes finos nas mesmas especificações que os filmes de alumina. Para esses filmes também foi variado o ciclo de



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

deposições, 1 e 3 ciclos.

A figura 5 mostra os resultados de DRX para os filmes de ZnO com 1 ciclo de deposição. Por meio dos padrões obtidos é possível visualizar que o ZnO cristalizou em todos os filmes, com estrutura wurtzita conforme o padrão ICSD 26170, obtido pela plataforma ICSD acessado via portal de periódicos da CAPES. Além disso, para os filmes com temperatura de substrato de 280°C notou-se um crescimento preferencial no plano (0 1 1), sendo que o filme com tratamento térmico apresentou os picos mais intensos. Para os filmes com temperatura de substrato de 320°C, ocorreu um crescimento preferencial no plano (0 0 2).

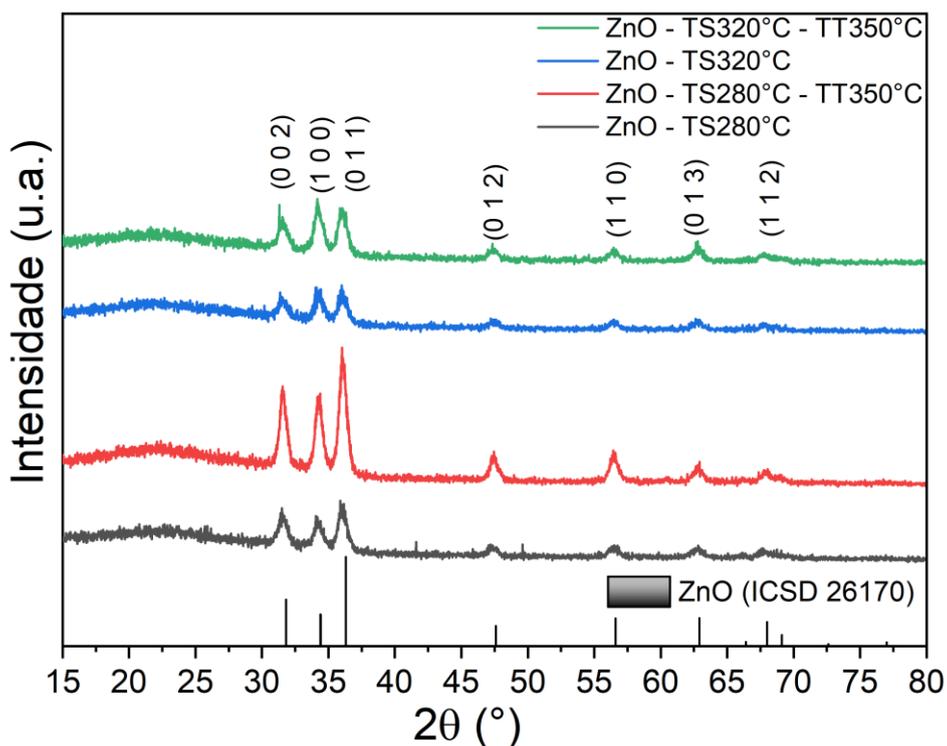
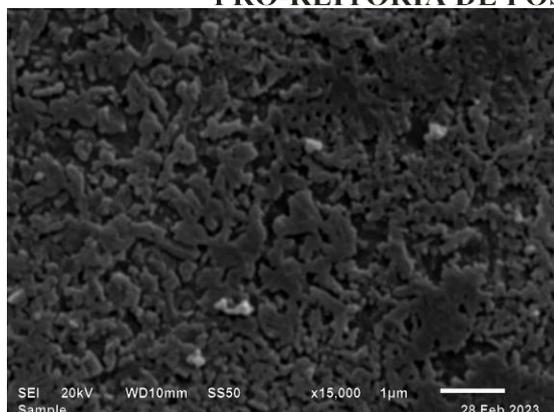


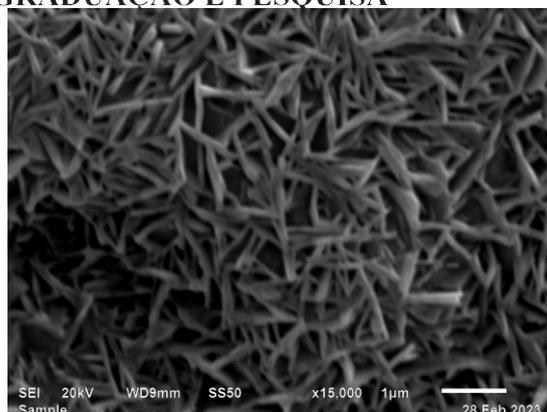
Figura 5 - Difração de raios X (DRX), realizado sobre geometria de ângulo rasante nos filmes finos de ZnO com 1 ciclo de deposição.

Prosseguindo com a caracterização e avaliação dos filmes de ZnO, foram feitas medidas de MEV, a fim de avaliar a morfologia desses filmes. Como mencionado anteriormente, para o ZnO foram produzidos filmes com 1 e 3 ciclos de deposição, buscando uma maior resposta luminescente nos filmes de 3 ciclos. As imagens obtidas para os filmes são mostradas na figura abaixo.

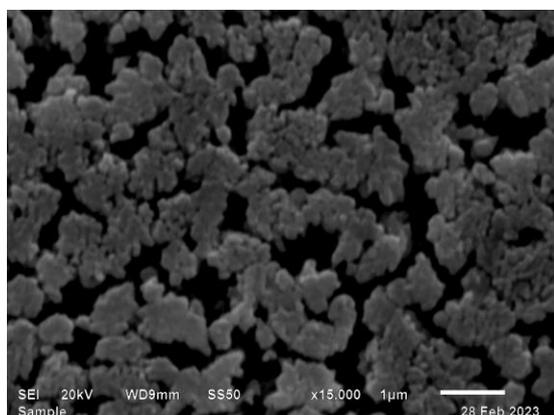

SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA



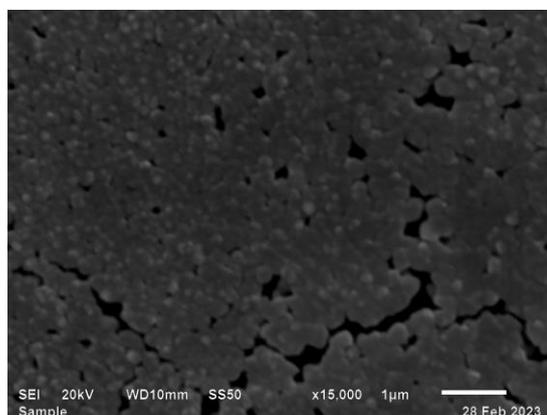
a)



b)



c)



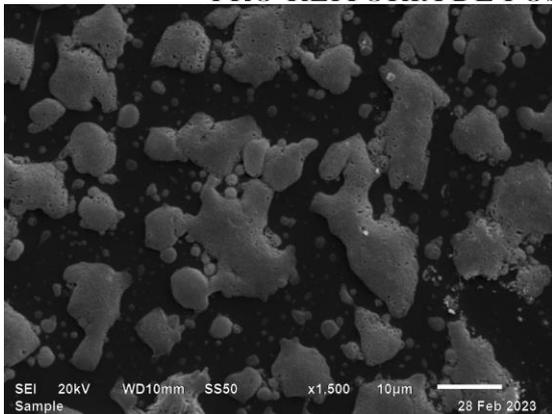
d)

Figura 6 – Microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo SEI, realizada nos filmes finos de ZnO com 1 ciclo de deposição sob os parâmetros: a) TS280°C; b) TS280°C TT350°C; c) TS320°C; d) TS320°C TT350°C

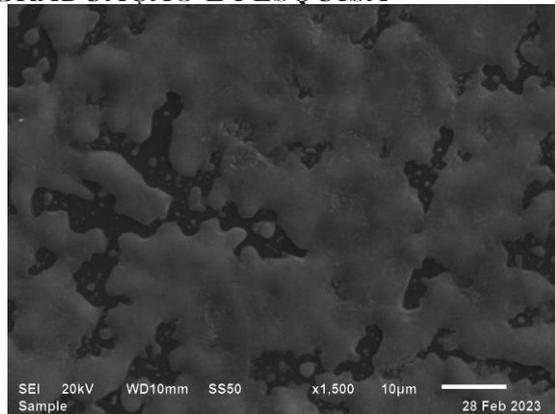
Com os filmes de ZnO com 1 ciclo de deposição, foi possível visualizar, em (b), que há a formação de agulhas típicas do ZnO, mais perceptíveis para os filmes produzidos com temperatura de substrato de 280°C. Ainda, as partículas dos filmes com temperatura de substrato de 320°C (c) e (d) são maiores e pode-se perceber um craquelamento no filme, e com a influência do tratamento térmico, ocorre o processo de coalescência das partículas, o que ocasiona em uma uniformidade do filme, preenchendo o substrato.



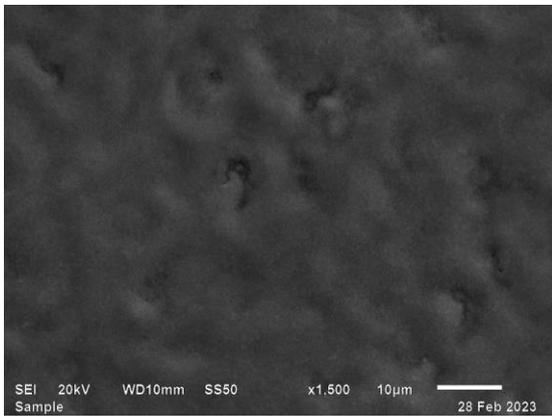
SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA



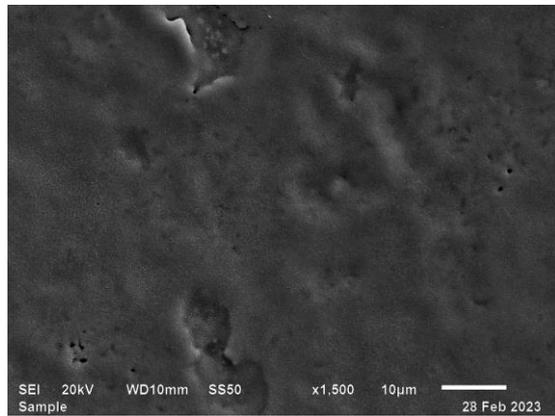
a)



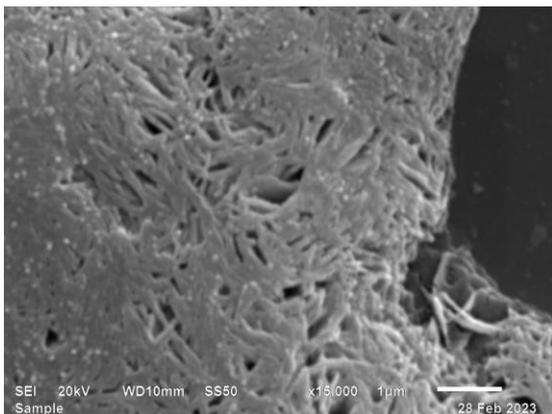
b)



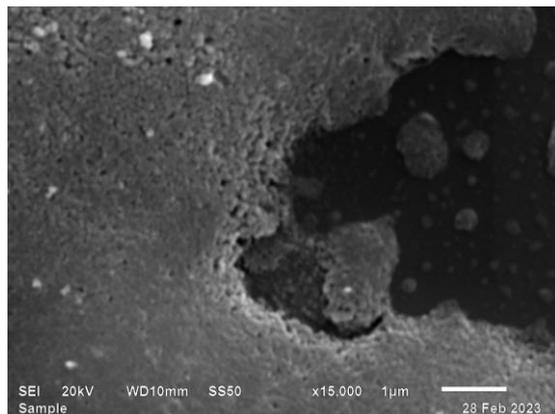
c)



d)

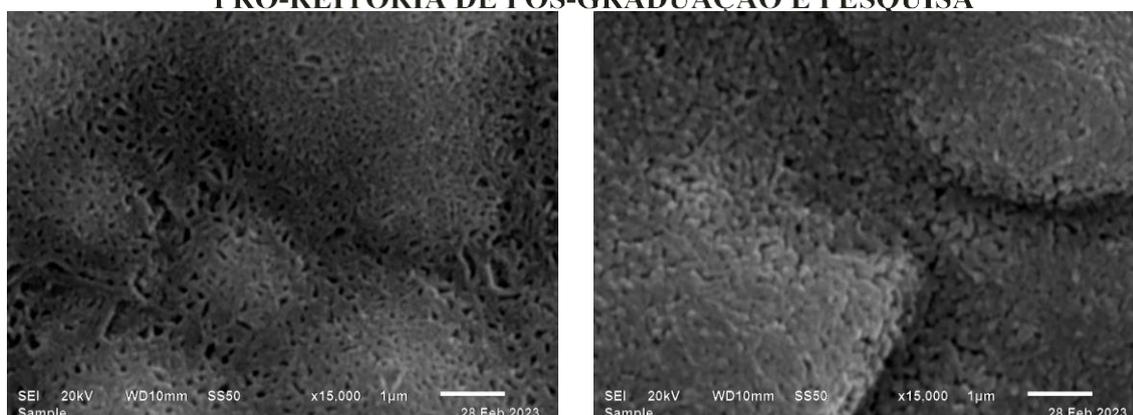


e)



f)


SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA



g)

h)

Figura 7 - Microscopia eletrônica de varredura (MEV), no modo SEI, realizada nos filmes finos de ZnO com 3 ciclos de deposição sob os parâmetros: a), e) TS280°C; b), f) TS280°C TT350°C; c), g) TS320°C; d), h) TS320°C TT350°C

A figura 7 mostra as imagens com diferentes ampliações para os filmes de ZnO produzidos com 3 ciclos de deposição. Em (a), é possível visualizar a formação de ilhas para os filmes com menor temperatura de substrato, que fica mais compacto com o tratamento térmico. Vale ressaltar que essa formação de ilhas, que possivelmente foram causadas pelo ambiente externo, foi o principal motivo para a construção da caixa para isolar o equipamento do ambiente externo. Porém, mais testes ainda devem ser realizados a fim de comprovar a eficácia da caixa no isolamento do ambiente operacional. Em (c) e (d), é possível notar que os filmes com temperatura de substrato de 320°C possuíram a melhor uniformidade. Para os 3 ciclos de deposição, nas imagens mais ampliadas, pode-se visualizar a formação de agulhas pelo processo de coalescência, além de ser possível notar a formação de camadas referente aos ciclos de deposição.

A figura 8 mostra a análise fotoluminescente do ZnO, mais especificamente o gráfico de emissão dos filmes de ZnO com 3 ciclos de deposição, sob uma excitação fixada em 350 nm. A amostra com a maior resposta luminescente foi a amostra com temperatura de substrato de 320°C, com tratamento térmico. Além disso, observou-se a formação de dois picos de emissão: um mais intenso centrado em 630 nm, e o segundo menos intenso, centrado em 425nm, ambas dentro do espectro visível. As análises dos filmes de ZnO continuam sendo feitas, a fim de otimizar sua resposta luminescente e controlar de maneira mais eficaz, com base nos parâmetros de síntese.

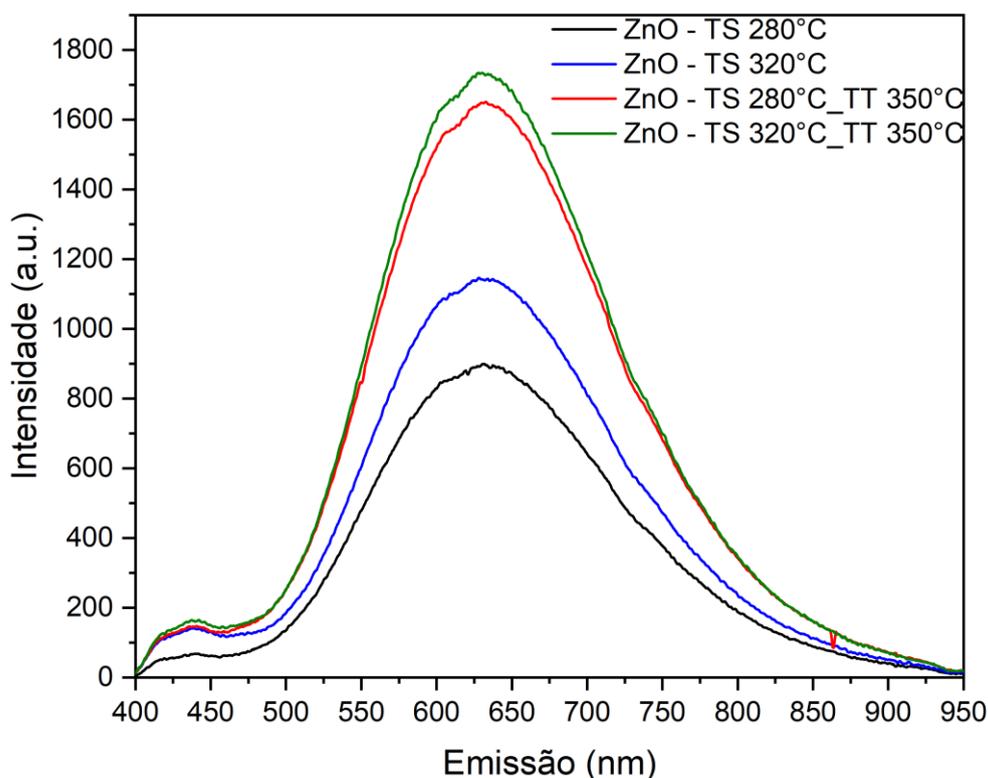


Figura 8 – Fotoluminescência, no modo emissão, dos filmes finos de ZnO com 3 ciclos de deposição sob excitação de 350 nm.

Vale ressaltar que os resultados obtidos, principalmente para ZnO, devido a maiores análises, é comparável com os resultados apontados na literatura, visto que em trabalhos anteriores na literatura, resultados de superfície do filme menos uniformes são visualizados [13-16], além da alta versatilidade na uniformidade que pode ser configurada com os parâmetros de temperatura, um fator de extrema importância, visto que o equipamento construído consiste em um equipamento de baixo custo que permite a produção de filmes finos em até 30 s, o que representa, também, uma enorme economia de tempo e de energia.

Os resultados obtidos para os filmes de ZnO foram apresentados, na modalidade de apresentação oral, no XXVII Encontro Sergipano de Física (ENSEF), realizado em São Cristóvão – SE e, também, na modalidade pôster, no XXI B-MRS Meeting (Encontro da Sociedade Brasileira de Materiais), realizado em Maceió - AL. Além disso, foi enviado resumo para a XXXVII Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (EFNNE) e aceito para apresentação na modalidade pôster.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

5. Conclusões

O presente trabalho, até o momento, cumpriu um dos objetivos principais, que foi otimizar e sintetizar filmes finos de Al_2O_3 e filmes finos fotoluminescentes de ZnO , o que aponta, também, que os outros objetivos foram alcançados, visto que, para alcançar os resultados que foram obtidos, é necessário que se tenha o conhecimento dos parâmetros de síntese, a ação de cada um e a melhor configuração para cada parâmetro, identificando também sua ação em cada resultado, morfológico ou óptico, obtido. Cada ciclo de deposição dura aproximadamente 30 segundos, portanto, o equipamento seguiu com a premissa de ser de baixo custo, tanto de instalação, quanto de manutenção e de síntese, estando, assim, imerso também na química verde.

6. Perspectivas de futuros trabalhos

A etapa de testes com os filmes finos de ZnO e outros materiais continuam sendo realizadas, a fim de entender, minuciosamente, a relação entre os parâmetros de síntese, mais especificamente a temperatura de substrato e o tratamento térmico.

Além disso, também busca-se validar a caixa construída como sistema de isolamento do equipamento do ambiente externo. Em paralelo com o teste da caixa, também serão testadas a reprodutibilidade dos filmes produzidos.

Com o ZnO , serão feitas, também, dopagens com metais de transição, buscando uma aplicação em fotocatalisadores. Além disso, planeja-se também realizar medidas de microscopia de força atômica, a fim de conseguir visualização tridimensional da uniformidade dos filmes produzidos, além de verificar a espessura desses filmes sintetizados.

7. Referências bibliográficas

- [1] Smith, D. (1995) Thin Film Deposition: Principles and Practice. McGraw-Hill, Inc., New York.
- [2] JILANI, A.; ABDEL-WAHAB, M. S.; HAMMAD, A. H. Advance Deposition Techniques for Thin Film and Coating. 2017.
- [3] KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. Graphene and anticorrosive properties. In: KAKAEI, K.; ESRAFILI, M. D.; EHSANI, A. (Ed.). Graphene Surfaces. [S. l.]: Elsevier, 2019, (Interface Science and Technology, v. 27). cap. 8, p. 303–337.
- [4] EMSLIE, A. G.; BONNER, F. T.; PECK, L. G. Flow of a viscous liquid on a rotating disk. Journal of applied physics, v. 29, n. 5, p. 859–862, 1958.
- [5] M. Boshta, M.O. Abou-Helal, D. Ghoneim, N.A. Mohsen, R.A. Zaghlool, The photocatalytic activity of sprayed $\text{Zn}1-x\text{Mg}x\text{O}$ thin films, Surface and Coatings Technology 205 (2010) 271–274.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

- [6] X.Y. Kong, Z.L. Wang, Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts, *Nano Letters* 3 (2003) 1625–1631.
- [7] J. Holmes, K. Johnson, B. Zhang, H.E. Katz, J.S. Matthews, Metal organic chemical vapor deposition of ZnO from β -ketoiminates, *Applied Organometallic Chemistry* 26 (2012) 267–272.
- [8] A. Umar, Growth of comb-like ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells applications, *Nanoscale Research Letters* 4 (2009) 1004–1008.
- [9] N.L. Tarwal, P.S. Patil, Superhydrophobic and transparent ZnO thin films synthesized by spray pyrolysis technique, *Applied Surface Science* 256 (2010) 7451–7456.
- [10] K.V. Gurav, V.J. Fulari, U.M. Patil, C.D. Lokhande, O.S. Joo, Room temperature soft chemical route for nanofibrous wurtzite ZnO thin film synthesis, *Applied Surface Science* 256 (2010) 2680–2685.
- [11] A. Ghosh, R. Sharma, A. Ghule, V.S. Taur, R.A. Joshi, D.J. Desale, Y.G. Gudage, K.M. Jadhav, S.-H. Han, Low temperature LPG sensing properties of wet chemically grown zinc oxide nanoparticle thin film, *Sensors and Actuators B* 146 (2010) 69–74.
- [12] de Andrade Gomes, M., Giroldo Valerio, M. E., Queiruga Rey, J. F., & Macedo, Z. S. (2013). Comparative study of structural and optical properties of ZnO nanostructures prepared by three different aqueous solution methods. *Materials Chemistry and Physics*,
- [13] Lehraki, N., Aida, M. S., Abed, S., Attaf, N., Attaf, A., & Poulain, M. (2012). ZnO thin films deposition by spray pyrolysis: Influence of precursor solution properties. *Current Applied Physics*, 12(5), 1283–1287.
- [14] Ardyanian, M., Bagheri-Mohagheghi, M. M., & Sedigh, N. (2012). Determination of the optimal parameters for the fabrication of ZnO thin films prepared by spray pyrolysis method. *Pramana - Journal of Physics*, 78(4), 625–634.
- [15] Sofiani, Z., Derkowska, B., Dalasiński, P., Wojdyła, M., Dabos-Seignon, S., Lamrani, M. A., Dghoughi, L., Bała, W., Addou, M., & Sahraoui, B. (2006). Optical properties of ZnO and ZnO:Ce layers grown by spray pyrolysis. *Optics Communications*, 267(2), 433–439.
- [16] Belkhalifa, H., Ayed, H., Hafdallah, A., Aida, M. S., & Ighil, R. T. (2016). Characterization and studying of ZnO thin films deposited by spray pyrolysis: Effect of annealing temperature. *Optik*, 127(4), 2336–2340.
- [17] Aoun, Y., Benhaoua, B., Benramache, S., & Gasmi, B. (2015). Effect of deposition rate on the structural, optical and electrical properties of Zinc oxide (ZnO) thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Optik*, 126(20), 2481–2484.
- [18] S.S. Shenouda, Mai S.A. Hussien, B. Parditka, A. Csík, V. Takats, Z. Erdélyi, Novel amorphous Al-rich Al₂O₃ ultra-thin films as active photocatalysts for water treatment from some textile

8. Outras atividades

- Apresentação no XXVII Encontro Sergipano de Física (ENSEF):
“INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA NA PRODUÇÃO ULTRA RÁPIDA DE FILMES DE ZNO PELO MÉTODO DE SPRAY PIRÓLISE”
- Apresentação no XXXVI Encontro de Físicos do Norte e Nordeste (EFNNE):
“Alumina thin films deposited via spray pyrolysis method”
- Participação nos minicursos no XXVII Encontro Sergipano de Física (ENSEF):



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE

PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA

“A Prática de Desafios Científicos no Novo Ensino Médio”; “O efeito do campo elétrico cristalino nas propriedades magnéticas dos materiais”; "Teoria Musical para professores de Física";

- Participação como monitor na XII Feira Científica de Sergipe (CIENART).