

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍGOR SILVEIRA

**Funcionalização da superfície de filmes de ZnO nanoestruturados com
nanopartículas de Ag.**

Porto Alegre

2022

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE QUÍMICA

ÍGOR SILVEIRA

Funcionalização da superfície de filmes de ZnO nanoestruturados com nanopartículas de Ag.

Trabalho de Conclusão do Curso apresentado junto à atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de Curso - QUI” do Curso de Química, da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, como requisito parcial para a obtenção de Grau de Bacharel em Química.

Prof.^a Dr.^a Maria do Carmo Martins Alves

Orientadora

Prof. Dr. Jonder Morais

Coorientador

Porto Alegre

2022

CIP - Catalogação na Publicação

Silveira, Igor
Funcionalização da superfície de filmes de ZnO
nanoestruturados com nanopartículas de Ag. / Igor
Silveira. -- 2022.
37 f.
Orientador: Maria do Carmo Martins Alves.

Coorientador: Jonder Morais.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Química, Bacharelado em Química, Porto Alegre,
BR-RS, 2022.

1. ZnO. 2. Filmes. 3. Funcionalização com prata. 4.
Deposição por banho químico. I. Alves, Maria do Carmo
Martins, orient. II. Morais, Jonder, coorient. III.
Título.

Nome completo do(a) autor(a) Ígor Silveira

Funcionalização da superfície de filmes de ZnO nanoestruturados com nanopartículas de Ag.

Este Trabalho de Conclusão de Curso foi julgado adequado para obtenção do Título de bacharel e aprovado em sua forma final pelo Curso Química, obtendo conceito **X**.

Porto Alegre, DIA de MÊS de ANO.

Prof.^a. Dra. Daniele Trajano Raupp
Coordenadora da Comgrad

Banca Examinadora:

Prof.^a, Dra.
Maria do Carmo Martins Alves
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof.^a, Dra.
Maria do Carmo Rangel Santos Varela
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Prof., Dr. Klester dos Santos Souza
Universidade Federal do Rio Grande do Sul

AGRADECIMENTOS

A minha MÃE, Carmen Regina, meu porto seguro, a mulher mais forte que já pisou na Terra. Me apoiou incondicionalmente desde o dia que eu nasci e segue apoiando meus sonhos, posso não falar o tanto que tu és importante para minha vida, mas sem você eu não teria força ou um espelho para lutar por uma vida melhor e digna, sempre respeitando todo mundo. Obrigado minha base, te amo demais mãe.

A minha família que apesar de não ser perfeita amo do meu jeito cada um de vocês minhas sobrinhas: Diana, Isabel e Giovanna. Aos meus irmãos Daniel, Adriano e Amanda, as minhas cunhadas Leila e Cristiane. Cada um de vocês foi importante da sua maneira principalmente para aprendizados da vida.

À professora doutora Maria do Carmo pela paciência durante esses anos de graduação, pela compreensão, pelas conversas, pelas experiências e aprendizados transmitidos durante esses anos de trabalho juntos. Ao professor Jonder por auxiliar e se disponibilizar para as medições das amostras durante toda a pesquisa que se iniciou em 2019, muito obrigado.

A minha irmã que fiz na faculdade Camila, sem ela a graduação seria insustentável, minha eterna dupla de estudos, laboratórios, rolês, madrugadas preparando apresentações, companheira de vida, só nós sabemos o que já vivemos e o quão importante tu és na minha vida. A minha outra irmã de vida Brenda que amo e tenho uma admiração indescritível, já passamos muitos momentos da vida juntos desde o ensino fundamental, incontáveis momentos de felicidade e de superação. Ao meu irmão de vida Bruno, que conheci durante o técnico e sabe a importância que tem na minha vida, cada confissão, cada conflito, cada apoio, cada palavra sempre estavam ali para me ouvir e tentar me ajudar da sua maneira. Amo vocês demais irmãos.

Aos amigos de vida Gabriela, Cássia, Andrey, Félix e Matheus, cada um de vocês foi importante para cada passo que tive que dar, cada encorajamento, piada, incentivo, apoio ou mesmo apenas a companhia me fez muito bem.

Aos amigos queridos que fiz durante a graduação: Angela, Arthur, Mariana, Andrielle e Eduarda cada um de vocês foi super importante durante minha jornada, seja ela bem no início onde eu estava perdido ou durante a jornada onde cada um me proporcionou momentos inesquecíveis. À Eduarda, principalmente nesse ERE, onde foi de fundamental importância para me manter na linha e continuar a graduação.

Aos professores da academia Center Fitness Mario, Rafael e Roni pelo apoio, principalmente durante esses dois últimos semestres, conversas e disposição para me ajudarem.

Às agências de fomento (CNPq, PIBIC, CAPES) e a UFRGS pelo apoio à pesquisa científica.

RESUMO

O presente trabalho descreve a síntese de filmes de óxido de zinco (ZnO) obtidos por deposição via banho químico e funcionalizados com nanopartículas de prata, obtidos através de redução fotoquímica. Os filmes de ZnO foram crescidos sobre substrato de cobre e a síntese do óxido foi realizada em meio aquoso. O processo de funcionalização com nanopartículas de prata foi testado com diferentes tempos de imersão dos filmes de ZnO em uma solução com íons prata. Em um dos métodos os filmes ficaram em contato com a solução durante 1 min e logo após a remoção da solução eram irradiados com uma lâmpada germicida. No segundo método o tempo de contato do fio era menor (3 s) e o processo de imersão era repetido mais quatro vezes e posteriormente irradiado para induzir a reação de fotorredução. Os filmes foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), e caracterizados por espectroscopia no UV-Visível (UV-Vis) e espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS). A formação dos filmes de ZnO foi observada em todas as amostras. Os resultados de UV-vis permitiram determinar o valor do *band gap* para todos os filmes e estão entre 3,09 e $3,14 \pm 0,02$ eV. A análise de XPS permitiu estudar a composição química da superfície dos filmes de ZnO assim como determinar o ambiente químico dos átomos de prata presentes na superfície dos filmes. A funcionalização da superfície dos filmes de ZnO com nanopartículas foi eficaz para os filmes que ficaram com maior tempo de contato com a solução de íons prata. Os filmes que tiveram menos tempo de contato com essa solução tiveram uma concentração de prata menor que 1% atômico.

Palavras-chave: ZnO, Filmes, Funcionalização com prata, Deposição por banho químico

ABSTRACT

The present work describes the synthesis of zinc oxide (ZnO) films obtained by chemical bath deposition and functionalized with silver nanoparticles, obtained through photochemical reduction. The ZnO films were grown on copper substrate and the oxide synthesis was carried out in an aqueous medium. The functionalization process with silver nanoparticles was tested for different immersion times of ZnO films in a solution with silver ions. In one of the methods, the films were left in contact with the solution for 1 min and, immediately after removing the solution, they were irradiated with a germicidal lamp. In the second method, the contact time was shorter (3s) and the immersion process was repeated four more times and subsequently irradiated to induce the photoreduction reaction. The films were analyzed by scanning electrons microscopy (SEM) and characterized by UV-Visible spectroscopy (UV-Vis) and X-ray excited photoelectron spectroscopy (XPS). The formation of ZnO films was observed in all samples. The UV-Vis results allowed the determination of the band gap value for all the films and they are between 3.09 and 3.14 ± 0.02 eV. The XPS analysis allowed us to study the chemical composition of the surface of the ZnO films as well as to determine the chemical environment of the silver atoms present on the surface of the films. The surface functionalization of the ZnO films with nanoparticle was effective for the films that had a longer contact time with the silver ion solution. The films that had less contact time with this solution had a silver concentration lower than 1 atomic%.

Keywords: ZnO, Films, Silver Functionalization, CBD

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1:** Representação esquemática da Estrutura Cristalina wurtzita 15
- Figura 2:** Imagem por MEV dos filmes com AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L, nas imagens à esquerda temos 1000x de ampliação e as imagens à direita temos 10000x de ampliação : (a -b) HMT 35 mmol/L e 5 horas de reação (c-d) HMT 35 mmol/L e 6 horas de reação, (e-f) HMT 50 mmol/L e 5 horas de reação, (g-h) HMT 50 mmol/L e 6 horas de reação23
- Figura 3:** Gráfico da refletância difusa das amostras: 2 (35 mmol/L de HMT e método de deposição α); 5 (50 mmol/L e método de deposição α); e 4 (50 mmol/L de HMT). Onde todas as amostras foram preparadas com 5 horas de reação e mantida constantes as concentrações de AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L.25
- Figura 4:** Gráfico da refletância difusa das amostras: 10 (50 mmol/L de HMT); 11 (50 mmol/L de HMT e método de deposição α); e 9 (35 mmol/L de HMT e método de deposição β). Onde todas as amostras foram preparadas com 6 horas de reação e mantida constantes as concentrações de AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L.25
- Figura 5:** Gráfico utilizado para a determinação da energia do *band gap* do ZnO... .27
- Figura 6:** Espectro de varredura ampla da amostra 2 (HMT; 35 mmol/L, 5 horas de reação e método de deposição α).29
- Figura 7:** Espectro do nível 3d da Ag da amostra 2. (HMT 35 mmol/L, 5 horas de reação e deposição de Ag α)30
- Figura 8:** Espectros de XPS de alta resolução do nível 3d da Ag da amostra 11 (HMT 50 mmol/L, 6 horas de reação e deposição de Ag α).31
- Figura 9:** Espectros de XPS de alta resolução do nível 3d da Ag da amostra 12 (HMT 50 mmol/L, 6 horas de reação e deposição de Ag β).32

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AcZn - Acetato de Zinco dihidratado

AgNO₃ - Nitrato de Prata

CBD – (*do inglês Chemical Bath Deposition*) - Banho por Deposição Química

CMM - Centro de Microscopia e Microanálise

DAP – Diaminopropano

DRX – Difração de Raios X

FF – Filmes Finos

HMT- Hexametenotetramina

LEe - Laboratório de Espectroscopia de Elétrons

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

UFRGS – Universidade Federal do Rio Grande do Sul

UV-VIS - Ultravioleta visível

XPS - Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X

ZnO – Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	Revisão Bibliográfica	14
2.1	Filmes	14
2.2	Óxido de Zinco (ZnO)	14
2.3	Funcionalização de superfícies	16
2.4	Síntese por Deposição por Banho Químico (CBD).....	17
3	OBJETIVOS	18
3.1	Objetivo Geral.....	18
3.2	Objetivos Específicos	18
4	MATERIAIS E MÉTODOS	19
4.1	Materiais	19
4.2	Métodos.....	19
4.2.1	Síntese dos Filmes de ZnO	19
4.2.2	Deposição de Prata	20
4.2.3	Caracterização dos filmes	21
4.2.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	21
4.2.3.2	Espectroscopia UV-vis.....	21
4.2.3.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)	21
5	RESULTADOS	22
5.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	22
5.2	Espectroscopia UV-vis.....	24
5.3	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)	28
6	CONCLUSÃO	33
	REFERÊNCIAS	34

1 INTRODUÇÃO

Os sólidos cristalinos seriam substâncias quimicamente desinteressantes se não apresentassem defeitos em sua estrutura de rede (KRÖGER; NACHTRIEB, 1964). Ao reduzirmos o tamanho do sólido para nanoescala modificamos suas propriedades químicas, mecânicas, elétricas, estruturais, morfológicas e ópticas. Isso ocorre porque esses materiais apresentam grande razão superfície/volume, fazendo com que ocorram modificações nas suas características quando comparado ao material massivo, ou seja, escala macroscópica (SIRELKHATIM et al., 2015).

Para um sólido apresentar características nanocristalinas, este precisa apresentar tamanho de 1 a 100 nanômetros, de maneira que 50% ou mais do sólido consistem em interfaces incoerentes entre cristais de diferentes orientações cristalográficas. Esses materiais possuem propriedades que diferem dos cristalinos e vítreos de mesma composição, permitindo a formação de ligas com componentes convencionalmente insolúveis, podendo ser empregados em diferentes aplicações como dispositivos magnéticos e ópticos. (GLEITER, 1991)

A síntese de filmes de ZnO vem chamando atenção nos últimos anos devido a sua vasta aplicabilidade em catalisadores, dispositivos fotovoltaicos, sensores, diodos emissores, materiais piezoelétricos, eletrodos, células solares, entre outras aplicações (CONSONNI; LORD, 2021; GALEGO *et al.*, 2021; GIRALDO *et al.*, 2019; KWON; PORTE; MYOUNG, 2018; MOURA *et al.*, 2021; NUNES *et al.*, 2021; PRABHU *et al.*, 2022). Esse material vem sendo bastante empregado devido ao baixo custo, estabilidade química e não-toxicidade frente a outros semicondutores como silício, germânio e óxido de titânio.

Dentre os métodos utilizados para a confecção desses filmes podemos frisar processos físicos como pulverização catódica por plasma de radiofrequência (do inglês *RF sputtering*), deposição por laser pulsado, vapor-líquido-sólido e processos químicos como combustão, deposição por banho químico (CBD), deposição eletroquímica, entre outros (COSSUET *et al.*, 2018; GALDÁMEZ-MARTINEZ *et al.*, 2020; LIU *et al.*, 2021; NASSER; SONG; ELHOUICHET, 2021; RODRIGUES; ALVES; MORAIS, 2014; RODRIGUES; BATISTA, 2019; SULCIUTE *et al.*, 2021). Dentre

esses, o método CBD se destaca, uma vez que possui uma boa reprodutibilidade, acessível e de baixo custo.

A funcionalização da superfície do ZnO aumenta consideravelmente sua condutividade elétrica quando algum metal é adicionado como dopante na estrutura cristalina (tipo n) ou como aditivo na superfície do filme (tipo p) (WANG, 2004). Na literatura já foi relatada a dopagem dos filmes com alumínio onde houve a melhora em aproximadamente 17% da eficiência em uma célula solar (TSENG *et al.*, 2016). Ademais, Lupan *et al.* relataram que sensores para Hidrogênio baseados em ZnO dopado com paládio melhoram em até quatro vezes a sua sensibilidade ao gás. (LUPAN *et al.*, 2018); Kwon, Porte e Myoung fabricaram LEDs (do inglês Light Emitting Diodes) funcionais a partir de filmes finos de ZnO com prata dopada, alcançando resultados satisfatórios (KWON; PORTE; MYOUNG, 2018). O processo de dopagem permitiu melhorar as propriedades dos materiais, pois o metal age como um facilitador do transporte de carga e causou a diminuição do *band gap* do ZnO.

Os processos de funcionalização utilizados geralmente demandam métodos de preparação por evaporação do metal utilizando técnicas de deposição que empregam reagentes bastante tóxicos e caros. Tendo em vista as várias possibilidades de funcionalização de filmes de ZnO, é interessante desenvolver uma síntese simples, sustentável e de baixo custo (KUMAR; SAHARE; KUMAR, 2018; NASSER; SONG; ELHOUICHET, 2021). Com essa motivação, este trabalho teve como objetivo sintetizar filmes de ZnO em meio aquoso e funcionalizar sua superfície dos mesmos com nanopartículas de prata utilizando o processo de fotorredução de íons utilizando uma lâmpada UV. Os filmes de ZnO foram preparados com diferentes tempos de reação e foram testadas as condições de preparação das nanopartículas utilizando diferentes tempos de imersão dos filmes na solução com íons prata.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Filmes finos

A denominação filme fino (FF) é frequentemente empregada para camadas de deposição em superfícies bidimensionais e que possuem a faixa de espessura abaixo de 1 micrometro (10^{-6} m). Esses FF resultantes podem ser monocristais, policristais ou materiais amorfos obtidos puros ou dopados. Esses materiais oferecem um enorme potencial devido às seguintes características: conservação de materiais escassos pela diminuição do uso de matéria-prima; redução de resíduos e consumo de energia; funcionalização de produtos já existentes; criação de novos produtos com características diferentes dos mesmos na macroescala (OLUWATOSIN ABEGUNDE *et al.*, 2019).

Filmes finos de metais como ouro, prata e cobre possuem boa condutividade elétrica e bom desempenho óptico. Essas características são almejadas em FF, uma vez que é importante para certas aplicações como no caso de sensores e eletrodos. O filme de ouro é uma alternativa mais cara, enquanto o filme de cobre possui o problema da fácil oxidação com a atmosfera, que acarreta a deterioração da condutividade elétrica e transmitância de luz na faixa de luz visível. Por possuir essas características de maior estabilidade os FF de prata são os que mais têm sido mais estudados nos últimos anos. O crescimento desses filmes metálicos em um substrato segue a sequência de etapas: nucleação, coalescência e por fim aumento da espessura do filme (LIU *et al.*, 2021).

Filmes finos de ZnO foram relatados intensivamente nas últimas décadas, seja na forma auto-suportada (WANG *et al.*, 2017) ou preparados sobre substratos metálicos de paládio, prata, ouro ou cobre (THANG; TOSONI; PACCHIONI, 2018; TUMINO *et al.*, 2016; WEIRUM *et al.*, 2010).

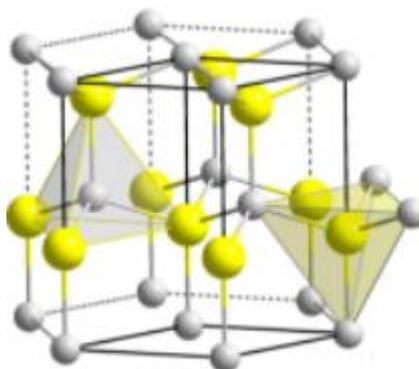
2.2 Óxido de Zinco (ZnO)

O ZnO é um semicondutor direto de banda larga (3,37 eV), o que possibilita aplicações optoeletrônicas nas regiões do ultravioleta (UV), UV-A (315-400 nm) e UV-B (280-315 nm). É possível estudar a resposta antibacteriana desses filmes e como

filtros para a luz UV em cosméticos. O ZnO pode ser utilizado como um material piezoelétrico, significando que esses materiais apresentam capacidade de geração de energia elétrica por resposta a uma pressão mecânica, podendo então ser utilizado como sensor e transdutor. A condutividade dos FF é muito sensível à exposição da superfície a vários gases, fazendo assim com que sejam ótimos sensores para detecção do frescor de alimentos e bebidas, por exemplo. Além disso, apresentam grandes coeficientes ópticos não lineares, sendo que essa propriedade é dependente principalmente da cristalinidade da amostra (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MAYRINCK *et al.*, 2014; WANG, 2004).

O óxido de zinco apresenta a representação esquemática da estrutura cristalina do tipo wurtzita (Figura 1), que é a mais estável termodinamicamente em temperatura ambiente. A estrutura hexagonal da wurtzita possui átomos de zinco e de oxigênio em sítios tetraédrico, onde os átomos de zinco estão coordenados a átomos de oxigênio e vice-versa. Nessa estrutura podem ser observados os planos alternados de zinco e de oxigênio empilhados ao longo do eixo c (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MAYRINCK *et al.*, 2014; ÖZGÜR *et al.*, 2005; WANG, 2004).

Figura 1: Representação esquemática da Estrutura Cristalina da wurtzita



Fonte: Adaptado de ÖZGÜR *et al.*, 2005.

O método de escolha para a síntese dos FF de ZnO depende da aplicação desejada, assim como do tamanho das estruturas pretendidas (se na escala micro ou nanométrica). Assim, os parâmetros físicos e químicos como: solvente, precursor, pH e temperatura são parâmetros importantes em uma síntese. Os FF de ZnO podem apresentar diferentes morfologias em escala nanométrica como colunas, flores,

agulhas, entre outras. Os principais métodos de sínteses físicas e químicas são deposição por laser pulsado e CBD (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2009; MAYRINCK *et al.*, 2014; NASSER; SONG; ELHOUCHE, 2021; ÖZGÜR *et al.*, 2005; RODRIGUES; ALVES; MORAIS, 2014; WANG, 2004).

2.3 Funcionalização de superfícies

Segundo Yamazoe, a adição de um metal a um óxido semiconductor influencia a capacidade de detecção de H₂S em um sensor do tipo SnO₂-ZnO (YAMAZOE, 1991). O metal influencia as propriedades de adsorção ou dessorção superficial de moléculas, aumentando assim a resposta em sensores para compostos orgânicos voláteis (POSTICA *et al.*, 2019). Nanopartículas de prata foram utilizadas com sucesso em nanofios e nanoclusters de SnO₂ com deficiência de oxigênio na rede cristalina para a detecção de etanol (HWANG *et al.*, 2011; JOSHI; KRUIS; DMITRIEVA, 2006).

Segundo Otalora, Botero e Ordoñez a condutividade elétrica do ZnO pode ser modificada pela presença de defeitos, que agem como transportadores de carga intrínsecos, tais como vacâncias de oxigênio e zinco. A condutividade também pode ser modificada pela substituição do metal ou por dopagem extrínseca, que ocorre quando um elemento externo substitui o Zn ou o O (OTALORA; BOTERO; ORDOÑEZ, 2021).

Existem relatos na literatura sobre dopagem extrínseca em ZnO com vários elementos, incluindo Magnésio, Alumínio, Gálio e Índio. Segundo Edinger *et al.* o melhor desempenho fotovoltaico foi obtido com o ZnO dopado com gálio assim como a funcionalização mais rápida produzida, melhorando o empacotamento dos filmes acarretando numa melhor resposta para absorção para a luz (EDINGER *et al.*, 2019; KIM *et al.*, 2019).

Outra questão importante levantada por Kwon, Porte e Myoung está relacionada com a propriedade de o ZnO se tratar de um semiconductor intrínseco do tipo n, devido a facilidade de formação de defeitos de rede do tipo doador. O desenvolvimento da condutividade do tipo p permanece um desafio para a pesquisa com o ZnO e é crucial para desenvolvimentos de LEDs (KWON; PORTE; MYOUNG,

2018). Os processos de síntese onde se obtém ZnO com dopagem do tipo p, são geralmente os realizados em solução em temperaturas moderadas e são processos de baixo custo (HSU *et al.*, 2008; VABBINA *et al.*, 2017).

Além disso, foi relatado que a introdução de impurezas em filmes, como no caso de filmes finos de prata dopados com impurezas de zinco, permite preparar filmes finos de alta qualidade, com baixa rugosidade. Essas características são benéficas para produção em larga escala e uso em células solares (LIU *et al.*, 2021). Gu *et al.* por exemplo elaboraram FFs de prata dopado com alumínio (Ag-Al) de 6 nm de espessura de limite através do processo *co-sputtering* (GU *et al.*, 2014).

2.4 Síntese por Deposição por Banho Químico (CBD)

Neste tipo de síntese de ZnO, geralmente são empregados sais de zinco e aminas, formando um banho químico. Rodrigues, Alves e Morais relataram a síntese de FF de ZnO com morfologia controlada e a espessura era dependente da concentração de Diaminopropano (DAP) na reação (RODRIGUES; ALVES; MORAIS, 2014). Nesse caso a diamina atuou como agente de montagem e crescimento de estruturas para regular a densidade de nucleação, morfologia e direção cristalográfica dos FF de ZnO.

Já Lausecker *et al.* relataram sobre o efeito do pH na incorporação de íons de cobre como dopantes em nanofios de ZnO crescidos sobre substrato de ouro (LAUSECKER *et al.*, 2021). As sínteses foram realizadas com a adição de amônia para controle do pH da solução. Diagramas de especiação revelaram que os íons cobre e zinco têm comportamento similar e ficam em solução na forma iônica como Cu^{+2} e Zn^{+2} na faixa de pH entre 6,9 – 7,2, ou como íons complexos ($[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$) ou ($[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$) na faixa de pH entre 10,1 e 10,9. A caracterização estrutural desses filmes demonstrou a incorporação do cobre no plano c do ZnO e que a quantidade de cobre incorporada é dependente do pH.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

Avaliar e propor uma estratégia de produção e de fixação de nanopartículas de Ag^0 em filmes nanoestruturados de ZnO crescidos sobre substrato de cobre.

3.2 Objetivos Específicos

- Verificar a influência do método de preparação na produção das nanopartículas;
- Avaliar eventual modificação nas propriedades ópticas do ZnO após a funcionalização;
- Determinar as componentes químicas dos átomos na superfície dos filmes após a funcionalização;
- Propor um protocolo de preparação dos filmes de ZnO-Ag^0 em função dos resultados obtidos.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Os reagentes utilizados neste trabalho estão descritos abaixo e foram usados na forma que foram recebidos.

- Acetato de Zinco (AcZn, Vetec $\geq 99\%$);
- Hexametilenotetramina (HMT, Vetec $\geq 98\%$);
- Diaminopropano (DAP, Sigma Aldrich $\geq 99\%$);
- Água Deionizada;
- Etanol (F Maia, p.a.);
- Propan-2-ol (Moderna, p.a.);
- Fio de Cobre (diâmetro - 4 mm);
- Nitrato de Prata (AgNO_3 , Plat-Lab, p.a.).

4.2 Métodos

4.2.1 Síntese dos Filmes de ZnO

Os filmes foram crescidos sobre substrato de cobre, desta forma inicialmente o substrato foi limpo com algodão primeiramente embebido com água deionizada e após outro algodão embebido de etanol. Para a preparação da solução foram utilizadas as concentrações de 20 mmol/L de AcZn, 100 mmol/L de DAP fixadas e variou-se a concentração de HMT de 35 a 50 mmol/L. Após o preparo dessa solução foi então introduzido aproximadamente 60 mL de solução em um frasco Schott e o substrato submergido no interior da solução. A temperatura foi mantida constante em 110 °C e o tempo de reação foi variado de 5 a 6 h. Em seguida o substrato foi retirado do frasco e limpo com primeiramente com água deionizada e em um segundo momento com propan-2-ol, identificados e guardados para as próximas etapas.

4.2.2 Deposição de Prata

Para a deposição de prata na superfície do substrato de ZnO foi preparada uma solução de AgNO_3 de 10 mmol/L. Foram testados dois procedimentos de impregnação da prata nos filmes. No primeiro deles o substrato foi colocado em contato com a solução de prata durante um minuto (chamado de método α). O segundo procedimento consistia em mergulhar cinco vezes, durante três segundos em cada imersão, com a solução de prata (chamado método β).

Após o tempo de imersão na solução de íons Ag^+ os filmes foram removidos e deixados em um béquer para secar e então expostos a radiação UV para promover a redução da prata sob o filme. Foi utilizado o BoitTon Instrumentos (Modelo Boit-GAB 02) com a lâmpada de 254 nm (UV-C, germicida, Boit-LUB 01) nessa etapa. Esses filmes foram colocados em cubetas de quartzo e expostos durante 10 minutos. Os parâmetros trabalhados foram compilados na Tabela 1, para melhor visualização das amostras preparadas.

Tabela 1: Dados das amostras analisadas no trabalho (todas amostras foram produzidas com AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L):

Amostra	HMT (mmol/L)	Tempo (h)	Deposição de Ag
1	35	5	-
2	35	5	α
3	35	5	β
4	50	5	-
5	50	5	α
6	50	5	β
7	35	6	-
8	35	6	α
9	35	6	β
10	50	6	-
11	50	6	α
12	50	6	β

4.2.3 Caracterização dos filmes

4.2.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A morfologias dos filmes de ZnO foi analisada por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os filmes foram colados sobre uma fita de carbono no porta amostras com posterior deposição de ouro sobre os filmes. O microscópio Jeol 6060 utilizado pertence ao Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS.

4.2.3.2 Espectroscopia UV-vis

Os espectros de UV-Vis foram obtidos utilizando um equipamento Shimadzu em uma faixa de comprimentos de onda de 800-200 nm. O espectrômetro UV-2600 utilizado pertence ao Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) do Instituto de Física da UFRGS. O método para realizar as medições foi a refletância difusa, específica para sólidos.

4.2.3.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)

Para caracterizar a composição química na superfície dos filmes de ZnO foi utilizada a Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS). Foi utilizado um sistema de ultra alto vácuo Specs equipado com um analisador de elétrons hemisférico PHOIBOS 150 e uma fonte de raios x com anodo de Al-K α (1486.6 eV, 150W). A pressão de base da câmara de análise foi de 4×10^{-10} mbar. Os espectros foram analisados usando o software CasaXPS e o espectro do nível 1s do C foi corrigido considerando a componente química de carbono adventício C 1s (C-C, C-H) ajustado para energia de ligação de 284,5 eV. Os ajustes foram realizados utilizando uma função Gaussiana-Lorentziana de 20%, bem como background do tipo Shirley (SHIRLEY, 1972) Este equipamento pertence ao Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe⁻) do Instituto de Física da UFRGS. Foram obtidos os espectros de varredura ampla e os espectros de alta resolução do pico de fotoemissão do nível 3d da Ag.

5 RESULTADOS

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

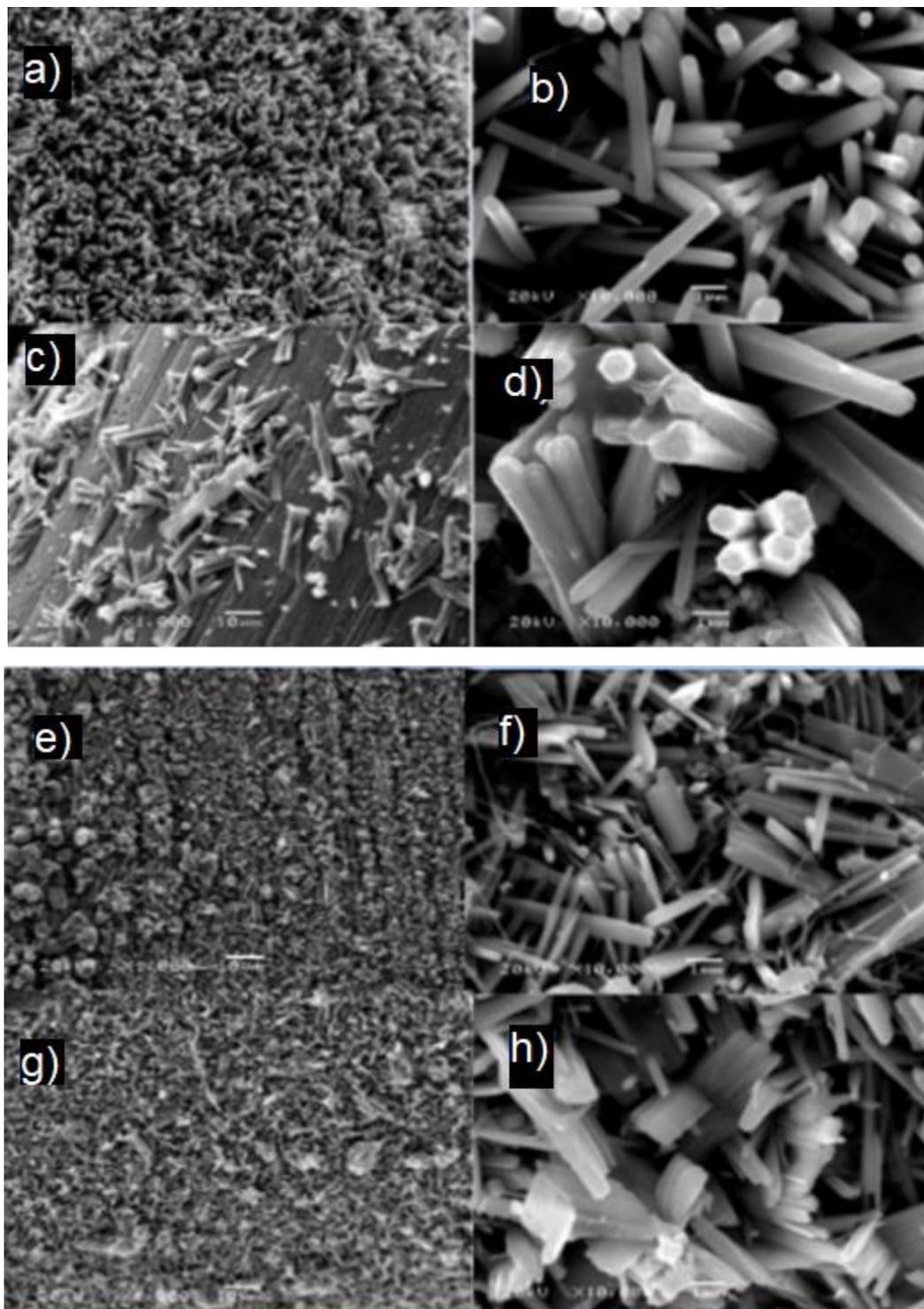
As análises de microscopia de varredura fornecem aspectos morfológicos dos filmes. Somente os filmes de ZnO sem funcionalização foram analisados.

Os filmes sintetizados com 35 mmol/L de HMT e com 5 horas de reação (Figura 2a-b) mostram colunas bem definidas que são características dos filmes de ZnO (RODRIGUES; ALVES; MORAIS, 2014). No caso dos filmes preparados com 35 mmol/L de HMT e com 6 horas de reação (Figura 2c-d) observa-se que as colunas de ZnO têm a tendência de aglomerar e se orientam mais paralelas em relação ao substrato.

Os filmes preparados com maior concentração de HMT, 50 mmol/L e com 5 horas de reação (Figura 2e-f) são mais desordenados, as colunas de ZnO têm tendência de se juntar e coalescem. Essas colunas aglomeradas se orientam em várias direções.

Os filmes sintetizados com 50 mmol/L de HMT e com 6 horas de reação (Figura 2g-h), apresentam maior coalescência das colunas do que no tempo de 5 h e as estruturas são formadas por colunas mais largas do que no tempo de 5 h e a mesma concentração de HMT.

Figura 2: Imagem por MEV dos filmes com AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L, nas imagens à esquerda temos 1000x de ampliação e as imagens à direita temos 10000x de ampliação : (a -b) HMT 35 mmol/L e 5 horas de reação (c-d) HMT 35 mmol/L e 6 horas de reação, (e-f) HMT 50 mmol/L e 5 horas de reação, (g-h) HMT 50 mmol/L e 6 horas de reação .



5.2 Espectroscopia UV-vis

Os espectros de UV-vis dos filmes foram medidos nos filmes com e sem prata e com concentrações e tempos de reação variados. Na Figura 3 temos um gráfico comparativo da refletância difusa, onde são apresentadas as amostras 2, 5 e 4. Os espectros estão apresentados na faixa de 550 a 330 nm e têm um decréscimo abrupto dos valores de refletância entre 400 nm e 375 nm, significando o band gap referente ao ZnO dos filmes.

Podemos observar que comparativamente a amostra 2 apresenta maior decréscimo na refletância logo abaixo de 400 nm o que corresponde à absorção de radiação associada à transição eletrônica de elétrons da banda de valência para a banda de condução do ZnO. Essa maior absorção na região do *band gap* está associada a uma maior espessura do filme de ZnO. As diferenças observadas nos valores de refletância podem estar associadas às diferenças na estrutura/morfologia dos filmes.

Na Figura 4 são comparados os espectros das amostras 10, 11 e 9. As amostras 10 e 11 foram preparadas com a mesma concentração de HMT e apresentam uma mesma queda no valor de refletância em 375 nm sugerindo espessuras similares de ZnO. A amostra 9 possuiu os menores valores de refletância entre as 3, o que deve estar associado a uma menor espessura do filme de ZnO frente às demais. Esses resultados estão em concordância com Li *et al.* onde uma forte absorção do ZnO acontece em aproximadamente 376 nm, apresentada em todos os filmes (LIU *et al.*, 2021).

Figura 3: Gráfico da refletância difusa das amostras: 2 (35 mmol/L de HMT e método de deposição α); 5 (50 mmol/L e método de deposição α); e 4 (50 mmol/L de HMT). Onde todas as amostras foram preparadas com 5 horas de reação e mantida constantes as concentrações de AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L.

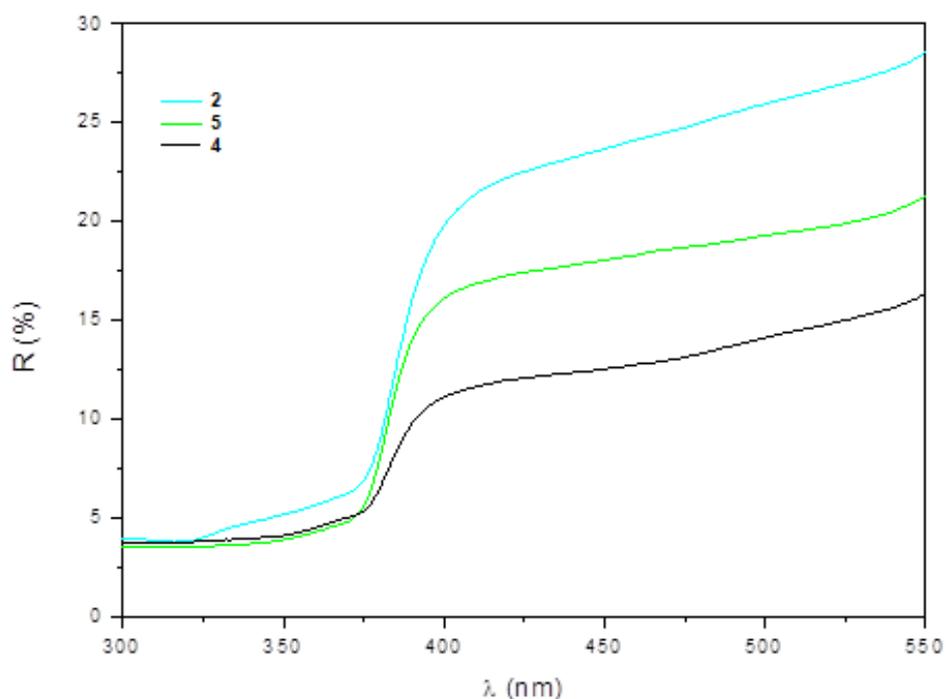
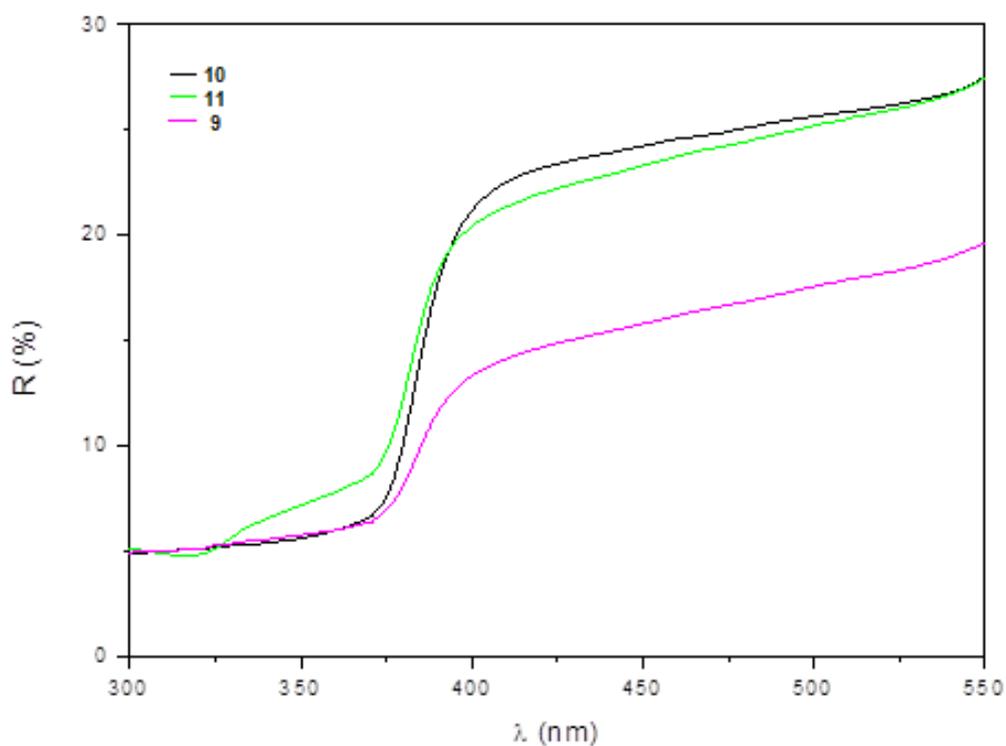


Figura 4: Gráfico da refletância difusa das amostras: 10 (50 mmol/L de HMT); 11 (50 mmol/L de HMT e método de deposição α); e 9 (35 mmol/L de HMT e método de deposição β). Onde todas as amostras foram preparadas com 6 horas de reação e mantida constantes as concentrações de AcZn 20 mmol/L e DAP 100 mmol/L.



Em 1966 Tauc *et al* desenvolveram um método para estimativa da energia do *band gap* de semicondutores amorfos através de seus espectros de absorção (TAUC; GRIGOROVICI; VANCU, 1966). A energia do *band gap* é geralmente determinada a partir do espectro de refletância difusa. De acordo com a teoria o espectro de refletância (R_{∞}) pode ser transformado no espectro de absorção aplicando a função de Kubelka-Munk $F(R_{\infty})$ (DAVIS; MOTT, 1970).

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: R_{∞} é a refletância de uma espécie infinitamente espessa.

O método de Tauc se baseia na suposição de que o coeficiente de absorção (a) pode ser expresso por:

$$(\alpha h\nu)^{1/\gamma} = B(h\nu - E_g) \quad (\text{Equação 2})$$

Onde: α é o coeficiente de absorção;

h é a constante de Planck;

ν é a frequência dos fótons;

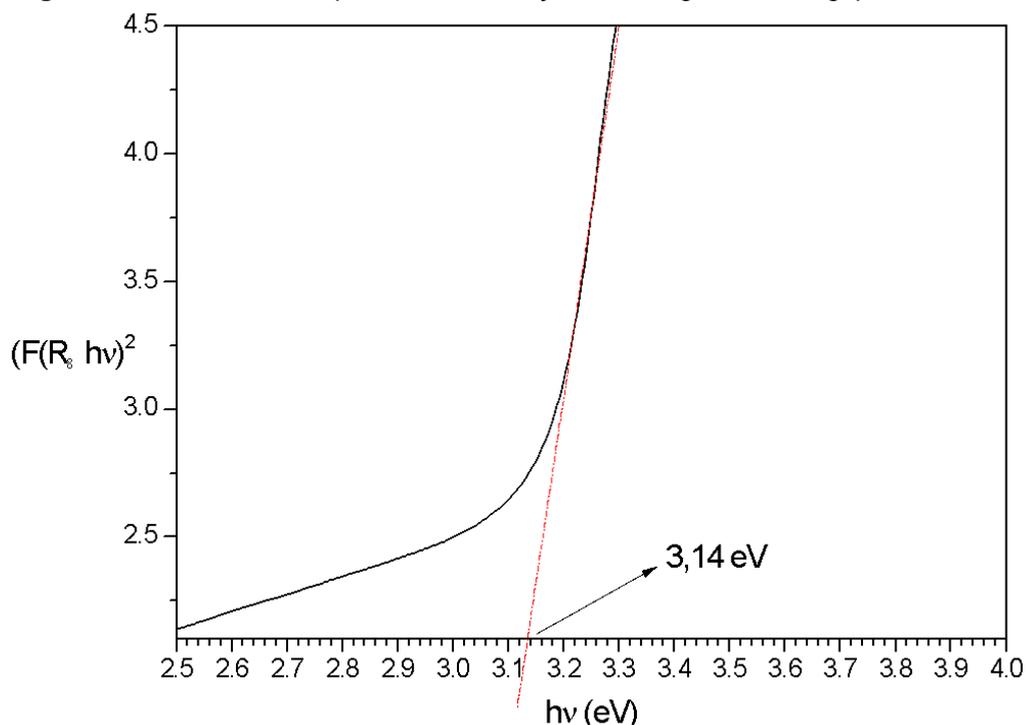
E_g é o *band gap*

γ é o fator que depende da transição eletrônica, $\gamma = 1/2$ para transição direta.

B é uma constante

Então é plotado um gráfico (Figura 5) apresenta uma região de aumento linear com o aumento de energia, característica de semicondutores. É feito uma estimativa no ponto de intersecção da região linear com o eixo x, fornecendo assim o valor do *band gap* do material.

Figura 5: Gráfico utilizado para a determinação da energia do *band gap* do ZnO.



Os filmes preparados com mais alta concentração de HMT têm *band gap* mais alto que os demais o que pode estar associado a uma estrutura do ZnO com menos defeitos frente às amostras preparadas com concentração menor de HMT. Podemos também concluir que a adição de prata não altera os valores do *band gap* independentemente do método de preparo, α ou β . A prata deve estar depositada na superfície do filme das colunas de ZnO e entre as colunas de ZnO.

Tabela 2: Estimativa da Energia Banda Gap das amostras. A incerteza na determinação do valor do gap é de $\pm 0,02$ eV.

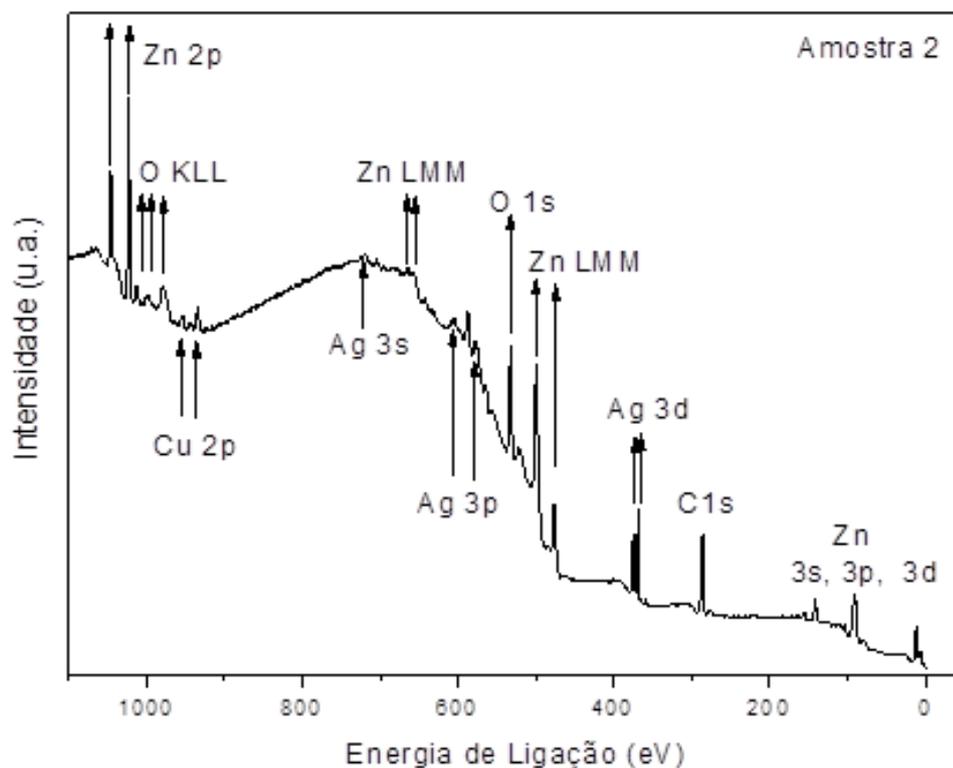
Amostra	HMT (mmol/L)	Tempo (horas)	Deposição de Ag	Energia do <i>band gap</i> (eV)
1, 2, 3	35	5	- / α / β	3,10 / 3,12 / 3,09
4, 5, 6	50	5	- / α / β	3,14 / 3,09 / 3,12
7, 8, 9	35	6	- / α / β	3,13 / 3,11 / 3,09
10, 11, 12	50	6	- / α / β	3,14 / 3,14 / 3,14

Analisando o valor teórico para *band gap* do ZnO wurtzita que é de 3,44 eV (MANG; REIMANN; RÜBENACKE, 1995), a diferença observada no valor *do band gap* deve estar associada a diferenças estruturais, com mais defeitos como vacâncias nas amostras preparadas neste trabalho em relação à literatura.

5.3 Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raio X (XPS)

As espécies químicas presentes na superfície dos filmes de ZnO foram determinadas pela análise do espectro de varredura ampla como mostrado para a amostra 2 (Figura 6) conforme as energias identificadas na base de dados de XPS (MOULDER, 1995). Nesse espectro foram identificados os picos de fotoemissão dos níveis 2p, 3s, 3p e 3d do Zn, 3s, 3p e 3d da Ag e dos níveis 1s do C e do O. Também foram identificados os picos associados às transições Auger. A presença do pico 2p do Cu indica sinal proveniente do substrato. Confrontando o espectro amplo de varredura obtido com a literatura, podemos constatar que na superfície do substrato de cobre o filme foi produzido com todos os elementos que foram previstos e com a adição da prata sobre o filme (LIU *et al.*, 2021; POSTICA *et al.*, 2019).

Figura 6: Espectro de varredura ampla da amostra 2 (HMT; 35 mmol/L, 5 horas de reação e método de deposição α).



Os espectros de alta resolução do nível 3d da prata foram medidos e as componentes químicas da prata foram determinadas através de ajuste dos espectros obtidos.

As Figuras 7 e 8 mostram os espectros do nível 3d da Ag da amostra 2 (HMT 35 mmol/L, 5 horas de reação e deposição de Ag α) e da amostra 11 (HMT 50 mmol/L, 6 horas de reação e deposição de Ag α) que mostram os ajustes típicos obtidos para a prata. O ajuste do pico da prata mostra a presença de duas componentes químicas na superfície dos filmes, indicando a presença de ligações do tipo Ag-O/Ag-OH e Ag-Ag que aparecem nas energias de ligação de 367,2 eV e 368,3 eV, respectivamente. Os dados experimentais são os círculos e as componentes químicas obtidas por ajuste do espectro são Ag-O/Ag-OH (367,2 eV) que está representada na curva vermelha e a componente Ag-Ag (368,3 eV) está representada em azul. As duas componentes indicam a presença de dois estados químicos diferentes, e que a prata está presente nas formas de óxido e/ou hidróxido bem como na forma metálica.

O método alfa de deposição produziu uma mistura de prata metálica e prata oxidada na superfície do ZnO. Estes dados estão em concordância com os resultados obtidos na literatura (LIU *et al.*, 2021; POSTICA *et al.*, 2019).

Figura 7: Espectro do nível 3d da Ag da amostra 2. (HMT 35 mmol/L, 5 horas de reação e deposição de Ag α)

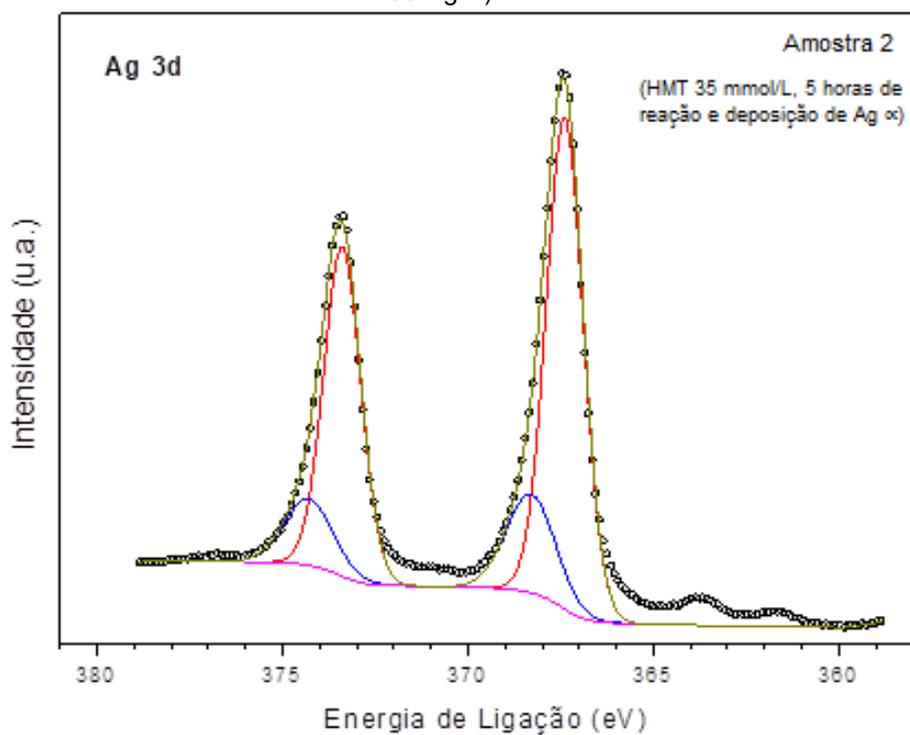
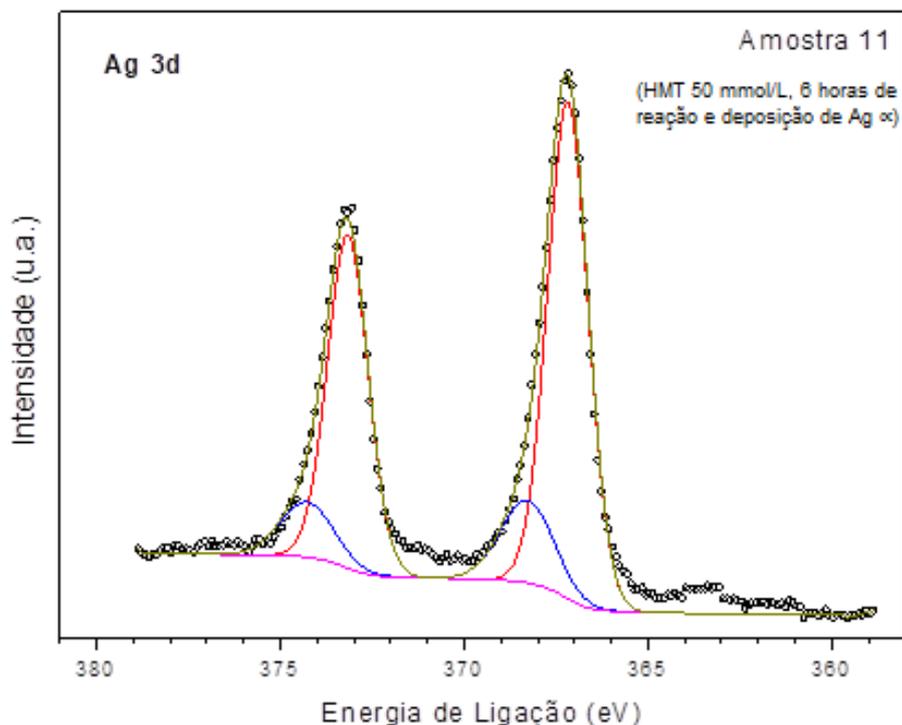


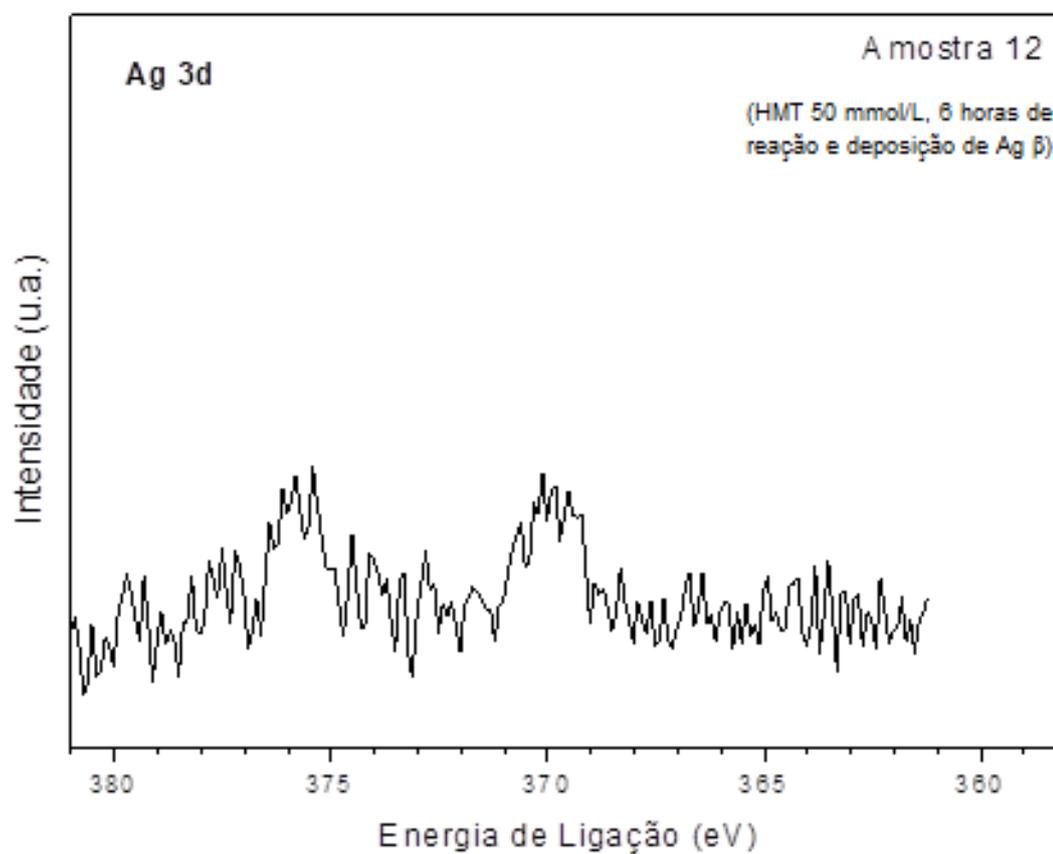
Figura 8: Espectros de XPS de alta resolução do nível 3d da Ag da amostra 11 (HMT 50 mmol/L, 6 horas de reação e deposição de Ag α).



A Figura 9 mostra o espectro de alta resolução da prata da amostra preparada pelo método β . Como pode ser observado a relação sinal/ruído do espectro é muito baixa, pois o sinal da prata é muito pequeno. Desta forma não foi possível realizar o procedimento de ajuste do espectro para determinar as componentes químicas. A quantidade de prata presente no filme está no limite de detecção da técnica, que está em torno de 1% atômico e seriam necessárias dezenas de horas de tempo de aquisição para se obter um espectro com melhor relação sinal/ruído.

Este resultado indica que o tempo em que o filme de ZnO ficou mergulhado na solução de AgNO_3 foi muito curto para que os íons prata pudessem ser adsorvidos na superfície dos filmes de ZnO.

Figura 9: Espectros de XPS de alta resolução do nível 3d da Ag da amostra 12 (HMT 50 mmol/L, 6 horas de reação e deposição de Ag β).



6 CONCLUSÃO

No presente trabalho foi desenvolvido um método de funcionalização de superfície de filmes de ZnO crescidos sobre substrato de cobre com nanopartículas de prata. O ZnO cresce na forma de colunas sobre o substrato de cobre e a deposição de prata não causou alteração do valor do *band gap* do ZnO.

O método de deposição α se mostrou mais eficiente para a funcionalização da superfície do ZnO e foram identificadas as ligações do tipo Ag-O e Ag-Ag na superfície dos filmes. No método β a quantidade de íons prata que ficou adsorvida na superfície do filme foi muito baixa e não foi possível determinar o estado químico da prata após a irradiação.

REFERÊNCIAS

- COLLINS, T. J. ImageJ for microscopy. **BioTechniques**, v. 43, n. 1S, p. S25–S30, 2007.
- CONSONNI, V.; LORD, A. M. Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices. **Nano Energy**, v. 83, p. 105789, 2021.
- COSSUET, T. *et al.* Polarity-Dependent High Electrical Conductivity of ZnO Nanorods and Its Relation to Hydrogen. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 39, p. 22767–22775, 2018.
- DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. Conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, v. 22, n. 179, p. 0903–0922, 1970.
- EDINGER, S. *et al.* All-solution-processed transparent front contact for monograin layer kesterite solar cells. **Progress in Photovoltaics: Research and Applications**, v. 27, n. 6, p. 547–555, 2019.
- GALDÁMEZ-MARTINEZ, Andres *et al.* Photoluminescence of ZnO Nanowires: A Review. **Nanomaterials**, v. 10, n. 5, p. 857, 2020.
- GALEGO, Eguiberto *et al.* ROTA ECOLOGICA PARA SINTESE DE ELETRODO NANOESTRUTURADO DE ZnO PARA SUPERCAPACITOR. *In: THE GREAT WORLD OF NANOTECHNOLOGY* VOL II.: Curitiba, PR: Editora Artemis, 2021. p. 197–211.
- GIRALDO, S. *et al.* Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review. **Advanced Materials**, v. 31, n. 16, p. 1806692, 2019.
- GLEITER, H. Nanocrystalline Materials. *In: BUNK, W. G. J. Advanced Structural and Functional Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1991. p. 1–39.
- GU, D. *et al.* Ultrasoother and thermally stable silver-based thin films with subnanometer roughness by aluminum doping. **ACS Nano**, v. 8, n. 10, p. 10343–10351, 2014.
- HSU, Y. F. *et al.* Undoped p-type ZnO nanorods synthesized by a hydrothermal method. **Advanced Functional Materials**, v. 18, n. 7, p. 1020–1030, 2008.
- HWANG, I. S. *et al.* Facile control of C₂H₅OH sensing characteristics by decorating discrete Ag nanoclusters on SnO₂ nanowire networks. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 3, n. 8, p. 3140–3145, 2011.
- JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v. 72, n. 12, 2009.

JOSHI, R. K.; KRUIS, F. E.; DMITRIEVA, O. Gas sensing behavior of SnO_{1.8}:Ag films composed of size-selected nanoparticles. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 8, n. 6, p. 797–808, 2006.

KIM, J. *et al.* Correlation between electrical resistivity and optical transmittance of Mg- and Ga-doped ZnO window layers in NIR-IR region and its effect on current density of kesterite solar cells. **Solar Energy**, v. 186, p. 46–51, 2019.

KRÖGER, F. A.; NACHTRIEB, N. H. The Chemistry of Imperfect Crystals. **Physics Today**, v. 17, n. 10, p. 66–69, 1964.

KUMAR, Sudhisht; SAHARE, P. D.; KUMAR, Surender. Optimization of the CVD parameters for ZnO nanorods growth: Its photoluminescence and field emission properties. **Materials Research Bulletin**, v. 105, p. 237–245, 2018.

KWON, D. K.; PORTE, Y.; MYOUNG, J. M. Fabrication of ZnO Nanorods p-n Homojunction Light-Emitting Diodes Using Ag Film as Self-Doping Source for p-Type ZnO Nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 122, n. 22, p. 11993–12001, 2018.

LAUSECKER, C. *et al.* Chemical Bath Deposition of ZnO Nanowires Using Copper Nitrate as an Additive for Compensating Doping. **Inorganic Chemistry**, v. 60, n. 3, p. 1612–1623, 2021.

LIU, Z. *et al.* Broad-Spectrum Ultrathin-Metal-Based Oxide/Metal/Oxide Transparent Conductive Films for Optoelectronic Devices. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 13, n. 49, p. 58539–58551, 2021.

LUPAN, O. *et al.* Ultra-sensitive and selective hydrogen nanosensor with fast response at room temperature based on a single Pd/ZnO nanowire. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v. 254, p. 1259–1270, 2018.

MANG, A.; REIMANN, K.; RÜBENACKE, St. Band gaps, crystal-field splitting, spin-orbit coupling, and exciton binding energies in ZnO under hydrostatic pressure. **Solid State Communications**, v. 94, n. 4, p. 251–254, 1995.

MAYRINCK, C. *et al.* Synthesis, properties and applications of nanostructured zinc oxide. **Revista Virtual de Química**, v. 6, n. 5, p. 1185–1204, 2014.

MOULDER, John F. **Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data**. Eden Prairie, Minnesota: Physical Electronics, p. 1-260, 1995.

MOURA, F. J. A. *et al.* ESTUDO DE PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS DE NANOPARTÍCULAS DE ZNO COM DIFERENTES DOPANTES. **Brazilian Journal of Development**, v. 7, n. 3, p. 21574–21596, 2021.

- NASSER, R.; SONG, J. M.; ELHOUCHE, H. Epitaxial growth and properties study of p-type doped ZnO:Sb by PLD. **Superlattices and Microstructures**, v. 155, n. 106908, p. 1-10, 2021.
- NUNES, V. F. *et al.* Effects of tin on the performance of ZnO photoanode for DSSC. **Revista Materia**, v. 26, n. 4, p. 1-9, 2021.
- OLUWATOSIN ABEGUNDE, O. *et al.* Overview of thin film deposition techniques. **AIMS Materials Science**, v. 6, n. 2, p. 174–199, 2019.
- OTALORA, C.; BOTERO, M. A.; ORDOÑEZ, G. ZnO compact layers used in third-generation photovoltaic devices: a review. **Journal of Materials Science**, v. 56, n. 28, p. 15538–15571, 2021.
- ÖZGÜR, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 0413014, p. 1-105, 2005.
- POSTICA, V. *et al.* Tuning ZnO Sensors Reactivity toward Volatile Organic Compounds via Ag Doping and Nanoparticle Functionalization. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 11, n. 34, p. 31452–31466, 2019.
- PRABHU, K. *et al.* Analysis of herbicide and its applications through a sensitive electrochemical technique based on MWCNTs/ZnO/CPE fabricated sensor. **Chemosphere**, v. 287, p. 132086, 2022.
- RODRIGUES, A.; ALVES, M. C. M.; MORAIS, J. Self-assembled nanocolumnar ZnO films chemically deposited on stainless steel with controlled morphology and thickness. **Materials Letters**, v. 114, p. 122–125, 2014.
- RODRIGUES, J.; BATISTA, P. Eletrodeposição de filmes finos de ZnO para o desenvolvimento de sensores de pH. **Notas Técnicas**, v. 9, n. 1, p. 25–30, 2019.
- SHIRLEY, D. A. High-Resolution X-Ray Photoemission Spectrum of the Valence Bands of Gold. **Physical Review B**, Berkeley, Califórnia, v. 5, n. 12, p. 4709–4714, 1972.
- SIRELKHATIM, A. *et al.* Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism. **Nano-Micro Letters**, v. 7, n. 3, p. 219–242, 2015.
- SULCIUTE, A. *et al.* ZnO Nanostructures Application in Electrochemistry: Influence of Morphology. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 125, n. 2, p. 1472–1482, 2021.
- TAUC, J.; GRIGOROVICI, R.; VANCU, A. Optical Properties and Electronic Structure of Amorphous Germanium. **physica status solidi**, v. 15, n. 2, p. 627–637, 1966.
- THANG, H. V.; TOSONI, S.; PACCHIONI, G. Evidence of Charge Transfer to Atomic and Molecular Adsorbates on ZnO/X(111) (X = Cu, Ag, Au) Ultrathin Films. Relevance for Cu/ZnO Catalysts. **ACS Catalysis**, v. 8, n. 5, p. 4110–4119, 2018.

TSENG, Z. L. *et al.* Surface engineering of ZnO electron transporting layer via Al doping for high efficiency planar perovskite solar cells. **Nano Energy**, v. 28, p. 311–318, 2016.

TUMINO, F. *et al.* Pulsed laser deposition of two-dimensional ZnO nanocrystals on Au(111): growth, surface structure and electronic properties. **Nanotechnology**, v. 27, n. 47, p. 475703, 2016.

VABBINA, P. K. *et al.* Sonochemical Synthesis of a Zinc Oxide Core-Shell Nanorod Radial p-n Homojunction Ultraviolet Photodetector. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 23, p. 19791–19799, 2017.

WANG, Z. *et al.* Free-Standing Atomically Thin ZnO Layers via Oxidation of Zinc Chalcogenide Nanosheets. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v. 9, n. 15, p. 13537–13543, 2017.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: Growth, properties and applications. **Journal of Physics Condensed Matter**, v. 16, n. 25, p. r830–r858, 2004.

WEIRUM, G. *et al.* Growth and surface structure of zinc oxide layers on a Pd(111) surface. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 114, n. 36, p. 15432–15439, 2010.

YAMAZOE, N. New approaches for improving semiconductor gas sensors. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 5, n. 1–4, p. 7–19, 1991.