



UNIVERSIDADE FEDERAL DE
PERNAMBUCO CENTRO DE CIÊNCIAS
EXATAS E DA NATUREZA
PROGRAMA DE PÓS GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

JOHANNY DARK LIMA DE SOUSA

**FABRICAÇÃO DE BASTÕES DE ZnO UTILIZANDO A TÉCNICA DE
DEPOSIÇÃO POR BANHO QUÍMICO (CBD)**

Recife

2024

JOHANNY DARK LIMA DE SOUSA

**FABRICAÇÃO DE BASTÕES DE ZnO UTILIZANDO A TÉCNICA DE
DEPOSIÇÃO POR BANHO QUÍMICO (CBD)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós- Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Ciência de Materiais.

Área de concentração:
Materiais não- metálicos.

Orientador: Prof^o Dr. Eduardo Padrón Hernández

Coorientador: Prof^o. Dr. André Galembeck

Orientadora externa: Prof^a Dr^a. Lilian Kássia Cavalcante Da Silva De Assis

Recife

2024

Catálogo na fonte
Bibliotecária: Luiza de Oliveira/CRB1316

S725f Sousa, Johanny Dark Lima de.
Fabricação de bastões de ZnO utilizando a técnica de deposição por banho químico (CBD) / Johanny Dark Lima de Sousa.– 2024.
69 fls.: il.

Orientador: Eduardo Padrón Hernandez
Coorientador interno: André Galembeck
Coorientadora externa: Lilian Kássia Cavalcante da Silva de Assis
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. Centro de Ciências Exatas e da Natureza. Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais, Recife, 2024.

Inclui referências.

1 .Nanoestruturas. 2.Bastões. 3. Óxido de zinco. 4. CBD. 5. Limpeza crítica RCA I. Padrón Hernandez, Eduardo. II. Galembeck, André . III.Assis, Lilian Kássia Cavalcante da Silva de. IV. Título.

620.19

CDD (23. ed.)

UFPE - CCEN 2024 – 75

JOHANNY DARK LIMA DE SOUSA

**FABRICAÇÃO DE BASTÕES DE ZnO UTILIZANDO A TÉCNICA DE
DEPOSIÇÃO POR BANHO QUÍMICO (CBD)**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestra em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 19/02/2024

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Maria Goreti Carvalho Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dr^a. Gilvânia Lúcia da Silva Vilela (Examinadora Externa)
Universidade de Pernambuco

AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, à Deus e a Nossa Senhora Aparecida, que permitiram que eu conseguisse trilhar essa caminhada, me dando força, saúde e discernimento para fazer esse trabalho. Além de muita proteção em todos os dias que viajei para conseguir estar aqui.

Ao meu pai (*in memoriam*) que me ensinou desde pequena que meus estudos seriam base para um futuro melhor e que eu jamais poderia desistir das oportunidades que a vida me desse, mesmo que isso me custasse a distância da minha família. A minha mãe, que dedicou muitos dias me ensinando o básico para hoje eu chegar até onde estou e pudesse realizar meus sonhos, mesmo diante de inúmeras momentos difíceis me deu força para seguir a diante. A minha irmã, que me ajuda sempre que é preciso e ao meu irmão, caçulinha de 2 anos, que faz dos dias em que estou em casa muito mais alegres e divertidos.

Ao meu noivo, que me incentiva a não desistir mesmo diante de muitas dificuldades e que me apoia diariamente para realizar meus sonhos, acreditando que sempre sou capaz. Além de ter me dado forças para continuar estando ao meu lado nos momentos mais difíceis, como a perda do meu pai.

Ao professor Eduardo Padrón, meu orientador, que acreditou no meu potencial desde o primeiro dia em que eu o conheci, fazendo dessa jornada muito mais enriquecida de conhecimento e aprendizados. Por ter me incentivado e não ter permitido que mesmo diante das inúmeras situações difíceis eu desistisse, minha imensa e eterna gratidão.

Aos meus coorientadores, André Galembeck e Lilian Kássia, que compartilharam conhecimento e acrescentaram construtivamente para a realização deste trabalho.

Agradeço também a todos que fazem parte do grupo de pesquisa MesoMag, aos meus amigos do Departamento de Física e aos colegas de disciplina (sem citações para não esquecer ninguém) por sempre estarem

dispostos a compartilhar conhecimento e por acrescentarem positivamente na realização deste trabalho.

Aos pesquisadores, técnicos, docentes, e demais membros dos Departamentos de Física e Química que colaboraram de forma direta ou indireta para que ocorresse a realização da pesquisa e contribuíram para minha formação acadêmica, sendo possível a concretização deste trabalho.

A FACEPE e a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE) que nos forneceu os meios para que este trabalho pudesse ser executado e continuasse em execução, para os anos seguintes.

RESUMO

O presente trabalho visa obter nanobastões de óxido de zinco (ZnO) sobre substrato de silício utilizando a técnica de deposição por banho químico (CBD). Essas nanoestruturas têm atraído grande interesse nos últimos anos tornando-se cada vez mais importantes devido a sua interdisciplinaridade nos vários campos de pesquisa e por conduzirem a obtenção de novos materiais com melhores propriedades físicas e químicas. O ZnO pode ser sinterizado em distintas morfologias. Através do uso de diferentes técnicas e variando os parâmetros de temperatura e concentração dos precursores, pôde-se ter controle da morfologia que foi obtida. As nanoestruturas a serem obtidas serão os nanobastões de ZnO na forma de wurtzita hexagonal. Os mesmos foram produzidos pelo método CBD, na superfície do substrato de silício, que passou por um processo de limpeza *Radio Corporation of America* (RCA), onde houve a remoção dos contaminantes existentes na superfície desse material. As nanoestruturas formadas foram observadas a partir da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), equipamento do Departamento de Física da UFPE, nesta foi possível observar sua morfologia e também o crescimento dos bastões em estrutura hexagonal ao longo de seu comprimento. Na análise de difratometria de raios X (DRX) as amostras apresentaram padrões correspondentes ao material de ZnO, com picos agudos e estreitos que indicam uma boa cristalinidade do material. Outra caracterização que foi utilizada para essas nanoestruturas foi o espectro Raman, que apresentou sinais e bandas características de ZnO, de acordo com os dados que são relatados na literatura. Para uma análise química, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios-X (EDS), nesta análise confirmou a presença dos elementos esperados na amostra, em particular o Zn, O, Si. De modo geral, em todas as amostras produzidas, ocorreu o crescimento dos bastões de ZnO, algumas em menor quantidade na superfície do silício ou, em outras, em aglomerações que ocupavam quase que todo o substrato. A técnica utilizada para a produção desses materiais trouxe bons aspectos para os mesmos,

permitindo que os nanobastões crescessem de forma que preservassem ao longo de seu comprimento sua forma mais estável, que é wurtzita. Para a amostra que foi submetida ao tratamento térmico, antes do método químico CBD, observou-se a formação de nanoflores entre os aglomerados que cresceram na superfície do substrato. Entretanto, nota-se que essas nanoflores mantiveram a configuração dos bastões hexagonais que as compõem. Os resultados apresentaram a eficiência do uso da técnica de CBD para a produção dos bastões de ZnO.

Palavras-chave: nanoestruturas; bastões; óxido de zinco; CBD; limpeza crítica RCA.

ABSTRACT

The present work aims to obtain zinc oxide (ZnO) nanorods on a silicon substrate using the chemical bath deposition (CBD) technique. These nanostructures have attracted great interest in recent years, becoming increasingly important due to their interdisciplinarity in various fields of research and because they lead to the obtaining of new materials with better physical and chemical properties. ZnO can be sintered in different morphologies. Through the use of different techniques and varying the temperature and concentration parameters of the precursors, it was possible to control the morphology that was obtained. The nanostructures to be obtained will be ZnO nanorods in the form of hexagonal wurtzite. They were produced using the CBD method, on the surface of the silicon substrate, which went through a Radio Corporation of America (RCA) cleaning process, which removed contaminants on the surface of this material. The nanostructures formed were observed using scanning electron microscopy (SEM), equipment from the Department of Physics at UFPE, in which it was possible to observe their morphology and also the growth of the rods in a hexagonal structure along their length. In the X-ray diffractometry (XRD) analysis, the samples showed patterns corresponding to the ZnO material, with sharp and narrow peaks that indicate good crystallinity of the material. Another characterization that was used for these nanostructures was the Raman spectrum, which showed characteristic signals and bands of ZnO, in accordance with data reported in the literature. For a chemical analysis, the Energy Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) technique was used. In this analysis, the presence of the expected elements in the sample was confirmed, in particular Zn, O, Si. In general, in all samples produced, the growth of ZnO rods occurred, some in smaller quantities on the silicon surface or, in others, in agglomerations that occupied almost the entire substrate. The technique used to produce these materials brought good aspects to them, allowing the nanorods to grow in a way that preserved their most stable form throughout their length, which is wurtzite. For the sample that was subjected to heat treatment, before the CBD chemical method, the formation of nanoflowers was observed among the agglomerates that grew on the surface of the substrate. However, it is noted that these nanoflowers maintained the configuration of the hexagonal rods that compose them. The results showed the efficiency of using the CBD technique for the production of ZnO rods.

Keywords: nanostructures; sticks; zinc oxide; CBD; RCA critical cleaning.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL.....	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REFERENCIAL TEÓRICO	14
3.3.1	Dimensões das nanoestruturas	16
3.3.2	Preparação do substrato de silício	19
4	METODOLOGIA	30
4.1	OBTENÇÃO DOS BASTÕES.....	30
4.1.1	Processo de limpeza dos substratos	30
4.1.2	Síntese e caracterização das soluções precursoras	31
4.2	TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	35
4.2.1	Difração de Raio X (DRX)	35
4.2.2	Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)	36
4.2.3	Espectroscopia Raman	38
4.2.4	Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	39
5	RESULTADOS E DISCURSÕES	41
5.1	PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS BASTÕES	41
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS BASTÕES DE ZnO: ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA	42
5.2.1	Nanobastões de ZnO obtidos a partir da técnica de CBD	42
6	CONCLUSÕES	51
6.1	PERSPECTIVAS	53
	REFERÊNCIAS	54

1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos, o óxido de zinco (ZnO) tem se destacado por suas propriedades físicas e químicas singulares, como alta estabilidade química, forte acoplamento eletroquímico, ampla capacidade de absorção de radiação e notável fotoestabilidade, tornando-o um material multifuncional que tem despertado grande interesse [1,2]. No campo da ciência dos materiais, ele é classificado como um semicondutor do grupo II-VI, exibindo uma covalência situada entre semicondutores iônicos e covalentes. Sua ampla banda de energia (3,37 eV), alta energia de ligação (60 meV) e excelente estabilidade térmica e mecânica à temperatura ambiente o tornam promissor para aplicações em eletrônica, optoeletrônica e tecnologia laser [3,4]. Suas propriedades piezoelétricas e piroelétricas permitem seu uso como sensor, conversor, gerador de energia e catalisador na produção de hidrogênio [5,6]. Devido à sua dureza, rigidez e constante piezoelétrica, desempenha um papel crucial na indústria cerâmica, enquanto sua baixa toxicidade, biocompatibilidade e capacidade de biodegradação despertam interesse na área biomédica e em sistemas ecologicamente responsáveis [7].

A diversidade de estruturas encontradas no óxido de zinco em escala nanométrica o posiciona como um material inovador com aplicações promissoras em diversos campos da nanotecnologia. O ZnO pode manifestar-se em estruturas zero dimensionais (0D), unidimensionais (1D), bidimensionais (2D) e tridimensionais (3D). As estruturas 0D são dadas por pontos quânticos e nanoesferas que já foram sintetizados por vários grupos de pesquisa [8–13]. O grupo predominante é composto por estruturas unidimensionais, como nanobastões [14], anéis [15], fitas [16], tubos [17], entre outros. Estruturas 2D, como nanoplacas/nanofolhas e nanopellets, também são obtidas no óxido de zinco [12]. Entre os exemplos de estruturas 3D de ZnO estão nanoflores [18], dentes de leão [19], flocos de neve [20], entre outros. O ZnO destaca-se pela vasta gama de estruturas que oferece, sendo um dos mais diversificados entre os materiais conhecidos.

A diversidade de técnicas de produção de ZnO, como deposição por banho químico (*Chemical Bath Deposition- CBD*), precipitação em solução aquosa, síntese hidrotérmica, processo sol-gel, precipitação por meio de microemulsões e processos mecanoquímicos, oferece a capacidade de criar produtos com nanoestruturas variadas em morfologia, dimensão e estrutura espacial.

A progressão de novos dispositivos e sistemas em escalas nano e micro, especialmente na área dos spintrônicos, impulsionou o avanço de tecnologias de fabricação de última geração. Nesse sentido, os avanços em técnicas de nanofabricação, como a litografia por feixe de elétrons (*Electron Beam Lithography - EBL*) e aquelas empregadas nos microscópios de feixe iônico focalizado (*Focused Ion Beam - FIB*) [21–23], têm beneficiado significativamente a área de semicondutores. Essas tecnologias têm a capacidade de criar nanoestruturas magnéticas tridimensionais com geometrias complexas e em altíssimas resoluções. Além disso, possibilitam o controle das propriedades dos materiais, viabilizando estudos fundamentais [24].

Sendo assim, tendo em vista a quantidade de trabalhos que envolvem a fabricação de nanoestruturas de ZnO sobre o substrato de silício, utilizando distintos métodos químicos para sua produção, este trabalho tem como objetivo produzir estruturas alongadas de qualidade morfológica e propriedades estruturais, em formato de bastões, a partir da técnica de CBD. Essas estruturas servirão como base para estudos futuros na área de spintrônica com uso do FIB, equipamento de ponta, encontrado em poucos locais do Brasil, mas presente do Departamento de Física da UFPE.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Fabricar nanoestruturas de ZnO sobre o substrato de silício (100), com morfologia de nanobastões, utilizando o método químico deposição por banho químico (CBD) para a realização da síntese das soluções precursoras e deposição mecânica por *spin coating*.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Preparar soluções orgânicas precursoras a partir de métodos químicos simples para utilizar no processo de síntese de deposição por banho químico (CBD);
- Fabricar nanoestruturas alongadas em formato de nanobastões hexagonais de óxido de zinco na superfície do substrato de silício;
- Identificar os melhores parâmetros de deposição para realizar estudo da interferência nas propriedades estruturais e morfológicas dos bastões;
- Avaliar a eficácia da abordagem de limpeza crítica (RCA) e da limpeza orgânica no processo de preparação e condicionamento da superfície de silício, visando potencializar a sensibilidade dos nanobastões de ZnO à sua natureza específica;
- Realizar caracterizações que identifiquem a morfologia das nanoestruturas obtidas;

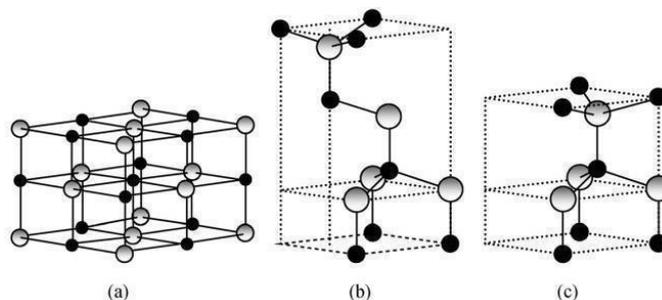
3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) E SUAS NANOESTRUTURAS

Os nanomateriais estão ganhando cada vez mais destaque no meio científico e se tornando cada vez mais importantes devido a sua interdisciplinaridade nos vários campos de pesquisa, além de conduzirem a obtenção de novos materiais com melhores propriedades físicas e químicas [25]. Em destaque nas últimas décadas o óxido de zinco (ZnO) tem ganhado cada vez mais popularidade no meio científico, principalmente por suas aplicações em diversas áreas, tais como, transdutores piezoelétricos [26], cosméticos [27], optoeletrônicos [28,29], indústrias eletrônicas [30], entre outros. Além disso, este material exibe uma ampla gama de propriedades, abrangendo desde características químicas e ópticas até propriedades mecânicas, elétricas e magnéticas, tornando-o excepcionalmente versátil para uma variedade de aplicações [31], além de ser de baixo custo, abundante e baixa toxicidade [32].

O óxido de zinco é um semicondutor de band gap (~3,4 eV) com uma grande energia de ligação de éxciton (par elétron buraco) de 60 meV [31,33]. Entre suas características particulares, no meio de todos os elementos do sexto grupo da tabela periódica, a energia de ionização do oxigênio é a mais alta, isso direciona a uma relação mais forte entre o orbital Zn (3d) e O (2p) [34]. As estruturas cristalinas do ZnO são sal gema, blenda de zinco (ambas cúbicas) e wurtzita (hexagonal) que são apresentadas na Figura 1.

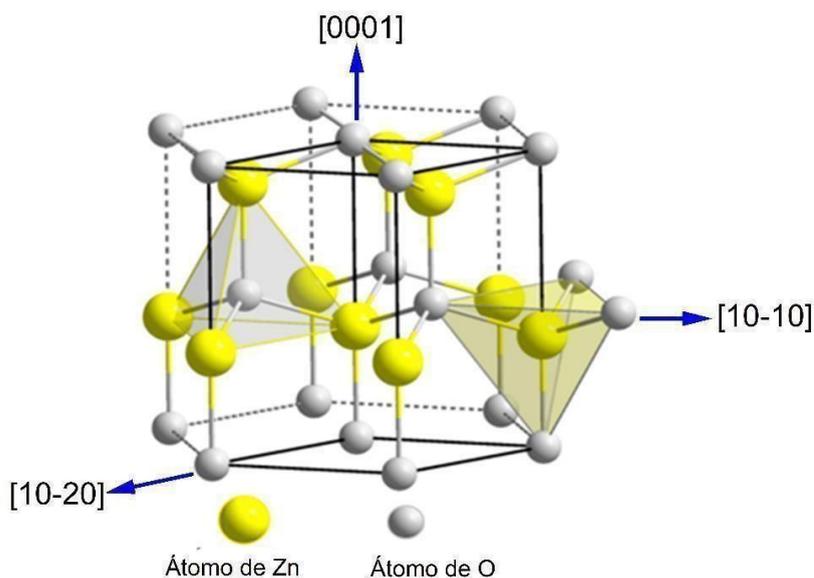
Figura 1- Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) sal gema cúbico, (b) blenda de zinco cúbica e (c) wurtzita hexagonal. Esferas cinzas representam átomos de Zn e pretas átomos de O.



Fonte: Adaptada de [35].

Bajtai *et al.* [36] e Balogh *et al.* [37] afirmam que em condições de temperatura ambiente e pressão atmosférica, a estrutura de wurtzita apresenta uma coordenação tetraédrica e com uma maior estabilidade termodinâmica, desta forma esta é a estrutura mais comum de encontrar o ZnO. Onde os átomos de zinco ocupam os centros dos tetraedros e são coordenados a quatro átomos de oxigênio, como pode-se observar na Figura 2.

Figura 2- Estrutura cristalina de Wurtzita do ZnO.



Fonte: Adaptada de [38].

É possível sintetizar o óxido de zinco nanoestruturado em diferentes morfologias, sejam elas: nanobastões [39], nanotubos [40], nanofios [41],

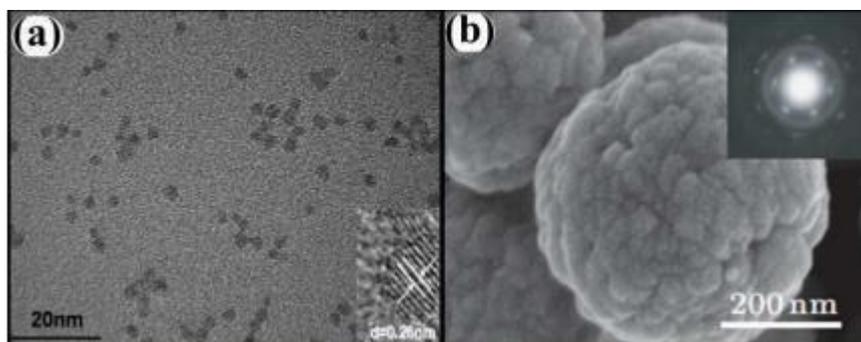
nanopartículas [42], nanoflores [43], entre outros. Kasuga *et al.* [44] diz que essas distintas morfologias de nanoestruturas ZnO são características do semicondutor e também das técnicas utilizadas para a produção do material. Cada procedimento possui vantagens e desvantagens, em que a escolha da técnica deve ser validada pelo equilíbrio entre as considerações técnicas, científicas e econômicas que envolvam o projeto. Este interesse desperta a busca contínua por métodos alternativos, onde o uso de distintas técnicas e variação de parâmetros de temperatura e concentração dos precursores, pode levar a obtenção de diferentes morfologias [45,46].

3.3.1 Dimensões das nanoestruturas

Nanoestruturas de ZnO podem ser classificadas com base em sua dimensionalidade, como mencionado no início do presente trabalho, seja 0D, 1D, 2D e 3D.

Pontos quânticos, pontos quânticos core-shell, nanoesferas sólidas e nanoesferas porosas, são exemplos de nanoestruturas de ZnO em 0D. Essas já foram sintetizados por vários grupos de pesquisa [47–52]. Algumas dessas nanoestruturas como os pontos quânticos e as nanoesferas já foram amplamente estudadas em células solares [53,54], antibacterianos [55] e fotocatalisadores [56]. Na Figura 3, observam-se imagens de Microscópio eletrônico de transmissão (TEM) típico, e microscópio eletrônico de varredura (MEV) de algumas das nanoestruturas encontradas sem dimensão.

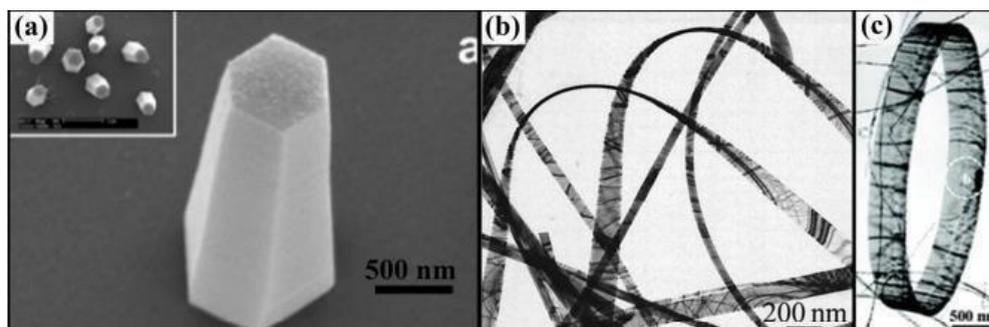
Figura 3- Nanoestruturas de ZnO em 0D. Em (a) pontos quânticos e em (b) nanoesferas.



Fonte: Adaptado de [57].

As nanoestruturas em escala 1D têm atraído grande interesse na última década, inclusive neste trabalho. Essas estruturas são excelentes para a produção de dispositivos optoeletrônicos em escala nano, sendo conjecturado que podem exercer uma influência significativa no campo da nanoeletrônica. Existem diversas morfologias de ZnO em 1D, como nanofios [15], nanobastões [58,59], nanohélices [60], nanofitas [61], entre outras. Cada uma dessas estruturas apresenta características próprias podendo ter distintas aplicações para cada forma específica; estas morfologias são pré-determinadas a partir da escolha dos precursores e do procedimento químico a ser realizado, como já mencionado anteriormente. Na Figura 4, temos imagem de MEV e TEM que representam algumas das nanoestruturas citadas acima.

Figura 4- Imagens de nanoestruturas de ZnO em 1D. Em (a) nanobastões, (b) nanocintos e (c) nanoanéis.



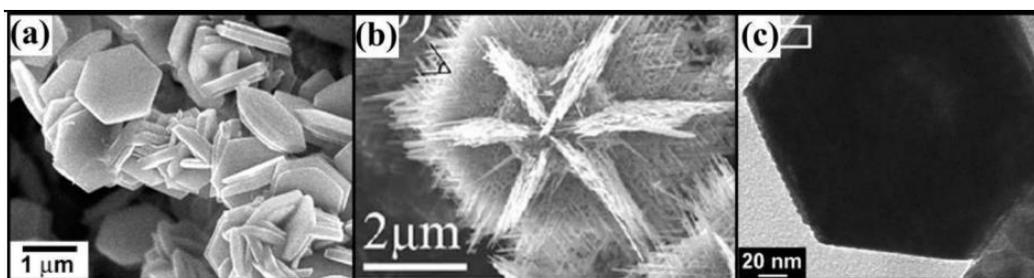
Fonte: Adaptado de [57].

Destaca-se nas nanoestruturas da Figura 4, os nanobastões de ZnO que representa a morfologia almejada de ser alcançada neste trabalho. Apresentando o formato hexagonal wurtzita ao longo de todo seu comprimento.

As nanoestruturas em 2D são caracterizadas por uma dimensão na faixa nanométrica e duas dimensões externas também na escala nanométrica. Essas estruturas têm despertado grande interesse devido à sua ampla gama de aplicações potenciais e à compreensão fundamental do mecanismo por trás do crescimento bidimensional de nanoestruturas. Além disso, elas têm sido exploradas em diversos campos, incluindo nanorreatores, sensores, nanocontêineres, fotocatalisadores, células solares sensibilizadas por corantes e nanogeradores piezoelétricos, impulsionando continuamente o desenvolvimento de novas tecnologias e aplicações [62].

Estas podem ser encontradas nas formas de nanodiscos, *Nanohiskers*, nanoplacas hexagonais, nanofolhas porosas, nanofolhas ultrafinas e nanoparedes. Algumas dessas morfologias são apresentadas na Figura 5, a seguir:

Figura 5- MEV de nanoestruturas de ZnO em 2D. (a) Nanodiscos, (b) Nanohiskers, (c) Nanoplacas Hexagonal.

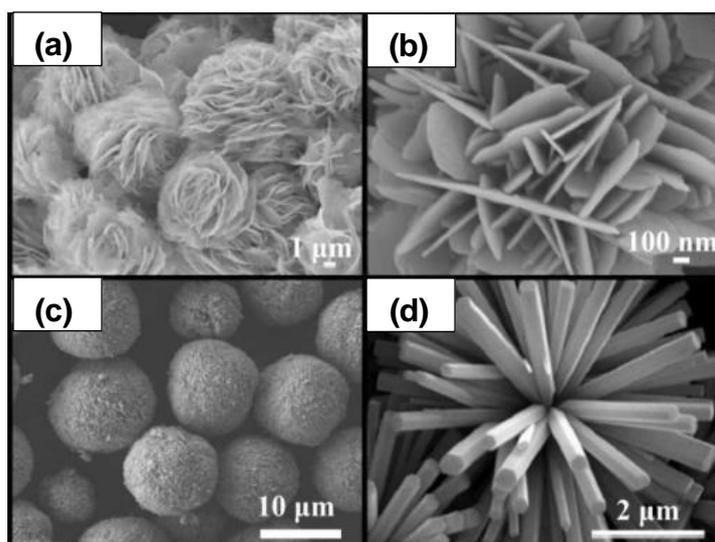


Fonte: Adaptado de [57].

As nanoestruturas tridimensionais (3D) representam uma estrutura elaborada, composta pela montagem de nanoestruturas unidimensionais (1D) e bidimensionais (2D) como blocos fundamentais. Exemplos incluem nanobastões [63–65], nanofios [66,67] e nanofolhas

[68]. Essas arquiteturas hierárquicas 3D podem formar estruturas semelhantes a flores compostas de nanobastões 1D e nanofolhas 2D, podem formar estruturas 3D semelhantes a flores compostas de nanofolhas 2D ou estrutura híbrida composta de nanobastões 1D e nanofolhas 2D e muito mais. Essas morfologias em 3D podem ser visualizadas na Figura 6.

Figura 6- Imagens de MEV e TEM de nanoestruturas tridimensionais. Em (a,b) flor de ZnO composta de nanofolhas, c) microesferas mesoporosas de ZnO e (d) flor de ZnO composta de nanobastões.



Fonte: Adaptado de [69].

Sendo assim, reconhecendo a variedade de morfologias existentes para essas nanoestruturas e sabendo da importância da geometria e morfologias para cada área de aplicação, será utilizado da técnica de CBD para que seja produzidas estruturas em 1D (bastões) e em alguns casos, até 3D (nanoflores).

3.3.2 Preparação do substrato de silício

Independentemente da técnica de deposição empregada, a preparação da superfície é de extrema importância, sendo considerada relevante para alcançar um procedimento satisfatório, garantindo estabilidade e funcionalidade. A etapa de preparação do substrato envolve

procedimentos de limpeza, modificação da química da superfície, modificação da morfologia ou propriedades físicas do substrato, formação de locais de nucleação, adição de agentes de nucleação, adição de agentes de sensibilização ou “ativação” da superfície para que a mesma se torne mais reativa quimicamente [70]. A compreensão da importância da limpeza dos substratos é relevante para o desempenho, confiabilidade e rendimento dos dispositivos a base de silício, que sofrem interferência pela presença de contaminantes ou impureza que possam existir na sua superfície [71].

Segundo Reinhardt, K. E Kern K. [71], os contaminantes podem ser divididos nas seguintes categorias:

a) Metálicos: partículas de silício, resíduos metálicos, fibras ou detritos provenientes do equipamento, incluindo espécies atômicas ou elementares, como Cobre e metais pesados;

b) Orgânicos: derivados de partículas, vapores orgânicos condensados, graxas, vestígios de solventes, compostos orgânicos presentes na água deionizada, impressões digitais, e recipientes de armazenamento de plástico, assim como óxidos ou hidróxidos metálicos;

c) Iônicos: abrangendo compostos inorgânicos que podem ser adsorvidos fisicamente ou ligados quimicamente, como íons de sódio, flúor e cloro;

d) Partículas: incluindo poeira proveniente de equipamentos, processamento de produtos químicos, atividades dos operadores, tubulações de gás, sistemas de deposição de filme ou resultantes do próprio manuseio da lâmina.

Os efeitos desses contaminantes são descritos no Quadro 1 para cada uma das categorias. De modo geral, existem diversas técnicas de limpeza que podem ser utilizadas nos substratos de silício. Neste trabalho, destaque-se a limpeza crítica RCA: método empregado na preparação de *wafers* de silício destinados a processos de fabricação em altas temperaturas. O procedimento RCA é classificado como um método

químico úmido e foi desenvolvido por Werner Kern na *Radio Corporation of America* (RCA) em 1965. Este processo crítico de limpeza de *wafers* de silício para a fabricação de semicondutores, reconhecido por alcançar os padrões de pureza exigidos pela indústria, ficou conhecido como RCA. Ao passar dos anos esse procedimento foi sendo aprimorado chegando a existir uma sequência padrão utilizada em indústrias e laboratórios da área.

O procedimento RCA, comumente utilizado, pode ser descrito em cinco etapas, onde as quatro primeiras correspondem à remoção de contaminantes e a última à secagem dos *wafers*. Essas etapas serão descritas no Quadro 2.

Quadro 1- Contaminantes por categoria e o efeito que podem causar na superfície de *wafers* de silício.

Categoria	Elemento	Efeito
Metálico	Ferro	Influência na rugosidade da superfície;
	Em geral	Efeitos estruturais no crescimento de vapor das camadas epitaxiais;
Orgânico	Carbono	A formação de carbono de silício (<i>SiC</i>) em altas temperaturas pode nuclear regiões de silício cristalino em camada epitaxial;
	Em geral	Degradação elétrica;
Iônicos	Em geral	Em altas temperaturas podem se espalhar ou difundir sobre a superfície, perdendo em rendimento, degradação do dispositivo e perdas elétricas;
Partículas	Em geral	Causar bloqueio em operações de processamento das <i>wafers</i> de silício, como fotolitografia, gravação e deposição;
		Em caso de presença durante o crescimento ou deposição de filme podem ocasionar furos, microvoids, microfissuras e outros defeitos estruturais, a depender de sua composição química;
		Quanto menores forem as partículas, mais difícil à remoção como consequência do fortalecimento das forças de adesão;

Fonte: Adaptado de [72].

No Quadro 2, apresentado a seguir, encontra-se uma descrição da seqüência em que é realizada o procedimento, relacionando cada etapa com os respectivos contaminantes removidos, as condições e parâmetros do processo e as soluções utilizadas.

Quadro 2- Descrição do processo de limpeza RCA, com a determinação de cada etapa, soluções, condições e contaminantes removidos.

Procedimento de limpeza padrão RCA					
Etapa	Solução de tratamento	Proporção	Temp. de banho (°C)	Tempo	Contaminantes removidos
01	H ₂ SO ₄ / H ₂ O ₂	4:1	80	10 min	Orgânicos
Enxágue	H ₂ O Deionizada (DI) (corrente + molho)	-	25	3 min + 3 min	Resíduos da etapa anterior
02	HF/ H ₂ O	1:10	25	30 s	Óxido nativo + condicionamento da superfície
Enxágue	H ₂ O DI (corrente + molho)	-	25	3 min + 3 min	Resíduos da etapa anterior
03	NH ₄ OH/ H ₂ O ₂ / H ₂ O	1:1:5	70	10 min	Orgânicos, possíveis metais e partículas
Enxágue	H ₂ O DI (corrente + molho)	-	25	3 min + 3min	Resíduos da etapa anterior
04	HCl/ H ₂ O ₂ / H ₂ O	1:1:5	70	10 min	Iônicos e vestígios de metais
Enxágue	H ₂ O DI (corrente + molho)	-	25	3 min + 3 min	Resíduos da etapa anterior
05	Nitrogênio (N ₂)				

Fonte: Adaptado de [72].

A etapa 01, utiliza a solução piranha, que é responsável pela oxidação dos contaminantes orgânicos presentes a superfície do substrato, eliminando-os. Todavia, os contaminantes inorgânicos e metálicos não são removidos, esses são somados com os resíduos de enxofre que são originados do ácido sulfúrico (H_2SO_4) presente na etapa de tratamento. Sendo assim, na etapa 02, é inserida a solução de ácido fluorídrico (HF) que realiza a remoção da camada de óxido nativa, com espessuras entre 1 nm e 1,5 nm. Nesta etapa o tratamento das *wafers* de Si com HF pode remover também as impurezas metálicas da superfície e causar mudanças nas características de umedecimento da superfície. Para a etapa 03, ocorre a retirada de vestígios de Si, óxidos e orgânicos por meio do efeito solvatante do hidróxido de amônio (NH_4OH) associado a ação do peróxido de hidrogênio (H_2O_2), aqui ocorre a remoção de metais a partir da formação de complexos. Durante a etapa 04, ocorre a solubilização de outros tipos de metais residuais e seus respectivos hidróxidos na solução de ácido clorídrico (HCl) [73]. Por fim, a etapa 05, é responsável pela secagem, podendo haver variadas técnicas, tais como: a vapor [74], capilar [75], *Rotagoni* [76], *Magangoni* [77], por rotação [78] e forçada com argônio (Ar) ou gás nitrogênio (N_2) [79], onde essas últimas são as mais utilizadas.

Em relação ao processo RCA, é válido ressaltar alguns pontos sobre a realização do procedimento e como no armazenamento dos substratos de silício:

- I. Os utensílios e vidrarias que serão utilizados ao decorrer do procedimento devem ser higienizados com detergente adequado ou utilizar água régia ($HCl + HNO_3$, 3:1), seguidos de enxague em água deionizada (DI);
- II. Utilizar pinças de polipropileno para que não ocorra contaminação metálica, no caso das pinças de metais;
- III. Pode-se utilizar oxidantes alternativos como persulfato de amônio ($(NH_4)_2SO_4$), H_2O ozonizado e ácido peroxodisulfúrico ($H_2S_2O_8$) no lugar de H_2O_2 para melhoria na estabilidade das misturas.

IV. Solventes como compostos de clorofluorcarbonetos, acetona, metanol, etanol e álcool isopropílico (IPA) podem ser utilizados na remoção de contaminantes orgânicos;

V. Sugere-se diluir as soluções do banho após o término do tempo de tratamento conforme estabelecido no procedimento, visando prevenir a secagem precoce das *wafers* ao serem removidas do banho;

VI. Adicionar mínimas quantidades de *HF* à combinação de peróxido de hidrogênio e ácido sulfúrico na primeira etapa (01) conduzem a reduções nos tempos de enxágue, proporcionando uma remoção mais eficaz de compostos de enxofre e partículas presentes na superfície tratada;

Ao concluir a fase de limpeza das *wafers*, é crucial observar que, caso não haja continuidade imediata no procedimento subsequente, é imperativo armazenar essas *wafers* limpas de forma apropriada. O armazenamento adequado visa preservar a integridade e a pureza delas, mitigando potenciais efeitos adversos decorrentes da exposição a contaminantes ambientais ou variações nas condições atmosféricas. Estas devem ser armazenadas em reservatórios de vidro quimicamente limpos e mantidos fechados até a sua utilização. Em caso de processadas em sala limpa, as *wafers* poderão ser conservadas em armários de aço inoxidável, sendo submetidas à contínua lavagem de N_2 filtrado de alta pureza.

Tendo em vista o procedimento de limpeza, dois tipos de superfície poderão ser encontradas: hidrofílicas ou hidrofóbicas. As superfícies hidrofílicas podem ser obtidas a partir de sua submissão a soluções aquosas ou oxidantes, como amônia e peróxido de hidrogênio [80]. O silício apresenta uma propensão natural para desenvolver camadas de óxido passivadoras, as quais demonstram estabilidade, com espessuras geralmente situadas na faixa de 0,6 nm a 1 nm, dependendo da solução em que for submetida em toda faixa de pH [71]. Para esse tipo de superfície há uma maior facilidade para se contaminar por impurezas metálicas.

As propriedades hidrofóbicas são obtidas quando as superfícies de

silíciopassam por um processo de passivação com hidrogênio, em ambientes não oxidantes, como em soluções cáusticas de baixa capacidade oxidativa, em condições de H_2 (em altas temperaturas) e na presença de ácido fluorídrico (*HF*).

Nesse caso de hidrofobicidade, a contaminação metálica da superfície de *Si* tende a ser facilmente diminuída. Todavia, a contaminação por partículas de carga oposta, metais nobres e orgânicos é beneficiada pelas interações de transferência de carga nesta interface. Estas são instáveis com relação à oxidação. É importante ressaltar que a mistura dos dois tipos de superfícies (hidrofílicas e hidrofóbicas) pode levar a uma maior dificuldade em obter uma secagem eficiente, podendo haver a formação de gotas e marcas d'água nesta interface.

3.1.3 Aspectos sobre deposição e crescimento de bastões:

Deposição em banho químico (*Chemical Bath Deposition – (CBD)*) e *spin coating*

O processo de deposição por banho químico (CBD) tem atraído considerável interesse devido à sua simplicidade e custo acessível, além da habilidade de produzir revestimentos em áreas extensas de um determinado substrato. Esta técnica tem sido empregada na obtenção de uma ampla gama de materiais semicondutores, como demonstrado nos estudos de Mane e Lokhande [87]. Do ponto de vista tecnológico, esse método demonstrou sucesso significativo na produção de janelas ópticas compostas por CdS e Zn (O, OH, S) para módulos fotovoltaicos, resultando em alta eficiência [88].

O método mais tradicional utilizado para a CBD de nanofios/nanobastões de ZnO envolve a utilização de substratos preparados previamente. Os processos de preparação de substratos abrangem técnicas como deposição térmica [89], pulverização catódica [90], e *spin coating* [91], as quais são empregadas para criar uma camada

de sementes de ZnO nos substratos. Estudos indicam a importância vital dessa camada de sementes como locais preferenciais de nucleação para promover a orientação vertical dos nanofios/nanobastões de ZnO [92,93].

A técnica CBD fundamenta-se no controle da precipitação do material a ser preparado, visando formar um revestimento sobre a superfície do substrato.

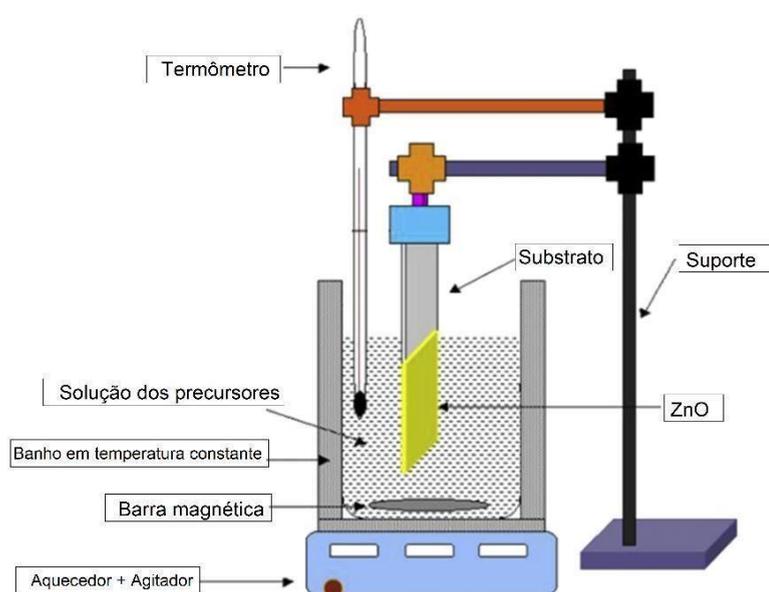
Este envolve as etapas de nucleação e crescimento baseadas na formação de uma fase sólida a partir de uma solução. Ao decorrer dessas duas etapas, diversos parâmetros podem afetar a estrutura e morfologia das nanoestruturas [94,95]. Em pesquisas anteriores foram identificados elementos relevantes que têm impacto significativo nas propriedades dos nanofios/nanobastões de ZnO gerados pelo método CBD, tais como a camada inicial de semente [96], concentrações de precursores [97], tempo de crescimento [98], agente tampão como hexametilenotetramina (HMTA) [99] e temperatura [100].

Lee *et al.* [101] apresentou em seus estudos que tanto o comprimento quanto o diâmetro dos nanobastões de ZnO aumentam à medida que o tempo de processamento aumenta. No entanto, a relação entre eles permanece constante, indicando que as taxas de crescimento para o comprimento e o diâmetro são proporcionais. Yang *et al.* [102] foi capaz de controlar com sucesso o diâmetro dos nanobastões de ZnO, ajustando o pH do meio. Polsongkram *et al.* [103] mencionam que a taxa de crescimento dos nanobastões de ZnO pode ser manipulada definindo a concentração do precursor e a proporção molar entre HMTA/Zn.

De modo geral, a técnica CBD é uma abordagem simples, requerendo apenas uma placa quente com agitador magnético. Os precursores químicos utilizados são amplamente acessíveis e de baixo custo. Este método possibilita o revestimento eficaz de uma variedade de substratos em um único ciclo, para este trabalho o substrato de silício. Notavelmente, a condutividade elétrica do substrato não é uma consideração crítica neste processo. Qualquer parte da superfície que seja insolúvel e acessível pela solução torna-se um substrato adequado para

deposição. Além disso, o processo de deposição ocorre em baixas temperaturas, por exemplo 90° C como neste trabalho, prevenindo assim a oxidação e corrosão de substratos metálicos [104]. Os parâmetros são facilmente controlados, o que nos permite obter melhores orientações e estruturas de grãos. Toda a configuração deste processo está detalhada na Figura 7.

Figura 7- Representação esquemática do método de deposição em banho químico



Fonte: Adaptado de [105].

Neste método, os substratos ficam estacionários e a solução é agitada com a ajuda de um aquecedor agitador magnético. Banhos de água ou parafina com agitação constante são usados para aquecer o banho químico até a temperatura desejada. Em alguns casos, a agitação é contínua a partir da temperatura ambiente, enquanto em outros casos, é iniciado após atingir a temperatura desejada.

Os métodos químicos chamam atenção na etapa de deposição por sua grande adaptação a diferentes técnicas como: *spin coating*, *dip coating*,

litografia e fotolitografia, impressão a jato de tinta, deposição química embaciada, entre outras. O *spin coating*, por exemplo, tem sido um dos mais utilizados no processo de deposição de solução sob um substrato [106–108]. Este também é considerado um método de baixo custo, com reprodutibilidade, e excelente controle da espessura (através da repetição do procedimento). Todavia, sua maior desvantagem é que está limitado a superfícies de substratos planos [109].

No procedimento de *spin coating*, o substrato é fixado, comumente, com o uso de vácuo, onde a solução que foi preparada é gotejada no centro da superfície do substrato. Este é rotacionado entre 100 e 10.000 RPM, momento em que o excesso de material pingado é removido pela força centrífuga. De acordo com Elshof [109] e Brinker [110], o procedimento pode ser descrito em quatro etapas:

- i) Deposição, em que ocorre a colocação (gotejamento) de um excesso de líquido sobre a superfície do substrato;
- ii) *Spin-up*, em que o líquido é lançado para fora da superfície pela força centrífuga;
- iii) *Spin-off*, dada pela fluidez do líquido para a borda, saindo como gotas;
- iv) Evaporação, do solvente utilizado na solução;

Para que possa haver uma maior aderência da solução ao substrato, é preciso uma maior viscosidade da mesma, onde haverá uma maior espessura do material depositado, em razão da maior concentração de solutos [110]. Os parâmetros cinéticos são tidos como de mais fácil manipulação, o que favorece o processo de nucleação, por exemplo, onde resultam na formação de pequenos grãos [109]. Este processo de nucleação pode ser determinado pela formação de núcleos, que servirão de base para o crescimento dos bastões. São descritos pela Teoria Clássica de Nucleação (TCN), possibilitando a compreensão do processo de formação de sólidos, particularmente em ambientes líquidos. Esses processos podem ser categorizados em dois tipos: homogêneo e heterogêneo [111].

A nucleação homogênea caracteriza-se pelo desenvolvimento de grão equiaxiais, em que os núcleos são formados sem que haja a presença de outra matéria cristalina de forma uniforme ao longo da fase precursora [112]. O processo de nucleação heterogênea, precisa que ocorra uma divergência estrutural para haver a formação dos núcleos, seja impurezas, superfícies de interação ou contornos de grãos e discordâncias [111]. Este se torna mais um motivo para que sejam evitadas impurezas, reforçando a importância da limpeza correta da superfície do substrato em estudo, mais precisamente para o de silício que tem sido utilizado neste trabalho.

Dessa forma, nos últimos anos, os métodos químicos, tais como a deposição por banho químico (CBD) e a aplicação por rotação (spin coating), têm recebido considerável reconhecimento e adoção, principalmente pelas suas inúmeras vantagens. Cada técnica possui suas peculiaridades e ao ser realizado alguma alteração/ variação em algum de seus parâmetros, o resultado final pode ser totalmente distinto do que for almejado. Sendo assim, alguns pontos devem ser considerados para cada método que for utilizado, tais como:

- i) uma maior concentração de precursores na solução, leva a uma mudança maior no potencial químico, que facilita o processo de nucleação;
- ii) a quantidade de material depositado, influência na morfologia final;
- iii) a repetição do procedimento conduz a uma melhor deposição;

4 METODOLOGIA

4.1 OBTENÇÃO DOS BASTÕES

A priori, o presente trabalho teve início com um levantamento bibliográfico com o intuito de verificar as diferentes metodologias utilizadas para síntese de bastões e suas variações de processos. Considerando que os métodos químicos são notáveis pela sua eficiência econômica e pelo controle preciso de proporções [1], optou-se por utilizá-los como fundamento deste estudo. Sendo assim, foi utilizado o método de deposição de banho químico (CBD) para obtenção dos bastões de ZnO sob o substrato de silício, possuindo como base de avaliação a estrutura e a morfologia que são apresentadas por esses nanobastões. Para a realização do procedimento de fabricação foram considerados dois pontos importantes que podem influenciar na morfologia e crescimento dessas nanoestruturas: o processo de limpeza do substrato e a velocidade de deposição utilizando a técnica de *spin coater*. Além disso também foi verificado o tempo de crescimento dos bastões enquanto estavam imersos em solução, na etapa de CBD.

4.1.1 Processo de limpeza dos substratos

Para realizar a limpeza dos substratos foi utilizado o procedimento RCA, descrito Quadro 2 da seção 3.3.1. Quando utilizada a solução precursora, não ocorre a remoção da etapa de óxido para que haja uma melhor interação entre essa solução e a camada de óxido nativa existente na superfície do substrato. Além disso, o processo de limpeza é realizado para vários segmentos das *wafers* de silício simultaneamente. Desta forma, antes de utilizá-lo para a deposição de algum material basta lavar em água deionizada e já estará propício para utilizar cada segmento como uma

amostra.

4.1.2 Síntese e caracterização das soluções precursoras

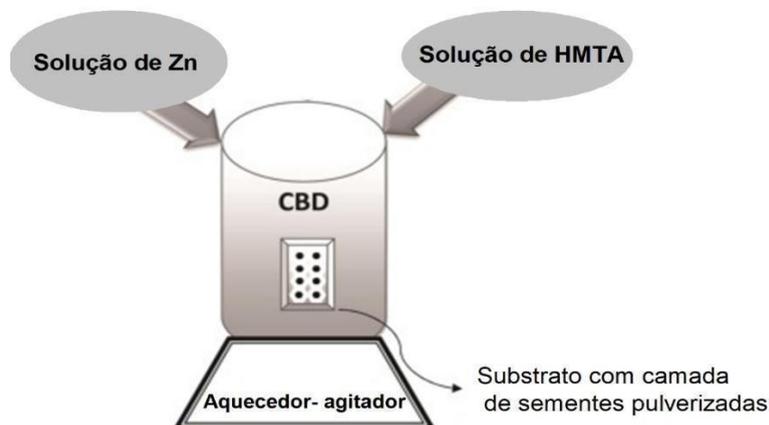
As soluções precursoras obtidas a base de zinco, foram obtidas da seguinte maneira: em um béquer de 100 ml, 5mM de acetato de zinco é adicionado com 50 ml de etanol puro, sob agitação mecânica de 5 minutos à temperatura ambiente, formando as nanopartículas de ZnO. Com esta solução obtida, foi realizada a deposição utilizando a técnica de *spin coating*. Uma quantidade de 2 gotas será fixada em que, a cada gota, o substrato será submetido a uma velocidade de rotação de 500 RPM, durante 30 segundos. Seguida de outra deposição de 2 gotas, a uma velocidade de rotação de 2000 RPM por 30 segundos. Este processo é repetido por cerca de três vezes, com o objetivo de aumentar a densidades das sementes que iniciam a formação no substrato.

Em uma segunda etapa do procedimento experimental, seguindo a técnica CBD, a próxima solução a base de nitratos de zinco é obtida utilizando um béquer de 100 ml com 50 ml de nitrato de Zn hexahidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$) a 0.1M e 50 ml de hexametilenoamina (HMTA) também a 0.1 M. Estes ficam sob um aquecedor-agitador, com agitação de 250 RPM até atingir uma temperatura de 90°C. Com o aumento do tempo e da temperatura, a solução transparente torna-se ligeiramente esbranquiçada em razão da precipitação de ZnO que finalmente leva à reação heterogênea e à deposição de ZnO no substrato de Si [114]. Ao chegar em 90°C, as amostras depositadas com a primeira solução no *spin coating* são imersas dentro desta segunda solução, permanecendo por 2 horas, sob agitação e temperatura constante. Um esquema ilustrativo, Figura 8, representa essa etapa do processo. Neste momento específico, a solução apresentará pH de 5.3. Após a conclusão deste procedimento, as amostras são removidas, lavadas em água deionizada e submetidas à secagem em um ambiente de nitrogênio.

Para o procedimento de duas etapas, após o crescimento das sementes que são formadas em cima do substrato, o *wafer* vai ao forno à

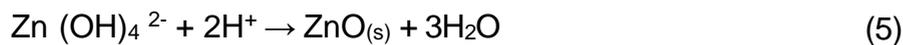
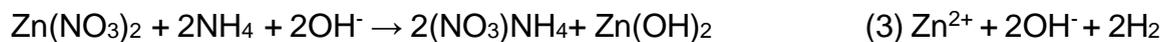
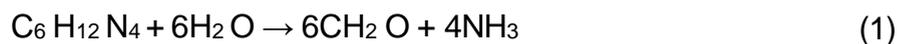
250 °C em ambiente ar por 30 minutos para que ocorra a remoção dos solventes. Após essa etapa, a amostra vai para o processo de banho químico, mencionado anteriormente.

Figura 8- Fluxograma esquemático do processo CBD



Fonte: Adaptado de [115].

O mecanismo de crescimento dos nanobastões de ZnO obtidos por meio do método CBD pode ser descrito pelo processo químico na solução precursora considerando-o da seguinte maneira:



A reação química em (1) está relacionada ao HTMA que se

decompõe em um pH ácido para formar formaldeído e amônia [116]. A segunda (2) representa a reação da amônia. A (3) demonstra a reação de nitrato de zinco, produzindo hidróxido de zinco e nitrato de amônio. E por fim, os dois últimos processos, (3) e (4), onde íons de hidroxila (OH^-) se combinam com íons zinco (Zn^{2+}) para formar um unidade intermediária de crescimento de hidróxido de zinco, $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$

(3) e devido à convecção de calor, difusão de íons e movimento de desregulação entre moléculas e íons em solução, aglomerados de ZnO são formados pelo reação de desidratação entre íons OH^- e H^+ (4).

Ao decorrer dessas etapas, à medida que as reações mencionadas ocorrem, aglomerados adicionais de ZnO começam a surgir na solução. Quando esta atinge um ponto de supersaturação, o processo de nucleação se inicia, dando origem as nanoestruturas de ZnO na solução [117].

Na prática, fazendo uso dos recursos existentes em laboratório, temos a Figura 9 representando a montagem para realização do processo CBD, na etapa de passo único.

Figura 9- Montagem experimental para o procedimento de banho químico



Fonte: A autora (2023)

Os substratos de silício, após passarem pela primeira etapa de deposição no *spin coating*, foram fixados em fórceps hemostáticos plásticos e imergidos na segunda solução de nitrato de zinco. Neste momento as três amostras ficaram imersas por 2 horas sob constante agitação e a uma temperatura de 90°C.

4.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

As técnicas de caracterização referem-se a métodos e ferramentas utilizados para analisar e descrever as propriedades, composição, estrutura, morfologia e comportamento de materiais, substâncias ou sistemas. Essas técnicas são fundamentais em várias áreas científicas e industriais para compreender melhor as características de materiais e produtos. As técnicas descritas abaixo foram utilizadas para realizar a caracterização das amostras de ZnO.

4.2.1 Difração de Raio X (DRX)

Os bastões de ZnO foram caracterizados por difração de raios X (DRX), em difratômetro de raios X da marca Rigaku, de modelo “SmartLab”, com radiação Cu_α ($\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$), instalado no Departamento de Física da UFPE. Foi utilizado um intervalo de varredura 2θ entre 25°– 60°, com passo de 0.01° e taxa de aquisição de 1 segundo. Durante esse período, a intensidade dos picos padrão de ZnO se destaca. Os padrões foram refinados por meio do método Rietveld, utilizando o software X’pert HighScore Plus, e foram comparados com as fichas cristalográficas presentes na biblioteca eletrônica PDF2. Esse procedimento considera todas as informações obtidas no difratograma experimental, empregando uma abordagem de mínimos quadrados para ajustar o perfil de referência até que coincida com o perfil medido.

O DRX representa uma técnica poderosa e não destrutiva para a caracterização de materiais cristalinos, a difração de raios X oferece *insights* valiosos sobre estruturas, fases, orientação dos cristais e outros parâmetros estruturais, como tamanho médio de grão, cristalinidade, tensão e defeitos. Nesta abordagem, os picos de difração de raios X resultam da interferência construtiva de um feixe monocromático espalhado em ângulos específicos pelos planos atômicos em uma dada rede cristalina na amostra. O difratograma resultante é uma representação única dos arranjos atômicos periódicos no material analisado [118].

Existem diversas vantagens da técnica de DRX em relação a algumas outras, tais como:

- A preparação da amostra não é destrutiva, é rápida e fácil;
- Possui alta precisão nos cálculos de espaçamento interplanar d ;
- Pode ser realizada diretamente no local do usuário;
- Permite a caracterização de monocristais, materiais amorfos e policristalinos;
- Possui um grandioso banco de dados de estruturas cristalinas, com padrões de DRX, disponível para milhares de sistemas de materiais;

4.2.2 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

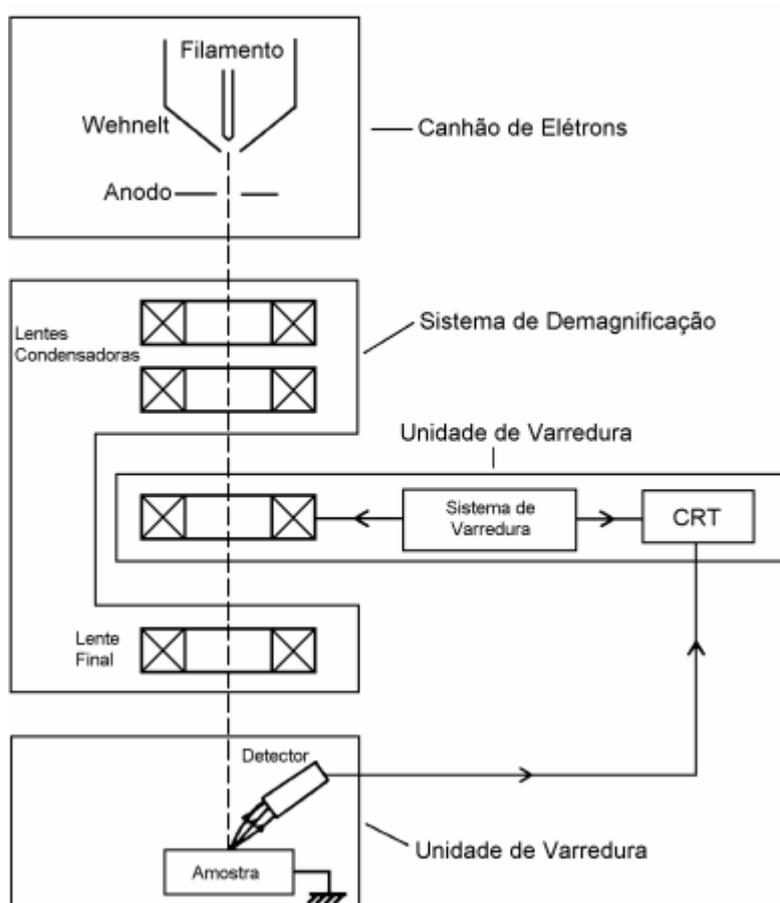
A morfologia que compõem a superfície do silício, foi analisada no microscópio eletrônico de varredura (MEV) da marca Zeiss, instalado também no Departamento de Física da UFPE. Essas imagens serviram como base para verificação das nanoestruturas que foram formadas ao decorrer do período de deposição e crescimento dos bastões com a técnica de CBD.

O MEV é composto por uma coluna óptico-eletrônica e uma câmara de amostras. A coluna é mantida sob vácuo e em sua parte superior encontra-se um canhão de elétrons, cuja função é emitir um feixe destas

partículas sobre a amostra a ser analisada. Ao longo do corpo da coluna são encontradas lentes eletromagnéticas, as quais são responsáveis por fazer com que o feixe seja focalizado em um diâmetro específico da amostra, de tal modo que quanto mais focalizado for o feixe, mais intensos serão os sinais emitidos a partir dele. Após penetrar na câmara de amostras o feixe de elétrons incide sobre a amostra, interagindo com ela, sofrendo variações em sua direção e velocidade de propagação. Os elétrons dispersados após ocorrer as 46 interações são captados por um detector e por meio das informações que eles carregam podem-se determinar propriedades da amostra como composição, topografia, potencial elétrico, campo magnético local, etc [119].

Esse esquema encontra-se representado na Figura 10.

Figura 10- Esquema dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)



Fonte: Adaptada de [119].

O feixe de elétrons gerado no interior do Microscópio Eletrônico de

Varredura (MEV) pode originar-se de diversas fontes, cada uma delas com propriedades específicas. A fonte mais comumente empregada é o filamento de tungstênio, que requer um vácuo de 10^{-4} Torr na coluna óptico-eletrônica e acelera seus elétrons com a aplicação de um potencial entre 5 e 40 kV. Outra opção é a fonte de LaB6, que possui uma vida útil superior à do filamento de tungstênio, mas exige um vácuo mais alto, de 10^{-7} Torr na coluna óptico- eletrônica. Também destacamos a fonte FEG (*Field Emission Gun*), que oferece a vantagem de produzir imagens com maior resolução, porém requer um ultra vácuo (10^{-9} Torr) e apresenta um feixe de elétrons menos estável [119].

4.2.3 Espectroscopia Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que possibilita a identificação da estrutura química do material sob análise. As informações são derivadas do espalhamento da radiação eletromagnética, ocorrendo após a interação desta com o material, que pode ser tanto inorgânico quanto orgânico. Quando os fótons da radiação incidem sobre o objeto em estudo, eles podem experimentar um espalhamento elástico – conhecido como espalhamento Rayleigh, o qual não é de interesse – ou um espalhamento inelástico, denominado espalhamento Raman. No último caso, o espalhamento é inelástico, resultando na emissão de fótons com energia ligeiramente maior ou menor que a inicial. Essa diferença de energia está associada à energia de vibração dos átomos impactados pela radiação, e é essa frequência de vibração que possibilita a identificação da natureza das ligações atômicas, fornecendo informações sobre a geometria molecular do material [120].

Na análise Raman, emprega-se um espectrômetro equipado com um feixe de radiação eletromagnética monocromática, que é direcionado para a amostra em estudo. O feixe disperso pela amostra é então coletado e encaminhado ao monocromador, responsável por separar os comprimentos de onda da luz coletada. Os diferentes comprimentos de

onda são subseqüentemente focalizados em um detector do tipo CCD (dispositivo de carga acoplada), que identifica a intensidade da radiação em cada comprimento de onda. Os valores de intensidade em relação ao comprimento de onda são transmitidos a um computador, o qual processa os dados e elabora o espectro de intensidades da luz dispersa. O filtro e o espelho dicróico desempenham papéis cruciais no espectrômetro Raman. No caso do feixe incidente, o espelho dicróico age como um espelho convencional, concentrando o feixe na amostra. Já no caso do feixe disperso, atua como um filtro rejeita-faixa (notch), bloqueando a passagem dos fótons dispersos elasticamente (a grande maioria), que não são relevantes para a análise Raman [121]. O equipamento pode ser visualizado na Figura 11.

Figura 11- Microscópio Raman



Fonte: LabRAM [122].

4.2.4 Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

O sistema de EDS é uma técnica de microanálise que, acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV), possibilita uma alta capacidade de ampliação e visualização da amostra para análises de

áreas específicas [123]. Seu princípio é que cada elemento tem estrutura atômica única, permitindo um conjunto de picos em seu espectro de emissão.

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um dispositivo que utiliza um feixe de elétrons para examinar a superfície da amostra, possibilitando a obtenção de imagens tridimensionais com alta resolução do material. Por outro lado, a Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS) viabiliza uma avaliação química qualitativa e semiquantitativa, concentrando-se na análise superficial da substância e fornecendo uma estimativa da concentração dos elementos presentes. Assim, para uma análise satisfatória, é crucial considerar a topografia da amostra, onde a planicidade e o polimento do material desempenham um papel significativo, impactando positivamente na precisão dos resultados semiquantitativos obtidos [123,124].

5 RESULTADOS E DISCURSÕES

5.1 PROCESSO DE OBTENÇÃO DOS BASTÕES

Inicialmente, os bastões foram obtidos tomando como base os processos de deposição, crescimento e tratamento térmico. Ao decorrer deste trabalho buscou-se a otimização do processo de deposição e síntese para a obtenção de melhores morfologias desses materiais. Portanto, foram investigados o processo de limpeza dos substratos e a duração da deposição, juntamente com a análise das condições de tratamento térmico e do procedimento de crescimento. O processo de limpeza adequada dos substratos, não só pode inibir a nucleação heterogênea, mas também pode ser alvo de auxílio na interação dada entre o substrato e os nanobastões [125,126]. O processo de limpeza pode ser responsável pelo condicionamento da superfície do substrato, visto que, para o silício, é possível obter superfícies hidrofóbicas ou hidrofílicas. A constatação desse fenômeno torna-se evidente por meio do procedimento de limpeza crítica RCA, amplamente reconhecido por resultar em um elevado grau de pureza. Ao submeter o substrato de silício ao banho em ácido fluorídrico (HF), a sua superfície obteve propriedades do tipo hidrofóbicas, pela passivação da superfície por hidrogênio [127].

A presença da camada de óxido nativo nas superfícies de silício confere propriedades hidrofílicas à superfície, facilitando a interação entre o óxido e os íons hidroxila. Sendo assim, os solventes que são utilizados na metodologia deste trabalho têm grande importância neste processo, visto que o solvente afeta não apenas a solubilidade dos compostos metálicos obtidos no meio da síntese, como também no comportamento de espalhamento da respectiva solução precursora sobre o substrato. Desta forma, as amostras de silício foram limpas seguindo o processo de limpeza simples, realizando apenas a remoção das impurezas orgânicas.

O processo de deposição utilizando a técnica de *spin coater* utilizou

de parâmetros fixos de rotação. Variando o processo de limpeza do substrato de silício entre a limpeza simples e a RCA. Todavia, nesta última etapa, a remoção dos óxidos nativos utilizando ácido fluorídrico foi omitida, a fim de prevenir potenciais complicações na interação entre o solvente presente na solução e a superfície tornada hidrofóbica após esse processo, conforme previamente mencionado. Com a variação desses fatores, procurou -se verificar a interferência do mantimento dos bastões em maiores tempo (2 horas) no ciclo de nucleação e crescimento. Prosseguindo para a fase de tratamento térmico em algumas amostras, com a finalidade de avaliar a alteração na formação de bastões entre aquelas que foram submetidas a esse processo e as que não foram. Estes aspectos serão apresentados e discutidos na seção posterior.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS BASTÕES DE ZnO: ANÁLISE DA MICROESTRUTURA E MORFOLOGIA

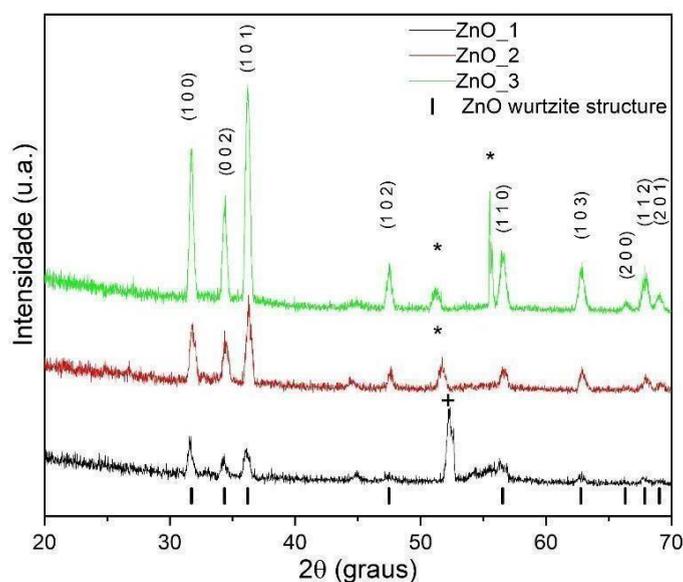
5.2.1 Nanobastões de ZnO obtidos a partir da técnica de CBD

Os nanobastões de óxido de zinco (ZnO) foram sintetizados sobre o substrato de silício utilizando o método químico de CBD para posterior utilização em técnicas de litografia. Para a análise estrutural foram utilizadas técnicas de caracterizações como difração de raios-x (DRX) e Raman. Nas condições de passo único, onde não ocorre tratamento térmico, foram produzidas três amostras no mesmo intervalo de tempo. Sendo assim, um estudo referente a estrutura cristalina dos materiais obtidos por meio da análise de DRX. As amostras ZnO_1, ZnO_2 e ZnO_3 foram cultivadas a partir das sementes do processo de nucleação sob o a superfície do substrato de silício. Os espectros de DRX dessas amostras são apresentados na Figura 12.

O padrão de DRX apresentado indica três reflexos de picos de ação da estrutura hexagonal wurtzita [(100), (002) e (101)], em $2\theta = 31,67^\circ$;

$2\theta=34,42^\circ$ e $2\theta=36,13^\circ$; demais picos também podem ser atribuídos à fase hexagonal do ZnO, com constante de rede $a=0,3250$ nm e $b=0,5207$ nm. Os picos de difração agudos e estreitos indicam que o material possui boa cristalinidade.

Figura 12- Padrão de DRX dos bastões produzidos em etapa única confirmando a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, pelo software X-Pert High-Score Plus



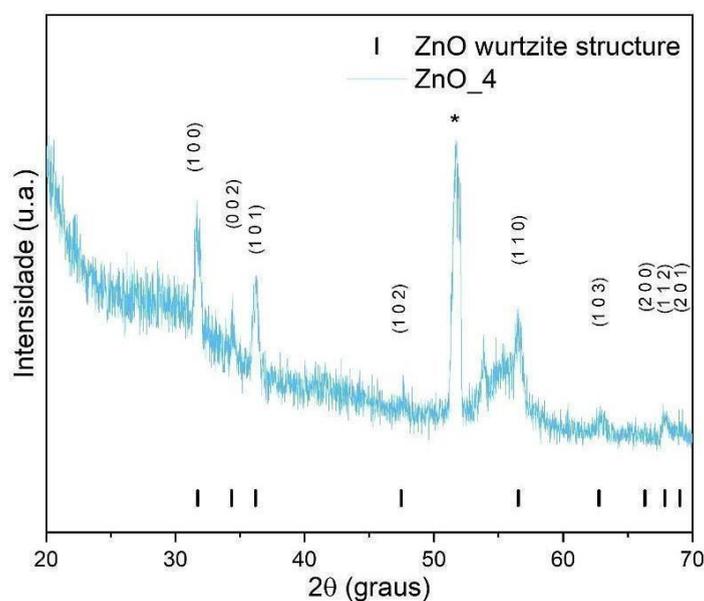
Fonte: A autora (2023)

Os picos destacados em (*) são correspondentes aos picos da fase trigonal do sódio (Na), que se encontra presente no procedimento como agente mineralizador, utilizado na correção do pH da solução. E em (+) temos a identificação do plano (1 0 0) do silício.

Seguindo a metodologia de duas etapas foi realizada a produção da amostra ZnO_4. Os padrões de DRX para esse procedimento são apresentados na Figura 13. Cada pico identificado numericamente corresponde a formação estrutural da wurtzita como era esperado.

A representação por (*) está relacionada ao pico do sódio que se fez presente na preparação dessa amostra, mais uma vez atuando como agente regulador do pH da solução dos precursores.

Figura 13- Padrão de DRX dos bastões produzidos em duas etapas confirmando a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, pelo software X-Pert Hugh-Score Plus



Fonte: A autora (2023)

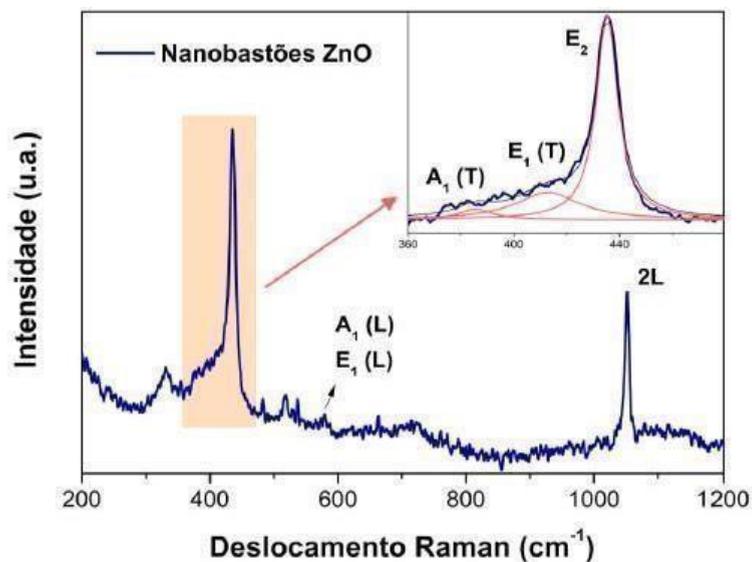
Assim, no procedimento experimental, que consistiu tanto na etapa única quanto na etapa dupla, observou-se pelos padrões de DRX a presença da fase hexagonal wurtzita nas nanoestruturas formadas na superfície do substrato de silício. Este que passou pelo processo de limpeza RCA a qual espera-se evitar a nucleação heterogênea por possíveis impurezas presentes na superfície do silício [128] e conseguir maior molhabilidade da solução precursora na superfície para que ocorra o crescimento desses bastões. A qual, foi conseguida a partir da interação entre o solvente da solução (polar) e os grupos funcionais de oxigênio presentes na camada de óxido, que tornam essa superfície hidrofílica [127].

Para cada etapa foram realizadas suas respectivas caracterizações. A espectroscopia micro-Raman foi feita como uma análise complementar para caracterizar estruturalmente os nanobastões de ZnO, através do estudo dos modos ópticos vibracionais ativos do material por interações de espalhamento inelástico. Na análise de DRX (Figura 12 e 13) foi

identificada a fase hexagonal do tipo wurtzita, que corresponde ao grupo espacial C_{6v}^4 (ou P_63mc) e conforme afirma Sharma *et al.* [129] e Bhunia *et al.* [130] essa é a estrutura mais comum e estável para o óxido de zinco. Dessa forma, teoricamente de acordo com as regras de seleção, os modos ativos de primeira ordem para esse tipo de estrutura são: A1 (T e L), E1 (T e L) e E2 (baixo e alto), sendo T abreviação para vibrações, com polarização na direção transversal, e L, na longitudinal [131]. A Figura 14 apresenta o espectro experimental obtido para a amostra ZnO_3 sob o substrato de silício, que apresentou melhor sinal-ruído e representa a composição das demais amostras preparadas. Devido à alta resolução espacial do micro-Raman, de 0,6 μm , foi possível obter com precisão apenas o sinal dos nanobastões de ZnO. Foram identificados em 385,5 cm^{-1} , 412,8 cm^{-1} e 435,3 cm^{-1} os modos A1 (T), E1 (T) e E2 alto, respectivamente, comprovando a fase estudada e sua cristalinidade [132].

Essas bandas foram identificadas através da deconvolução com função lineshape lorentziana. O modo E2 alto é atribuído à vibração apolar do oxigênio, sendo estudado por Alim e colaboradores (2005) que impurezas na estrutura podem ser responsáveis pelo deslocamento dessas bandas em relação ao material na forma bulk. Outros motivos para as mudanças observadas nos espectros são: 1) a presença de defeitos, muito comuns em sínteses químicas como as realizadas nesse trabalho, ou, 2) de maior interesse no âmbito dessa pesquisa, devido ao crescimento de cristais na escala nanométrica e o conseqüente confinamento quântico que altera a estrutura eletrônica do ZnO.

Figura 14- Espectro Raman dos nanobastões de ZnO (Insert: zoom na região e 360 a 480 cm^{-1} com deconvolução lorentziana da banda).

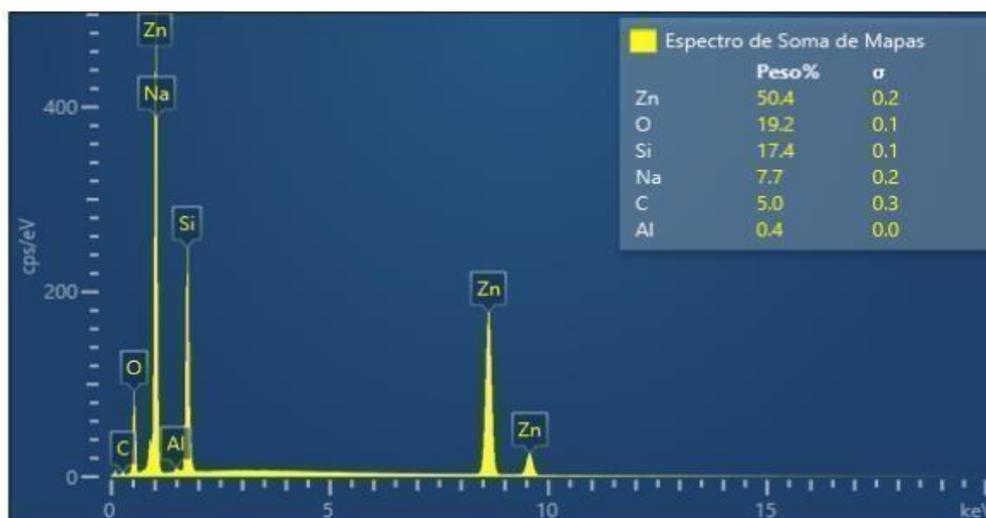


Fonte: A autora (2023).

Os sinais abaixo de 130 cm^{-1} não foram obtidos, devido limitações instrumentais relacionadas ao filtro do espalhamento Rayleigh do equipamento, como o modo E2 baixo, que ocorre em torno de 102 cm^{-1} . Já os modos A1 (L) e E1 (L) são vistos sobrepostos em um sinal fraco, com uma banda em torno de 580 cm^{-1} . A banda em $330,5 \text{ cm}^{-1}$ pode ser correlacionada a um modo de segunda ordem comumente observado na literatura, assim como a banda em $1051,5 \text{ cm}^{-1}$, referente ao acoplamento de 2 modos longitudinais (2L). Outros sinais também são observados e, segundo Kunert [130], são modos induzidos pelo tratamento realizado nas amostras, como o tratamento térmico adotado em ZnO_3.

Para verificar a química dos elementos presentes nas amostras foi realizada a técnica de espectroscopia por energia dispersiva (EDS) que é uma análise elementar, visto que cada elemento tem uma assinatura de absorção e outra de emissão. A Figura 15 representa o EDS da amostra ZnO_3. Como as amostras foram feitas seguindo o uso dos mesmos materiais, não houve a precisão de realizar o EDS para cada uma delas.

Figura 15- Espectroscopia por energia dispersiva da amostra ZnO_3

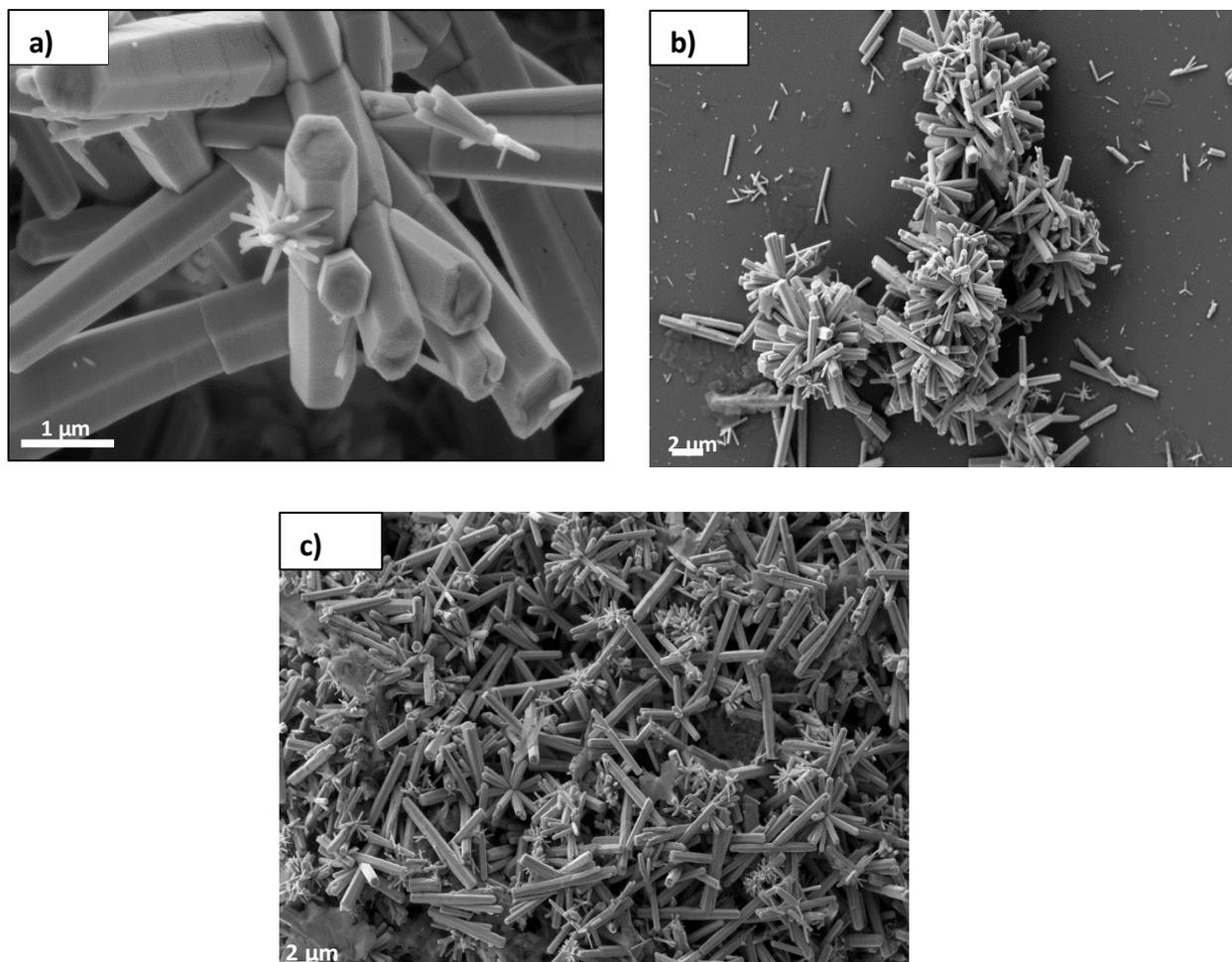


Fonte: A autora (2023).

Foram detectados sinais de zinco e oxigênio em maiores quantidades, como era esperado para que houvesse a formação do ZnO. O silício correspondendo ao substrato, visto que os nanobastões crescem em pontos de nucleação, não ocupando necessariamente toda a superfície do substrato. O carbono, sódio e alumínio estão detectados em menores quantidades pois encontram-se presente ao intermédio ao meio externo da amostra, como no *stab*, na atuação de regularizar o pH ou na fita de carbono.

Por fim, foram realizadas a caracterização morfológica das nanoestruturas. A Figura 16 exibe as imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras obtidas através do processo de etapa única, evidenciando as formações das estruturas nanométricas em formatos hexagonais.

Figura 16 - Imagens de MEV das amostras (a) ZnO_1, (b) ZnO_2 e (c) ZnO_3



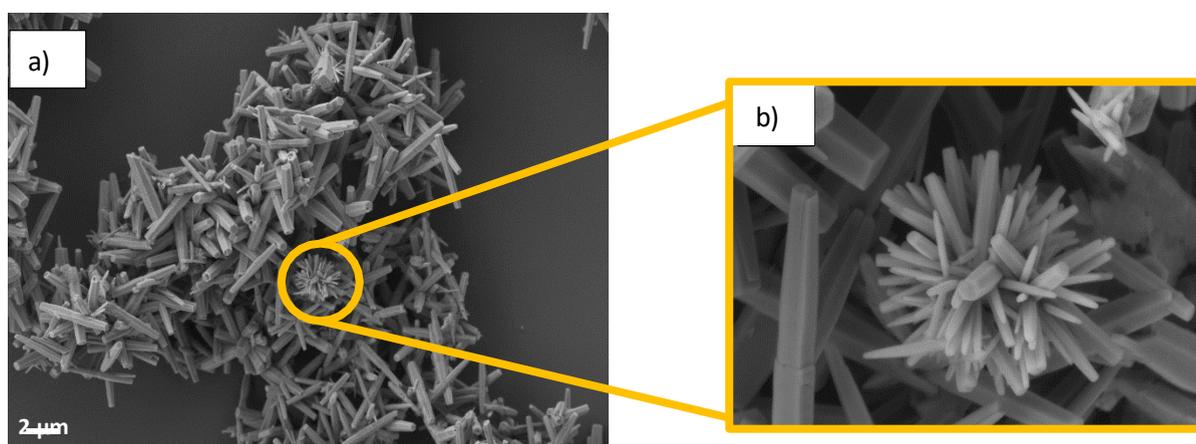
Fonte: A autora (2023)

O MEV da amostra ZnO_1 (Figura 16 (a)) exibiu a morfologia de alguns nanobastões em formato hexagonal, a qual faz parte dos objetivos deste trabalho produzir nanoestruturas que atendessem a esse formato. A Figura 16 (b) apresenta um aglomerado desses bastões na superfície do silício, preservando sua morfologia estrutural para distintas direções de crescimento. Em comparação com os padrões de DRX, os picos intensificaram-se em relação à primeira amostra, visto que ocorreu uma maior concentração desse material nessa região. Segundo Eguilberto *et al* [133] essas estruturas mantêm esse formato em razão dos controles de parâmetros experimentais utilizados durante o crescimento. Na Figura 16 (c), observou-se uma ampliação da área de crescimento dos nanobastões, resultando na formação de extensos aglomerados na superfície do silício, o que proporcionou obter os padrões de DRX com picos bem mais definidos

e agudos. Os bastões seguiram orientações diferentes de crescimento, mas preservaram sua estrutura hexagonal ao longo de seu comprimento.

Ao se tratar da amostra com dupla etapa, ZnO_4, em que ocorreu o tratamento térmico a 250° C após a etapa de deposição com o *spin coater*, anteriormente ao processo de CBD. Essa amostra apresentou em sua morfologia a formação de nanoflores de ZnO, como mostrado no MEV da Figura 17.

Figura 17- Imagens de MEV para as nanoestruturas de ZnO formadas na superfície do substrato de silício. Em (a) aglomerado de nanobastões e em (b) nanoflores de ZnO.



Fonte: A autora (2023).

Segundo Gue *et al* [134], as diferentes morfologias podem ser atribuídas a diferentes tratamentos térmicos realizados na amostra e ao modo a qual elas foram produzidas, como já mencionado ao decorrer deste trabalho. Na Figura 17 (a) observa-se a formação dos nanobastões em formato alongado e hexagonal, como já caracterizado para outras amostras anteriormente. Mas neste caso, ao ser aproximada a imagem, há a formação de uma nova morfologia estrutural, as nanoflores de ZnO (Figura 17 (b)). Estas são de aplicações em várias áreas [135 – 137] e chamam a atenção por os bastões crescerem na forma de wurtzita em formato de flor, o que origina as nanoflores de ZnO. Estas nanoestruturas

são mencionadas e apresentadas sua morfologia na introdução deste trabalho, onde são formadas pelos bastões de ZnO crescendo no formato peculiar de uma flor em meio aos demais bastões que se fazem presente ao aglomerado dessas nanoestruturas.

6 CONCLUSÕES

O presente trabalho destacou o processo de fabricação de nanoestruturas de óxido de zinco, produzidas por métodos químicos. Considerando as diferenças estruturais existentes entre o substrato de silício (Si) e o ZnO, se faz importante o aprimoramento da morfologia através da variação dos distintos parâmetros que possam interferir nesse processo.

Os nanobastões de ZnO foram produzidos a partir do método de deposição por banho químico (CBD), tendo como principais vantagens a facilidade de preparo e a estabilidade química da solução dos precursores. As conclusões que foram obtidas são resultantes dos estudos comparativos entre os dois métodos de produção das amostras (com um ou com duas etapas), que levaram em consideração a metodologia de preparo, a temperatura de crescimento e a limpeza do substrato.

A priori, destaca-se o processo de limpeza crítica RCA utilizada para todos os substratos de silício, em que com a remoção dos contaminantes foi possível realizar uma deposição mais homogênea no *spin coating*, sem que houvesse pontos de formação de bolhas ou gotículas d'água. Conduzindo para um processo de nucleação mais eficiente.

As análises de DRX e Raman, que são caracterizações estruturais, apresentaram em seus respectivos resultados espectros característicos do ZnO. As amostras que apresentaram uma menor região de aglomerados com o crescimento dos bastões originaram espectros de DRX em menor intensidade, mas mesmo assim comprovaram a formação dos bastões de ZnO, por apresentarem picos coincidentes com os que são abordados na literatura. O Raman realizado para as amostras comprovou a existência da banda de ZnO com compatibilidade com outros estudos já existentes e referente a técnica de EDS, houve a confirmação dos elementos químicos presentes nas amostras, onde tais correspondem ao que era esperado diante do que foi utilizado durante todas as etapas de procedimento

experimental.

Por fim, a morfologia das amostras foram confirmadas pelo uso do MEV, onde os resultados mostraram nanobastões de boa qualidade com formato almejado, de wurtzita, ao longo de toda sua estrutura. Tanto para as amostras realizadas para uma ou duas etapas.

Na literatura existem diversas abordagens referente ao uso do ZnO para a fabricação de estruturas em escala nanométrica. Essa área tem crescido exponencialmente em razão de utilizar de métodos químicos acessíveis e com baixo custo, capazes de entregar bons resultados. Na literatura há diversas menções sobre esse assunto. Todavia, mesmo com uma ampla área de aplicações, não há estudos que utilizem o nanobastões de ZnO como material base para estudos em microscópios de feixe iônico focalizado (FIB), por exemplo.

De modo geral, diante de tais conclusões apresentadas, a técnica de deposição por banho químico se mostrou eficiente para que ocorresse a formação dos nanobastões capazes de serem utilizados em procedimento mais avançados como litografia por feixe de íons focado. Destaca-se ainda que esses nanomateriais são base para grandes avanços no meio científico com o uso do FIB. Equipamento de ponta encontrado em poucas regiões do Brasil, mas presente no Departamento de Física da UFPE.

A utilização de nanobastões de ZnO na linha de spintrônica com a manipulação ou sua modificação pelo uso do FIB, são perspectivas que podem ser alcançadas a curto prazo em razão de ser uma área promissa, onde a UFPE tem o privilégio de possuir o equipamento.

6.1 PERSPECTIVAS

- Produzir nanobastões de ZnO investigando as alterações de parâmetros como: tempo, deposição e tratamento térmico;
- Aprimorar o processo de síntese de deposição por banho químico (CBD) para obtenção dos bastões crescidos perpendicularmente ao plano do substrato.
- Fazer estudo da interferência da limpeza crítica RCA na deposição por *spin coater*;
- Analisar a interferência do processo de nucleação na orientação de crescimento dos nanobastões.
- Fabricar bastões dopados com metais de transição: níquel, cobalto ou cobre;
- Realizar medidas magnéticas para o conhecimento das propriedades magnéticas intrínsecas do material;
- Utilizar o FIB para realizar manipulações e modificações nas nanoestruturas dos bastões de ZnO;

REFERÊNCIAS

- [1] D. Segets, J. Gradl, R.K. Taylor, V. Vassilev, W. Peukert, Analysis of Optical Absorbance Spectra for the Determination of ZnO Nanoparticle Size Distribution, Solubility, and surface Energy, *ACS Nano* 3 (2009) 1703–1710. <https://doi.org/10.1021/nn900223b>.
- [2] C. Liu, L. Zhao, B. Wang, P. Sun, Q. Wang, Y. Gao, X. Liang, T. Zhang, G. Lu, Acetone gas sensor based on NiO/ZnO hollow spheres: Fast response and recovery, and low (ppb) detection limit, *J Colloid Interface Sci* 495 (2017) 207–215. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.106>.
- [3] S. Raha, Md. Ahmaruzzaman, ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, *Nanoscale Adv* 4 (2022) 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>.
- [4] A. Sulciute, K. Nishimura, E. Gilshtein, F. Cesano, G. Viscardi, A.G. Nasibulin, Y. Ohno, S. Rackauskas, ZnO Nanostructures Application in Electrochemistry: Influence of Morphology, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 1472–1482. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c08459>.
- [5] S. Goel, B. Kumar, A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures, *J Alloys Compd* 816 (2020) 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>.
- [6] M. Chaari, A. Matoussi, Electrical conduction and dielectric studies of ZnO pellets, *Physica B Condens Matter* 407 (2012) 3441–3447. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2012.04.056>.
- [7] R.R. Menezes, P.M. Souto, R.H.G.A. Kiminami, Sinterização de cerâmicas em microondas. Parte II: sinterização de varistores ZnO-CuO, ferrita e porcelanas, *Cerâmica* 53 (2007) 108–115. <https://doi.org/10.1590/S0366-69132007000200002>.

- [8] Z. Chen, C. Han, F. Wang, C. Gao, P. Liu, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, Precise control of watercontent on the growth kinetics of ZnO quantum dots, *J Cryst Growth* 511 (2019) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.039>.
- [9] F. Wu, Y. Zhao, H. Zhang, Y. Tong, Device architecture engineering in polymer/ZnO quantum dots/ZnO array ternary hybrid solar cells, *Applied Physics A* 120 (2015) 941– 947. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9260-7>.
- [10] Z. Yong-Zhe, W. Li-Hui, L. Yan-Ping, X. Er-Qing, Y. De, C. Jiang-Tao, Preparation of ZnO Nanospheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chinese Physics Letters* 26 (2009) 038201. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/3/038201>.
- [11] D.C. Onwudiwe, T. Arfin, C.A. Strydom, Surfactant mediated synthesis of ZnO nanospheres at elevatedtemperature, and their dielectricproperties, *Superlattices Microstruct* 81 (2015) 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.02.003>.
- [12] C. Yang, Q. Li, L. Tang, A. Bai, H. Song, Y. Yu, Monodispersed colloidal zinc oxide nanospheres with various size scales: synthesis, formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity, *J Mater Sci* 51 (2016) 5445–5459. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9848-0>.
- [13] Z. Fakhroueian, F.M. Harsini, F. Chalabian, F. Katouzian, A. Shafiekhani, P. Esmaeilzadeh, Influence of Modified ZnO Quantum Dots and Nanostructures as New Antibacterials, *Adv Nanopart* 02 (2013) 247– 258. <https://doi.org/10.4236/anp.2013.23035>.
- [14] R. Hamed, S. Sawalha, M. Assali, R.A. Shqair, A. Al-Qadi, A. Hussein, R. Alkowni, S. Jodeh, Visible light-driven ZnO nanoparticles/carbon nanodots hybrid for broad-spectrum antimicrobial activity, *Surfaces and Interfaces* 38 (2023) 102760. <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2023.102760>.
- [15] A.E.C. da Silva, M.F. Rosa, D.C. Dragunski, Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO obtidas por calcinação de nanofios eletrofiados,

- Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas 21 (2020) 71–85. <https://doi.org/10.37779/dscnt.v21n1-006>.
- [16] S.S. Silva, F. Magalhães, M.T.C. Sansiviero, Nanocompósitos semicondutores ZnO/TiO₂: testes fotocatalíticos, *Quim Nova* 33 (2010) 85–89. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422010000100016>.
- [17] A.G. Hernandez, A.S. Mendoza Villeda, L. Martínez Ayala, Caracterización morfológica de nanotubos de ZnO, *TEPEXI Boletín Científico de La Escuela Superior Tepeji Del Río* 7 (2020) 1–4. <https://doi.org/10.29057/estr.v7i13.5107>.
- [18] S. Kouser, A. Hezam, K. Namratha, K. Byrappa, S.A. Khanum, Morphology effect on photocatalytic activity of self-doped ZnO nanoflowers, *Journal of the Iranian Chemical Society* 20 (2023) 2561–2568. <https://doi.org/10.1007/s13738-023-02854-2>.
- [19] Z. Yang, X. Wen, X. Guo, Y. Chen, L. Gao, R. Wei, X. Pan, J. Zhang, G. Xiao, *CO spillover induced by bimetallic xZnO@yCuO active centers for enhancing C–C coupling over electrochemical CO₂ reduction, *Sep Purif Technol* 332 (2024) 125870. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2023.125870>.
- [20] W.Z.C.W.L.Z.X.C. Junli Xue, Preparation of nano-sized zinc oxide by adjusting the reaction system alkalinity and its antibacterial properties, *Functional Materials* 30 (2023). <https://doi.org/10.15407/fm30.04.620>.
- [21] H. Plank, R. Winkler, C.H. Schwalb, J. Hütner, J.D. Fowlkes, P.D. Rack, I. Utke, M. Huth, Focused Electron Beam-Based 3D Nanoprinting for Scanning Probe Microscopy: A Review, *Micromachines (Basel)* 11 (2019) 48. <https://doi.org/10.3390/mi11010048>.
- [22] Y. Chen, Nanofabrication by electron beam lithography and its applications: A review, *Microelectron Eng* 135 (2015) 57–72. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2015.02.042>.
- [23] W. Zhang, A. Potts, D.M. Bagnall, B.R. Davidson, High-resolution

- electron beam lithography for the fabrication of high-density dielectricmetamaterials, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3714–3717. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2006.09.011>.
- [24] A. Fernández-Pacheco, L. Skoric, J.M. De Teresa, J. Pablo-Navarro, M. Huth, O. V. Dobrovolskiy, Writing 3D Nanomagnets Using Focused Electron Beams, *Materials* 13 (2020) 3774. <https://doi.org/10.3390/ma13173774>.
- [25] C. Mayrinck, E. Raphael, J.L. Ferrari, M.A. Schiavon, Synthesis, Properties and Applications of Nanostructured Zinc Oxide, *Revista Virtual de Química* 6 (2014). <https://doi.org/10.5935/1984-6835.20140078>.
- [26] F. José Arnold, O pre-tensionamento mecanico emtransdutores piezoelétricos, Universidade Estadual de Campinas, 1995. <https://doi.org/10.47749/T/UNICAMP.1995.92828>.
- [27] C.-L. Kuo, C.-L. Wang, H.-H. Ko, W.-S. Hwang, K. Chang, W.-L. Li, H.-H. Huang, Y.-H. Chang, M.-C. Wang, Synthesis of zincoxide nanocrystalline powders forcosmeticapplications, *Ceram Int* 36 (2010) 693–698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.10.011>.
- [28] N.K. Hassan, M.R. Hashim, Y. Al-Douri, Morphology and opticalinvestigations of ZnO pyramids and nanoflakes for optoelectronic applications, *Optik (Stuttg)* 125 (2014) 2560–2564. <https://doi.org/10.1016/j.ijleo.2013.10.023>.
- [29] A.B. Djurišić, A.M.C. Ng, X.Y. Chen, ZnO nanostructures foroptoelectronics: Material properties and device applications, *Prog Quantum Electron* 34 (2010) 191–259. <https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2010.04.001>.
- [30] S.M. Sultan, O.D. Clark, T.B. Masaud, Q. Fang, R. Gunn, M.M.A. Hakim, K. Sun, P. Ashburn, H.M.H. Chong, Remote plasma enhanced atomic layerdeposition of ZnO for thin film electronic applications, *Microelectron Eng* 97 (2012) 162–165. <https://doi.org/10.1016/j.mee.2012.04.019>.

- [31] D.K. Sharma, S. Shukla, K.K. Sharma, V. Kumar, A review on ZnO: Fundamental properties and applications, *Mater Today Proc* 49 (2022) 3028–3035. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.10.238>.
- [32] J.S. Goo, J.-H. Lee, S.-C. Shin, J.-S. Park, J.W. Shim, Undoped ZnO electrodes for low-cost indoor organic photovoltaics, *J Mater Chem A Mater* 6 (2018) 23464–23472. <https://doi.org/10.1039/C8TA08432G>.
- [33] M.A. Borysiewicz, ZnO as a Functional Material, a Review, *Crystals (Basel)* 9 (2019) 505. <https://doi.org/10.3390/cryst9100505>.
- [34] Transparent conductive zinc oxide: basics and applications in thin film solar cells, *Choice Reviews Online* 45 (2008) 45-6197-45–6197. <https://doi.org/10.5860/CHOICE.45-6197>.
- [35] H. Morkoç, Ü. Özgür, *Zinc Oxide*, Wiley, 2009. <https://doi.org/10.1002/9783527623945>.
- [36] S.K. Bajpai, M. Jadaun, S. Tiwari, Synthesis, characterization and antimicrobial applications of zinc oxide nanoparticles loaded gum acacia/poly(SA) hydrogels, *Carbohydr Polym* 153 (2016) 60–65. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.07.019>.
- [37] T.S. Balogh, M.V.R. Velasco, C.A. Pedriali, T.M. Kaneko, A.R. Baby, Proteção à radiação ultravioleta: recursos disponíveis na atualidade em fotoproteção, *An Bras Dermatol* 86 (2011) 732–742. <https://doi.org/10.1590/S0365-05962011000400016>.
- [38] Y.Q. Fu, J.K. Luo, X.Y. Du, A.J. Flewitt, Y. Li, G.H. Markx, A.J. Walton, W.I. Milne, Recent developments on ZnO films for acoustic wave based bio-sensing and microfluidic applications: a review, *Sens Actuators B Chem* 143 (2010) 606–619. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.10.010>.
- [39] P.K. Aspoukeh, A.A. Barzinjy, S.M. Hamad, Synthesis, properties and uses of ZnO nanorods: a mini review, *Int Nano Lett* 12 (2022) 153–168. <https://doi.org/10.1007/s40089-021-00349-7>.
- [40] M. Ni, J. Chen, C. Wang, Y. Wang, L. Huang, W. Xiong, P. Zhao, Y. Xie, J. Fei, A high-sensitive dopamine electrochemical sensor based on

- multilayer Ti₃C₂ MXene, graphitized multi-walled carbon nanotubes and ZnO nanospheres, *Microchemical Journal* 178 (2022) 107410. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2022.107410>.
- [41] V. Consonni, A.M. Lord, Polarity in ZnO nanowires: A critical issue for piezotronic and piezoelectric devices, *Nano Energy* 83 (2021) 105789. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2021.105789>.
- [42] S. V. Gudkov, D.E. Burmistrov, D.A. Serov, M.B. Rebezov, A.A. Semenova, A.B. Lisitsyn, A Mini Review of Antibacterial Properties of ZnO Nanoparticles, *Front Phys* 9 (2021). <https://doi.org/10.3389/fphy.2021.641481>.
- [43] O. Eskikaya, S. Ozdemir, G. Tollu, N. Dizge, R. Ramaraj, A. Manivannan, D. Balakrishnan, Synthesis of two different zinc oxide nanoflowers and comparison of antioxidant and photocatalytic activity, *Chemosphere* 306 (2022) 135389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2022.135389>.
- [44] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara, Formation of Titanium Oxide Nanotube, *Langmuir* 14 (1998) 3160–3163. <https://doi.org/10.1021/la9713816>.
- [45] S. Raha, Md. Ahmaruzzaman, ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives, *Nanoscale Adv* 4 (2022) 1868–1925. <https://doi.org/10.1039/D1NA00880C>.
- [46] M.T. Noman, N. Amor, M. Petru, Synthesis and applications of ZnO nanostructures (ZONSs): a review, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 47 (2022) 99–141. <https://doi.org/10.1080/10408436.2021.1886041>.
- [47] Z. Fakhroueian, F.M. Harsini, F. Chalabian, F. Katouzian, A. Shafiekhani, P. Esmaeilzadeh, Influence of Modified ZnO Quantum Dots and Nanostructures as New Antibacterials, *Adv Nanopart* 02 (2013) 247–258. <https://doi.org/10.4236/anp.2013.23035>.

- [48] C. Yang, Q. Li, L. Tang, A. Bai, H. Song, Y. Yu, Monodispersed colloidal zinc oxide nanospheres with various size scales: synthesis, formation mechanism, and enhanced photocatalytic activity, *J Mater Sci* 51 (2016) 5445–5459. <https://doi.org/10.1007/s10853-016-9848-0>.
- [49] D.C. Onwudiwe, T. Arfin, C.A. Strydom, Surfactant mediated synthesis of ZnO nanospheres at elevated temperature, and their dielectric properties, *Superlattices Microstruct* 81 (2015) 215–225. <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.02.003>.
- [50] Z. Yong-Zhe, W. Li-Hui, L. Yan-Ping, X. Er-Qing, Y. De, C. Jiang-Tao, Preparation of ZnO Nanospheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chinese Physics Letters* 26 (2009) 038201. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/3/038201>.
- [51] F. Wu, Y. Zhao, H. Zhang, Y. Tong, Device architecture engineering in polymer/ZnO quantum dots/ZnO array ternary hybrid solar cells, *Applied Physics A* 120 (2015) 941–947. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9260-7>.
- [52] Z. Chen, C. Han, F. Wang, C. Gao, P. Liu, Y. Ding, S. Zhang, M. Yang, Precise control of water content on the growth kinetics of ZnO quantum dots, *J Cryst Growth* 511 (2019) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2019.01.039>.
- [53] Z. Yong-Zhe, W. Li-Hui, L. Yan-Ping, X. Er-Qing, Y. De, C. Jiang-Tao, Preparation of ZnO Nanospheres and Their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells, *Chinese Physics Letters* 26 (2009) 038201. <https://doi.org/10.1088/0256-307X/26/3/038201>.
- [54] F. Wu, Y. Zhao, H. Zhang, Y. Tong, Device architecture engineering in polymer/ZnO quantum dots/ZnO array ternary hybrid solar cells, *Applied Physics A* 120 (2015) 941–947. <https://doi.org/10.1007/s00339-015-9260-7>.
- [55] Z. Fakhroueian, F.M. Harsini, F. Chalabian, F. Katouzian, A. Shafiekhani, P. Esmaeilzadeh, Influence of Modified ZnO Quantum Dots and Nanostructures as New Antibacterials, *Adv Nanopart* 02 (2013) 247–

258. <https://doi.org/10.4236/anp.2013.23035>.
- [56] C. Zhu, B. Lu, Q. Su, E. Xie, W. Lan, A simple method for the preparation of hollow ZnO nanospheres for use as a high performance photocatalyst, *Nanoscale* 4 (2012) 3060. <https://doi.org/10.1039/c2nr12010k>.
- [57] S. Goel, B. Kumar, A review on piezo-/ferro-electric properties of morphologically diverse ZnO nanostructures, *J Alloys Compd* 816 (2020) 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>.
- [58] A.D. Faisal, R.A. Ismail, W.K. Khalef, E.T. Salim, Synthesis of ZnO nanorods on a silicon substrate via hydrothermal route for optoelectronic applications, *Opt Quantum Electron* 52 (2020) 212. <https://doi.org/10.1007/s11082-020-02329-1>.
- [59] A.E.C. da Silva, M.F. Rosa, D.C. Dragunski, Síntese e caracterização de nanopartículas de ZnO obtidas por calcinação de nanofios eletrofiados, *Disciplinarum Scientia - Ciências Naturais e Tecnológicas* 21 (2020) 71–85. <https://doi.org/10.37779/dscnt.v21n1-006>.
- [60] K.S. Srikanth, A. Wazeer, P. Mathiyalagan, S. Vidya, K. Rajput, H.S. Kushwaha, Piezoelectric properties of ZnO, in: *Nanostructured Zinc Oxide*, Elsevier, 2021: pp. 717–736. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818900-9.00024-3>.
- [61] S. Naderi, S. Javaheri, M. Shahrokhi, B.A. Nia, S. Shahmoradi, Optical properties of zigzag and armchair ZnO nanoribbons, *Physica E Low Dimens Syst Nanostruct* 124 (2020) 114218. <https://doi.org/10.1016/j.physe.2020.114218>.
- [62] T.R. Giraldo, J.P. Swerts, M.A. Vicente, V.R. de Mendonça, E.C. Paris, C. Ribeiro, Utilização de partículas de ZnO:Mn para a degradação do azul de metileno por processo de fotocatalise, *Cerâmica* 62 (2016) 345–350. <https://doi.org/10.1590/0366-69132016623642000>.
- [63] V.J. Raj, R. Ghosh, A. Girigoswami, K. Girigoswami, Application of zinc oxide nanoflowers in environmental and biomedical science, *BBA Advances* 2 (2022) 100051. <https://doi.org/10.1016/j.bbadv.2022.100051>.

- [64] R. Biswas, B. Banerjee, M. Saha, I. Ahmed, S. Mete, R.A. Patil, Y.-R. Ma, K.K. Haldar, Green Approach for the Fabrication of Au/ZnO Nanoflowers: A Catalytic Aspect, *The Journal of Physical Chemistry C* 125 (2021) 6619–6631. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10149>.
- [65] A. Katiyar, N. Kumar, R.K. Shukla, A. Srivastava, Substrate free ultrasonic-assisted hydrothermal growth of ZnO nanoflowers at low temperature, *SN Appl Sci* 2 (2020) 1386. <https://doi.org/10.1007/s42452-020-3186-1>.
- [66] M. Kwoka, A. Kulis-Kapuscinska, D. Zappa, E. Comini, J. Szuber, Novelinsight on the local surface properties of ZnO nanowires, *Nanotechnology* 31 (2020) 465705. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8dec>.
- [67] Q.C. Bui, G. Ardila, E. Sarigiannidou, H. Roussel, C. Jiménez, O. Chaix-Pluchery, Y. Guerfi, F. Bassani, F. Donatini, X. Mescot, B. Salem, V. Consonni, Morphology Transition of ZnO from Thin Film to Nanowires on Silicon and its Correlated Enhanced Zinc Polarity Uniformity and Piezoelectric Responses, *ACS Appl Mater Interfaces* (2020) acsami.0c04112. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c04112>.
- [68] X. Li, Y. Li, G. Sun, B. Zhang, Y. Wang, Z. Zhang, Enhanced CH₄ sensitivity of porous nanosheets-assembled ZnO microflower by decoration with Zn₂SnO₄, *Sens Actuators B Chem* 304 (2020) 127374. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2019.127374>.
- [69] S. Goel, B. Kumar, A review on piezo-/ferro-electricproperties of morphologically diverse ZnO nanostructures, *J Alloys Compd* 816 (2020) 152491. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152491>.
- [70] D.M. Mattox, Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review, *Journalof Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films* 7 (1989) 1105–1114. <https://doi.org/10.1116/1.576238>.
- [71] Karen A. Reinhardt, Kern Werner, *Handbookof Silicon Wafer Cleaning Technology*, Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01001-X>.
- [72] L.K.C. da S. de Assis, PREPARAÇÃO DE FILME DE GRANADA DE

ÍTRIO E FERRO SOBRE SUBSTRATO DE SILÍCIO (100), Dissertação de Mestrado (2021).

- [73] R.E.N. J. Rużyłło, Proceedings of the Second International Symposium on Cleaning Technology in Semiconductor Device Manufacturing, Electrochemical Society, Electrochemical Society, Eds (1992).
- [74] H.C. van Deventer, R.M.H. Heijmans, DRYINGWITHSUPERHEATED STEAM, Drying Technology 19 (2001) 2033–2045. <https://doi.org/10.1081/DRT-100107287>.
- [75] M. Prat, On the influence of pore shape, contact angle and film flows on drying of capillary porous media, Int J Heat Mass Transf 50 (2007) 1455–1468. <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2006.09.001>.
- [76] J. Lauerhaas, P.W. Mertens, W. Fyen, K. Kenis, M. Meuris, T. Nicolosi, M. Bran, B. Fraser, C. Franklin, Y. Wu, M. Heyns, Single wafer cleaning and drying: particle removal via a non- contact, non-damaging megasonic clean followed by a high performance “Rotagoni” dry, in: Proceedings of ISSM2000. Ninth International Symposium on Semiconductor Manufacturing (IEEE Cat. No.00CH37130), Ultra Clean Soc, n.d.: pp. 157–160. <https://doi.org/10.1109/ISSM.2000.993638>.
- [77] A.F.M. Leenaars, J.A.M. Huethorst, J.J.Van Oekel, Marangonidrying: A new extremely clean drying process, Langmuir 6 (1990) 1701–1703. <https://doi.org/10.1021/la00101a014>.
- [78] N. Chakraborty, A. Chang, H. Elmoazzen, M.A. Menze, S.C. Hand, M. Toner, A Spin-Drying Technique for Lyopreservation of Mammalian Cells, Ann Biomed Eng 39 (2011) 1582– 1591. <https://doi.org/10.1007/s10439-011-0253-1>.
- [79] A. Mayer, S. Schwartzman, Megasonic cleaning: A new cleaning and drying system for use in semiconductor processing, J Electron Mater 8 (1979) 855–864. <https://doi.org/10.1007/BF02651188>.

- [80] M. Grundner, H. Jacob, Investigations on hydrophilic and hydrophobic silicon (100) wafer surfaces by X-ray photoelectron and high-resolution electron energy loss spectroscopy, *Applied Physics A Solids and Surfaces* 39 (1986) 73–82. <https://doi.org/10.1007/BF00616822>.
- [81] V.S. Chandel, G. Wang, M. Talha, Advances in modelling and analysis of nano structures: a review, *Nanotechnol Rev* 9 (2020) 230–258. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2020-0020>.
- [82] Z. Chai, A. Childress, A.A. Busnaina, Directed Assembly of Nanomaterials for Making Nanoscale Devices and Structures: Mechanisms and Applications, *ACS Nano* 16 (2022) 17641–17686. <https://doi.org/10.1021/acsnano.2c07910>.
- [83] A.B. Djurišić, X. Chen, Y.H. Leung, A. Man Ching Ng, ZnO nanostructures: growth, properties and applications, *J Mater Chem* 22 (2012) 6526. <https://doi.org/10.1039/c2jm15548f>.
- [84] W. Zhou, X. Zhang, D. Zhao, M. Gao, S. Xie, ZnO nanorods: morphology control, optical properties, and nanodevice applications, *Sci China Phys Mech Astron* 56 (2013) 2243–2265. <https://doi.org/10.1007/s11433-013-5350-8>.
- [85] S. Xu, Z.L. Wang, One-dimensional ZnO nanostructures: Solution growth and functional properties, *Nano Res* 4 (2011) 1013–1098. <https://doi.org/10.1007/s12274-011-0160-7>.
- [86] D.B. Maia, R.A. Raimundo, T.A. Passos, R.A. Torquato, Analysis of structural, morphological and magnetic properties of diluted magnetic semiconductor ZnO:Eu obtained by combustion reaction, *Cerâmica* 66 (2020) 262–268. <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663792882>.
- [87] R.S. Mane, C.D. Lokhande, Chemical deposition method for metal chalcogenide thin films, *Mater Chem Phys* 65 (2000) 1–31. [https://doi.org/10.1016/S0254-0584\(00\)00217-0](https://doi.org/10.1016/S0254-0584(00)00217-0).
- [88] A. Shimizu, S. Chaisitsak, T. Sugiyama, A. Yamada, M. Konagai, Zinc-based buffer layer in the Cu(InGa)Se₂ thin film solar cells, *Thin Solid*

- Films 361–362 (2000) 193–197. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(99\)00792-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(99)00792-0).
- [89] Y. Tak, K. Yong, Controlled Growth of Well-Aligned ZnO Nanorod Array Using a Novel Solution Method, *J Phys Chem B* 109 (2005) 19263–19269. <https://doi.org/10.1021/jp0538767>.
- [90] S.-C. Liou, C.-S. Hsiao, S.-Y. Chen, RETRACTED: Growth behavior and microstructure evolution of ZnO nanorods grown on Si in aqueous solution, *J Cryst Growth* 274 (2005) 438–446. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2004.10.025>.
- [91] X. Feng, L. Feng, M. Jin, J. Zhai, L. Jiang, D. Zhu, Reversible Super-hydrophobicity to Super-hydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films, *J Am Chem Soc* 126 (2004) 62–63. <https://doi.org/10.1021/ja038636o>.
- [92] S. Baruah, J. Dutta, pH-dependent growth of zinc oxide nanorods, *J Cryst Growth* 311 (2009) 2549–2554. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgr.2009.01.135>.
- [93] Y.S. Bae, D.C. Kim, C.H. Ahn, J.H. Kim, H.K. Cho, Growth of ZnO nanorod arrays by hydrothermal method using homo-seed layers annealed at various temperatures, *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 978–982. <https://doi.org/10.1002/sia.3262>.
- [94] A. Báez-Rodríguez, L. Zamora-Peredo, M.G. Soriano-Rosales, J. Hernández-Torres, L. García-González, R.M. Calderón-Olvera, M. García-Hipólito, J. Guzmán-Mendoza, C. Falcony, ZnO nanocolumns synthesized by chemical bath process and spray pyrolysis: Ultrasonic and mechanical dispersion of ZnO seeds and their effect on optical and morphological properties, *J Lumin* 218 (2020) 116830. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2019.116830>.
- [95] J.A. Switzer, G. Hodes, Electrodeposition and chemical bath deposition of functional nanomaterials, *MRS Bull* 35 (2010) 743–750. <https://doi.org/10.1557/S0883769400051253>.
- [96] K.A. Wahid, W.Y. Lee, H.W. Lee, A.S. Teh, D.C.S. Bien, I.A. Azid, Effect

- of seed annealing temperature and growth duration on hydrothermal ZnO nanorod structures and their electrical characteristics, *Appl Surf Sci* 283 (2013) 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.159>.
- [97] F. Xu, Z.-Y. Yuan, G.-H. Du, T.-Z. Ren, C. Bouvy, M. Halasa, B.-L. Su, Simple approach to highly oriented ZnO nanowire arrays: large-scale growth, photoluminescence and photocatalytic properties, *Nanotechnology* 17 (2006) 588–594. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/2/041>.
- [98] W. Riedel, Y. Fu, Ü. Aksünger, J. Kavalakkatt, C.-H. Fischer, M.Ch. Lux-Steiner, S. Gledhill, ZnO and ZnS nanodots deposited by spray methods: A versatile tool for nucleation control in electrochemical ZnO nanorod array growth, *Thin Solid Films* 589 (2015) 327–330. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.05.032>.
- [99] J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, Low temperature hydrothermal growth and optical properties of ZnO nanorods, *Crystal Research and Technology* 44 (2009) 87–91. <https://doi.org/10.1002/crat.200800294>.
- [100] J.-H. Tian, J. Hu, S.-S. Li, F. Zhang, J. Liu, J. Shi, X. Li, Z.-Q. Tian, Y. Chen, Improved seedless hydrothermal synthesis of dense and ultralong ZnO nanowires, *Nanotechnology* 22 (2011) 245601. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/22/24/245601>.
- [101] K.A. Wahid, W.Y. Lee, H.W. Lee, A.S. Teh, D.C.S. Bien, I.A. Azid, Effect of seed annealing temperature and growth duration on hydrothermal ZnO nanorod structures and their electrical characteristics, *Appl Surf Sci* 283 (2013) 629–635. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2013.06.159>.
- [102] J.H. Yang, J.H. Zheng, H.J. Zhai, L.L. Yang, Low temperature hydrothermal growth and optical properties of ZnO nanorods, *Crystal Research and Technology* 44 (2009) 87–91. <https://doi.org/10.1002/crat.200800294>.
- [103] D. Polsongkram, P. Chamninok, S. Pukird, L. Chow, O. Lupan, G. Chai, H. Khallaf, S. Park, A. Schulte, Effect of synthesis conditions on the

- growth of ZnO nanorods via hydrothermal method, *Physica B Condens Matter* 403 (2008) 3713–3717. <https://doi.org/10.1016/j.physb.2008.06.020>.
- [104] N. Asim, S. Ahmadi, M.A. Alghoul, F.Y.Hammadi, K. Saeedfar, K. Sopian, Research and Development Aspects on Chemical Preparation Techniques of Photoanodes for Dye Sensitized Solar Cells, *International Journal of Photoenergy* 2014 (2014) 1–21. <https://doi.org/10.1155/2014/518156>.
- [105] S.M. Pawar, B.S. Pawar, J.H. Kim, O.-S. Joo, C.D. Lokhande, Recent status of chemical bath deposited metal chalcogenide and metal oxide thin films, *Current Applied Physics* 11 (2011) 117–161. <https://doi.org/10.1016/j.cap.2010.07.007>.
- [106] L. Roza, V. Fauzia, M.Y.A. Rahman, I. Isnaeni, P.A. Putro, ZnO nanorods decorated with carbon nanodots and its metal doping as efficient photocatalyst for degradation of methyl blue solution, *Opt Mater (Amst)* 109 (2020) 110360. <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2020.110360>.
- [107] Y.-C. Liang, K.-K. Liu, Y.-J. Lu, Q. Zhao, C.-X. Shan, Silica encapsulated ZnO quantum dot- phosphor nanocomposites: Sol-gel preparation and white light-emitting device application, *Chinese Physics B* 27 (2018) 078102. <https://doi.org/10.1088/1674-1056/27/7/078102>.
- [108] W. Yang, J. Zhao, L. Liu, Z. Guan, X. He, Self-assembly of ZnO nanodots on glass substrates by a facile sol-gel method, *MATEC Web of Conferences* 358 (2022) 01024. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202235801024>.
- [109] M.H.G.R. Gertjan Koster, *Epitaxial Growth of Complex Metal Oxides*, 1st Edition (2015).
- [110] G.W.S. C.J. Brinker, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of SolGel Processing*, Academic Press, (1990).
- [111] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem Rev* 114 (2014) 7610–7630.

- <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- [112] P.G. Vekilov, Nucleation, *Cryst Growth Des* 10 (2010) 5007–5019. <https://doi.org/10.1021/cg1011633>.
- [113] Y. Qu, X. Huang, Y. Li, G. Lin, B. Guo, D. Song, Q. Cheng, Chemical bath deposition produced ZnO nanorod arrays as an antireflective layer in the polycrystalline Solar cells, *J Alloys Compd* 698 (2017) 719–724. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.265>.
- [114] V.R. Shinde, C.D. Lokhande, R.S. Mane, S.-H. Han, Hydrophobic and textured ZnO films deposited by chemical bath deposition: annealing effect, *Appl Surf Sci* 245 (2005) 407–413. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2004.10.036>.
- [115] M. Poornajar, P. Marashi, D. Haghshenas Fatmehsari, M. Kolehdoz Esfahani, Synthesis of ZnO nanorods via chemical bath deposition method: The effects of physicochemical factors, *Ceram Int* 42 (2016) 173–184. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.08.073>.
- [116] K. Govender, D.S. Boyle, P.B. Kenway, P. O'Brien, Understanding the factors that govern the deposition and morphology of thin films of ZnO from aqueous solution, *J. Mater. Chem.* 14 (2004) 2575–2591. <https://doi.org/10.1039/B404784B>.
- [117] B. Cao, W. Cai, From ZnO Nanorods to Nanoplates: Chemical Bath Deposition Growth and Surface-Related Emissions, *The Journal of Physical Chemistry C* 112 (2008) 680–685. <https://doi.org/10.1021/jp076870l>.
- [118] R.F. da Silva, A Difração de Raios X: uma Técnica de Investigação da Estrutura Cristalina de Materiais, *Revista Processos Químicos* 14 (2020) 73–82. <https://doi.org/10.19142/rpq.v14i27.577>.
- [119] A.M. Maliska, *Microscopia Eletrônica de Varredura*, UFSC (n.d.).
- [120] *Espectroscopia Raman*, LACAPC, <https://Portal.If.Usp.Br/Arqueometria/Pt-Br/Node/347> (n.d.).

- [121] John R. Ferraro & Kazuo Nakamoto, *Introductory Raman Spectroscopy*, 2nd (2003).
- [122] Espectroscopia Raman, <https://www.horiba.com/bra/scientific/products/detail/action/show/prod/labram-hr-evolution-1083/> (n.d.).
- [123] M.E.M. Vieira, M.L.S. e Silva, L.F.C. de Oliveira, Í.T. Perrone, R. Stephani, Espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos, *Research, Society and Development* 10 (2021) e262101018622. <https://doi.org/10.33448/rsd-v10i10.18622>.
- [124] D.P.J.G.P. et al Lauren, Aplicações de MEV e EDS no estudo de Gemas: exemplos brasileiros, *Pesquisa Em Geociências* (2003).
- [125] J. Lauerhaas, P.W. Mertens, W. Fyen, K. Kenis, M. Meuris, T. Nicolosi, M. Bran, B. Fraser, C. Franklin, Y. Wu, M. Heyns, Single wafer cleaning and drying: particle removal via non-contact, non-damaging megasonic clean followed by a high performance “Rotagoni” dry, in: *Proceedings of ISSM2000. Ninth International Symposium on Semiconductor Manufacturing* (IEEE Cat. No.00CH37130), Ultra Clean Soc, n.d.: pp. 157–160. <https://doi.org/10.1109/ISSM.2000.993638>.
- [126] R. Messier, *Thin Film Deposition Processes*, *MRS Bull* 13 (1988) 18–21. <https://doi.org/10.1557/S0883769400063879>.
- [127] *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology*, Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/C2016-0-01001-X>.
- [128] N.T.K. Thanh, N. Maclean, S. Mahiddine, Mechanisms of Nucleation and Growth of Nanoparticles in Solution, *Chem Rev* 114 (2014) 7610–7630. <https://doi.org/10.1021/cr400544s>.
- [129] A. Sharma, B.P. Singh, S. Dhar, A. Gondorf, M. Spasova, Effect of surface groups on the luminescence property of ZnO nanoparticles synthesized by sol-gel route, *Surf Sci* 606 (2012) L13–L17. <https://doi.org/10.1016/j.susc.2011.09.006>.
- [130] P.K.J.D.R. and S.S. A. K. Bhunia, Morphological Properties and Raman

Spectroscopy of ZnO Nanorods, 21 (2016).

- [131] H.W. Kunert, Multi-phonon processes in C_6V_4 (P6₃mc) hexagonal semiconductors: GaN, ZnO, ZnS, BeO, CdS, and Al₂O₃ – sapphire: D_{3d}⁶ (R3c), *Physica Status Solidi (c)* 1 (2004) 206–212. <https://doi.org/10.1002/pssc.200303960>.
- [132] Y. Zhang, N. Wang, S. Gao, R. He, S. Miao, J. Liu, J. Zhu, X. Zhang, A Simple Method To Synthesize Nanowires, *Chemistry of Materials* 14 (2002) 3564–3568. <https://doi.org/10.1021/cm0201697>.
- [133] E. Galego, M. Morelli Serna, L.V. Ramanathan, R. Nunes de Faria Junior, MORFOLOGIA DE FILMES FINOS NANOESTRUTURADOS DE ZnO PRODUZIDOS PELO MÉTODO SILAR, in: *The Great World of Nanotechnology Vol II*, Editora Artemis, 2021: pp. 212–227. https://doi.org/10.37572/EdArt_30062136116.
- [134] W. Guo, T. Liu, H. Zhang, R. Sun, Y. Chen, W. Zeng, Z. Wang, Gas-sensing performance enhancement in ZnO nanostructures by hierarchical morphology, *Sens Actuators B Chem* 166–167 (2012) 492–499. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.02.093>.
- [135] J.L. López-Miranda, B.L. España Sánchez, R. Esparza, M. Estévez, Self-assembly of ZnO nanoflowers synthesized by a green approach with enhanced catalytic, and antibacterial properties, *Mater Chem Phys* 289 (2022) 126453. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2022.126453>.
- [136] V.J. Raj, R. Ghosh, A. Girigoswami, K. Girigoswami, Application of zinc oxide nanoflowers in environmental and biomedical science, *BBA Advances* 2 (2022) 100051. <https://doi.org/10.1016/j.bbadv.2022.100051>.
- [137] Y. Qu, R. Huang, W. Qi, M. Shi, R. Su, Z. He, Controllable synthesis of ZnO nanoflowers with structure-dependent photocatalytic activity, *Catal Today* 355 (2020) 397–407. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2019.07.056>.