

<b>LQES</b>	<b>MONOGRAFIA</b>
	<p><b><i>SINERGISMO DE PROPRIEDADES EM SEMICONDUTORES COM ESTRUTURA HIERÁRQUICA</i></b></p> <p><b><i>Elias de Barros Santos</i></b></p>

## **1. INTRODUÇÃO**

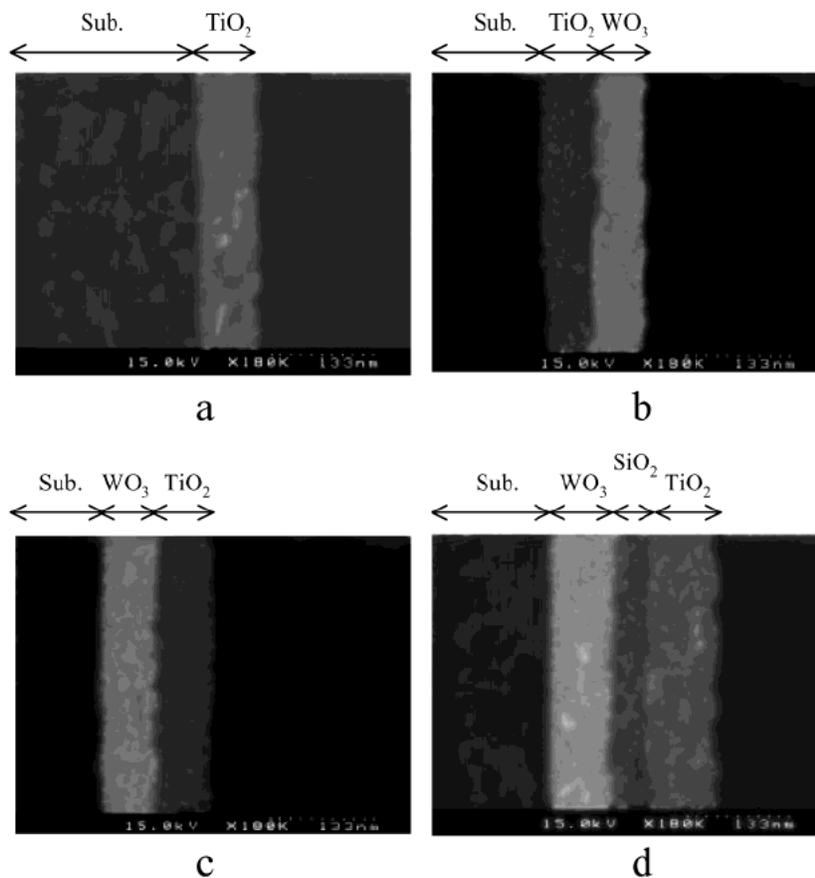
### **1.1. SEMICONDUTORES**

Os semicondutores pertencem a uma das classes de materiais de grande importância tecnológica e integram partes de dispositivos eletrônicos, como transistores, células fotovoltaicas, sensores, fotocatalisadores, etc. Nas últimas décadas têm-se intensificado a pesquisa e o estudo de tais materiais com o intuito de desenvolver novas tecnologias e aperfeiçoar outras já existentes. O grande interesse no desenvolvimento de semicondutores está relacionado principalmente às propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas destes materiais o que lhes permitem tais aplicações <sup>(1-5)</sup>. Eletronicamente, os semicondutores são caracterizados por terem a banda de condução (BC) vazia no zero absoluto, enquanto a banda de valência (BV) está preenchida por elétrons. Entre estas bandas há um espaçamento chamado de banda proibida ou mais comumente "band gap" <sup>(6)</sup>. Se for fornecida energia igual ou maior do que a energia de *band gap* os elétrons podem ser excitados da BV para a BC, deixando buracos na banda de valência para o balanço eletrônico de cargas. Portanto os semicondutores podem ser caracterizados de acordo com o *gap* de energia ( $E_g$ ). Além dos elementos Si e Ge, muitas espécies químicas apresentam semicondutividade, como por exemplo, óxidos ( $\text{TiO}_2$ , ZnO,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{WO}_3$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ag}_2\text{O}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , NiO,), sulfetos ( $\text{ZnS}$ , CdS,  $\text{MoS}_2$ , PbS,  $\text{Ag}_2\text{S}$ ), selenetos (CdSe, PbSe, HgSe) e iodetos (AgI) <sup>(1-3,6)</sup>.

### **1.2. DESENVOLVIMENTO DE SEMICONDUTORES COM ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS (ScEH)**

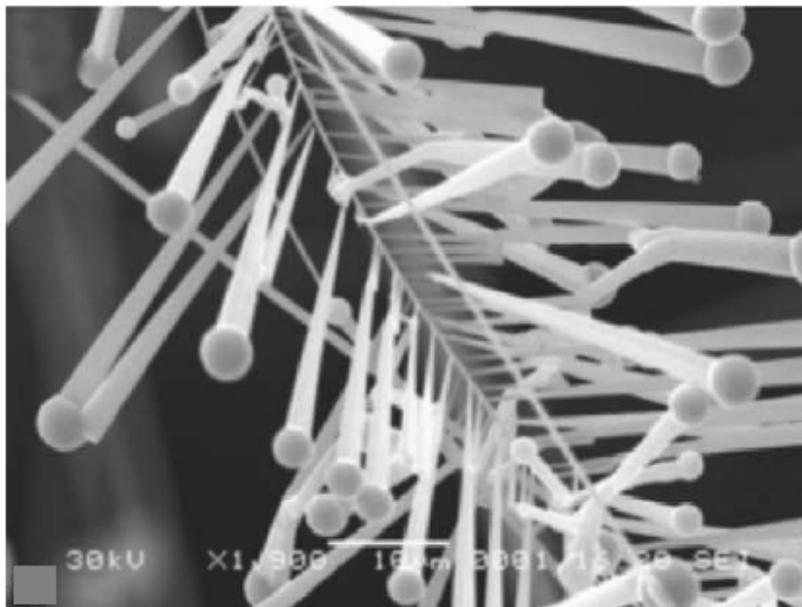
Nos últimos anos o desenvolvimento de estruturas micro e nano hierárquicas, com morfologias específicas, tem despertado o interesse de cientistas do mundo inteiro, pois devido as suas arquiteturas sofisticadas são esperados que alguns destes materiais apresentem propriedades únicas <sup>(7-10)</sup>. Dentro deste contexto estão inseridos os semicondutores com estruturas hierárquicas (ScEH), nos quais tem sido observado que a combinação de diferentes

propriedades em um único material, pode contribuir para um melhor desempenho quando comparado com os semicondutores individuais <sup>(9-11)</sup>. Estes sistemas podem ser formados pela deposição de uma ou mais camadas de semicondutor sobre a superfície de um semicondutor hospedeiro, como foi reportado por Miyauchi e colaboradores <sup>(11)</sup> (Figura 1).



**Figura 1.** Microscopia eletrônica de varredura da secção transversal dos filmes: (a) TiO<sub>2</sub>/vidro Pyrex, (b) WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>/vidro Pyrex, (c) TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/vidro Pyrex, (d) TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub>/vidro Pyrex. Adaptada da referência 11.

Outra forma de se obter ScEH foi reportada por Zhang e colaboradores <sup>(12)</sup>, que descrevem a fabricação de nanoestruturas hierárquicas de CdS a partir da evaporação térmica e posterior condensação de uma mistura de CdS, SnO<sub>2</sub> e grafite. A referida estrutura é formada por nanofios de CdS com vários prolongamentos contendo na ponta esferas de estanho metálico (Figura 2).



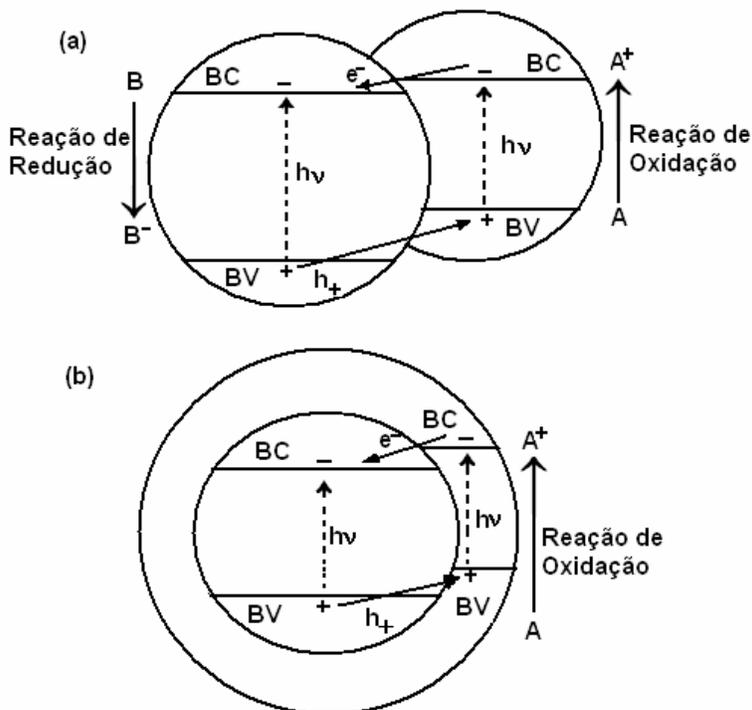
**Figura 2.** Imagem de microscopia eletrônica de varredura da nanoestrutura hierárquica de CdS obtida pelo método de crescimento VLS (vapor-líquido-sólido). Referência 12.

### **1.3. ESTRUTURA ELETRÔNICA E ORIGEM DO SINERGISMO DE PROPRIEDADES EM SCEH**

Quando uma camada de um material é depositada sobre outro material, as propriedades eletrônicas e ópticas são alteradas, principalmente nas interfaces, com relação às propriedades do sólido estendido. Isto se deve as diferenças nas afinidades eletrônicas, função trabalho e energia da banda proibida. Uma das conseqüências, do ponto de vista de estrutura de bandas é o alinhamento das BV e BC entre dois materiais semicondutores distintos (Figura 3). Isto permite mecanismos similares de transferência de cargas, já que estão acoplados (na forma de filmes ou partículas com contato e ambos com suas superfícies expostas) ou recobertos (caroço@casca, apenas um dos componentes tem a sua superfície exposta), exceto pelo destino dos portadores de carga (elétrons e buracos) <sup>(6)</sup>.

No sistema acoplado (Figura 3(a)), elétrons e buracos podem ser gerados em ambos semicondutores. Os elétrons na BC de maior energia são injetados na BC de menor energia e os buracos são transferidos da BV de menor energia para a BV de maior energia. Tanto os elétrons quanto os buracos podem participar de fotoreações, pois ambos estão expostos aos reagentes. Entretanto, no sistema caroço@casca (Figura 3(b)), quando a casca do semiconductor tem espessura suficiente, que é comparável ao raio do caroço do semiconductor, tanto o caroço quanto a casca podem manter suas identidades individuais. Como pode ser visto na Figura 3(b), apenas um dos portadores de carga fotogerados pode acessar a superfície do material, enquanto ocorre transferência de carga oposta para o interior do semiconductor. Neste caso, a seletividade de transferência de carga na interface é melhorada e a reação de oxidação ou redução é

intensificada. Um dos problemas deste último tipo de sistema é que satisfaz apenas a um dos tipos de reação, pois um dos portadores de carga não é utilizado. Estes sistemas são usados para melhorar a eficiência na transferência de carga e também se aplicam aos materiais isolantes, que possuem altos valores de *band gaps*, como por exemplo,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  <sup>(6,13)</sup>.



**Figura 3.** (a) Transferência de elétron e buraco em um sistema semicondutor acoplado. Ambos portadores de carga podem sofrer mudança e participar das reações. (b) Transferência de elétron e buraco em um sistema semicondutor recoberto.

Muitos destes materiais ScEH têm sido desenvolvidos na escala nanométrica (1-100 nm), pois suas propriedades mecânicas, elétricas, ópticas e magnéticas são dependentes do tamanho, estrutura e características da superfície, podendo mudar quando comparadas com o sólido estendido <sup>(14,15)</sup>. Os efeitos quânticos de tamanho contribuem para formação de um maior espaçamento entre a  $BV$  e a  $BC$ , levando ao surgimento de estados eletrônicos discreto, e a dependência de tamanho das propriedades ópticas e eletrônicas tornam-se mais pronunciadas. Por exemplo, este efeito pode contribuir para um aumento de energia do *band gap*, alterando a fotoabsorção do material. Este fenômeno é observado quando o tamanho de uma partícula torna-se menor do que o seu próprio raio de Bohr do primeiro estado de excitação, assim, efeitos quânticos de tamanho podem ocorrer por causa do confinamento dos portadores de carga. Isto contribui para que a taxa de transferência dos portadores de carga seja relativamente maior em nanopartículas quando comparado com o sólido estendido <sup>(15)</sup>.

Portanto, a junção de diferentes semicondutores na forma de estruturas hierárquicas, aliada aos efeitos de quantização por tamanho, pode contribuir para obtenção de materiais com propriedades diferenciadas. Estas alterações se devem ao fato da ocorrência de efeito sinérgico entre os componentes da estrutura hierárquica. Ou seja, a ação combinada de dois ou mais semicondutores pode produzir um efeito cujo resultado pode ser simplesmente a soma dos efeitos de cada semicondutor ou um efeito total superior a essa soma, podendo assim, ser uma excelente alternativa para obtenção de matérias mais eficientes em suas respectivas aplicações.

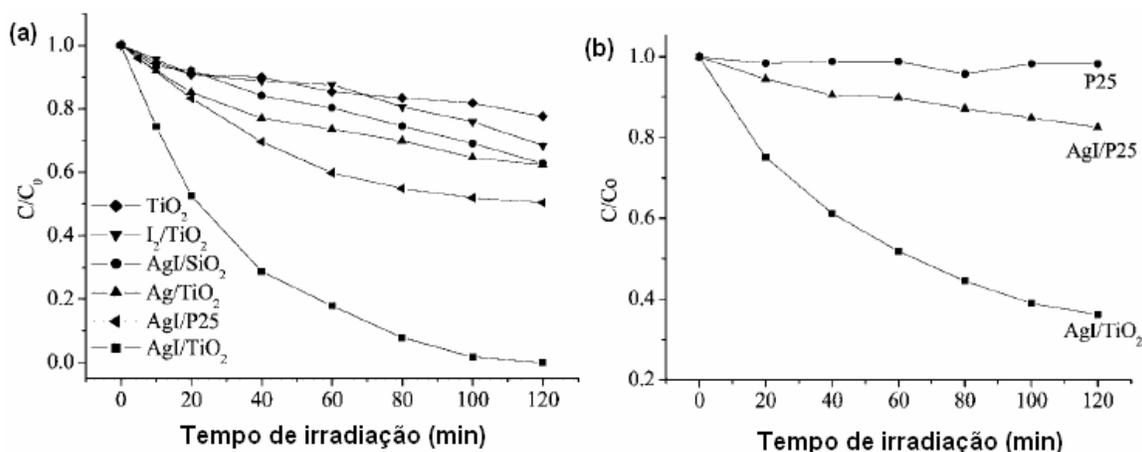
#### **1.4. PROPRIEDADES DE SEMICONDUTORES COM ESTRUTURAS HIERÁRQUICAS**

As propriedades dos semicondutores são extraordinariamente sensíveis a presença de átomos diferentes na rede cristalina, defeitos e cargas externas. Neste trabalho será dada ênfase ao sinergismo das propriedades ópticas, elétricas e magnéticas destes materiais, observadas em muitos casos, em aplicações diretas.

##### **1.4.1. PROPRIEDADES ÓPTICAS**

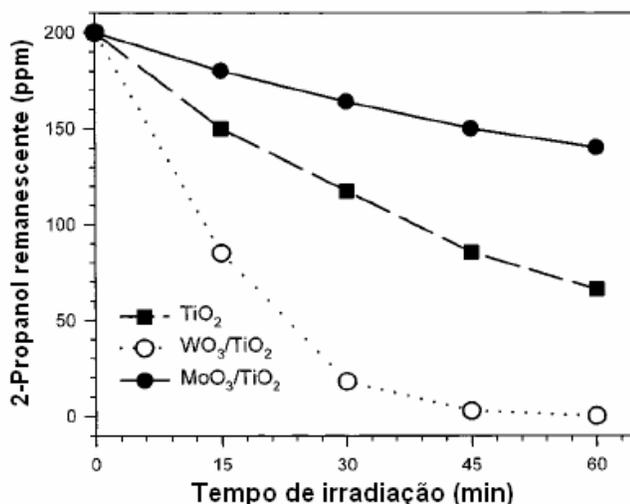
A fotoabsorção e a fotoemissão de radiação eletromagnética têm sido duas propriedades muito estudadas na investigação de materiais que possam ser usados como fotocatalisadores, dispositivos fotocromáticos e fotoemissores<sup>(16-18)</sup>. Li e colaboradores<sup>(16)</sup> reportaram a síntese de AgI/TiO<sub>2</sub> nanoestruturado e sua aplicação na fotocatalise do corante violeta cristal e do composto 4-clorofenol. O fotocatalisador foi caracterizado como um sistema caroço/casca/casca, formado pelas estruturas AgI (5-10 nm de diâmetro)/Ag-I<sub>2</sub> (0,6-1 nm de espessura)/TiO<sub>2</sub> (3,7 nm de espessura), respectivamente. Os resultados da fotodegradação dos compostos são apresentados (Figura 4), onde se tem a relação das concentrações finais (C) e iniciais (C<sub>0</sub>) dos compostos em função do tempo de exposição à luz visível.

No referido trabalho os autores observaram que, tanto na fotodegradação do violeta cristal (Figura 4(a)) quanto na fotodegradação do 4-clorofenol (Figura 4(b)) o material nanoestruturado, Ag/TiO<sub>2</sub>, foi o que se apresentou mais eficiente; tendo uma eficiência de quase 100% na degradação do corante. Isto se deve ao fato que a formação da nanoestrutura AgI/Ag-I<sub>2</sub>/TiO<sub>2</sub> caroço/casca/casca resulta num considerável aumento da intensidade de absorção na região do visível. A intensificação da absorção indica que a nanoestrutura exibe uma maior eficiência na geração de pares elétron-buraco do que AgI/P25, resultado de efeito sinérgico das propriedades de fotoabsorção entre os dois compostos, o que contribui para o aumento da atividade fotocatalítica do AgI/TiO<sub>2</sub><sup>(16)</sup>.



**Figura 4.** Fotodegradação do corante violeta cristal (a) e do 4-clorofenol (b) com a irradiação de luz visível ( $\lambda > 420$  nm). Adaptada da referência 16 (P25 é um catalisador comercial de  $TiO_2$ ).

Em outro trabalho de fotocatalise explorando estruturas hierárquicas de semicondutores, Song e colaboradores<sup>(17)</sup> descrevem a síntese de filmes de  $TiO_2$  e de  $TiO_2$  recoberto com um filme de  $MoO_3$  ou  $WO_3$  e a aplicação dos mesmos na decomposição do 2-propanol em fase gasosa. Todos os filmes apresentaram em média espessura de  $\sim 150$  nm. Os resultados dos testes catalíticos são apresentados adiante (Figura 5).

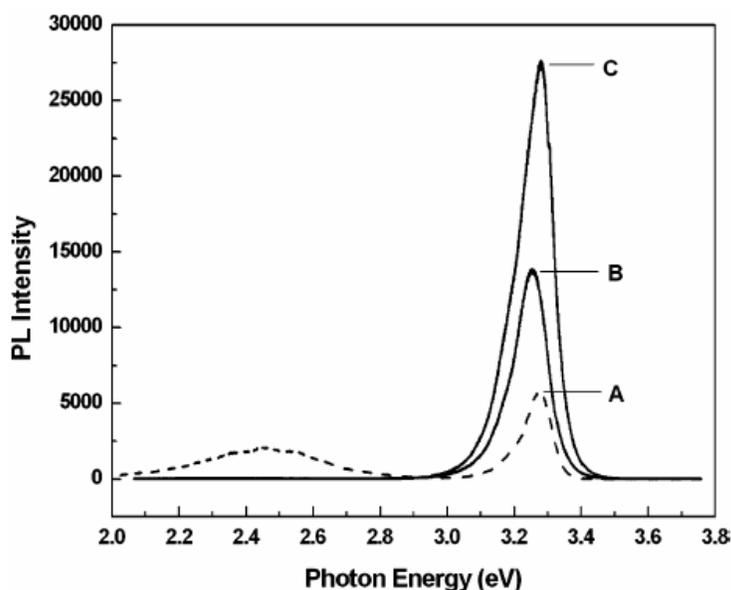


**Figura 5.** Concentração do 2-propanol remanescente em função de tempo de irradiação. A composição da câmara foi de 200 ppm para 2-propanol e 400 ppm para  $H_2O$ , com pressão de  $O_2$  de 690 Torr. Adaptada da referência 17.

No referido estudo os autores observaram que apenas o filme de  $WO_3/TiO_2$  foi mais eficiente do que o filme de  $TiO_2$  puro na decomposição do álcool, oxidando quase 100% do composto. A maior atividade catalítica deste filme é consequência do sinergismo existente entre

os óxidos de titânio e de tungstênio quando são combinados para formar um ScEH. Já o filme de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$  apresenta um efeito totalmente oposto, efeito antagônico, pois esta estrutura apresentar menor atividade catalítica na degradação do 2-propanol do que o  $\text{TiO}_2$  puro. Os autores não dão detalhes sobre o efeito antagônico observado para o filme de  $\text{MoO}_3/\text{TiO}_2$ . Isto pode ter acontecido devido ao fotocromismo<sup>(18)</sup> presente neste sistema, o qual ocorre usando os portadores de carga gerados no filme e é estimulado por moléculas orgânicas adsorvidas na superfície, como por exemplo, alcoóis e aldeídos.

Li e colaboradores<sup>(19)</sup> reportaram a síntese de nanofios de ZnO (A), de 100 nm de diâmetro, e de uma estrutura caroço@casca obtida após recobrir os fios de ZnO com ZnS (C). Após as caracterizações foi observado uma estrutura intermediária de ZnO@S (B). Características interessantes foram encontradas nos espectros de fotoluminescência (FL) dos materiais (Figura 6).



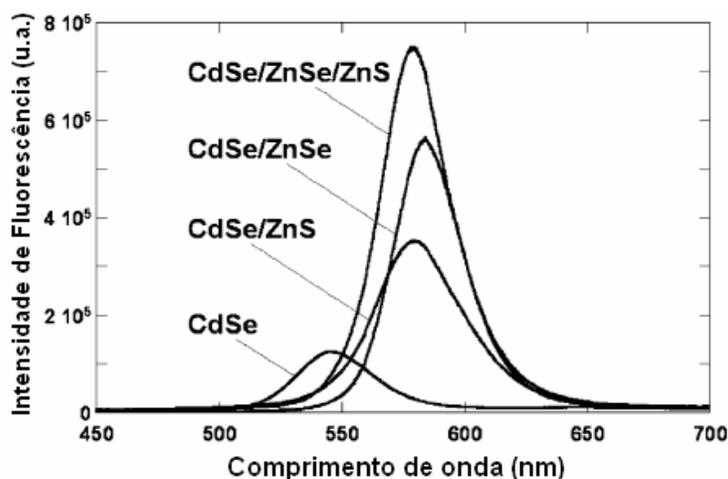
**Figura 6.** Espectros de fotoluminescência das amostras A, B e C a temperatura ambiente.

Adaptada da referência 19.

Os autores observaram que após o recobrimento com ZnS, a emissão no Ultravioleta dos materiais é bastante intensificada, resultado de um sinergismo das propriedades de fotoabsorção dos dois materiais naquela região. A junção de óxido e sulfeto de zinco para formar a estrutura hierárquica ZnO@ZnS permite que átomos de enxofre ocupem vacâncias de oxigênio próximo a interface dos compostos, minimizando os defeitos de superfície. Isto contribui para uma modificação significativa na emissão levando a uma maior eficiência na luminescência. A estrutura C possui uma casca mais espessa, o que contribui para que elétrons e buracos fotodegerados fiquem confinados dentro do caroço de ZnO, suprimindo assim, o tunelamento dos portadores de

carga do caroço para casca. O efeito resultante é uma maior contribuição do ZnS para intensificação da FL. Efeito sinérgico semelhante foi observado por Xie <sup>(20)</sup> e colaboradores na luminescência de uma estrutura hierárquica formado por CdS no caroço e várias cascas de CdS/ZnCdS/ZnS. A mesma explicação dada à cima foi também usada para este novo material.

Nanocristais de calcogenetos de cádmio exibem uma eficiente fotoluminescência, que pode ser controlada pelo ajuste dos seus tamanhos. Além disso, a sua luminescência pode ser eficientemente melhorada se os nanocristais são passivados na superfície por uma casca de um semiconductor com grande *band gap*. Entre estes sistemas caroço@casca, CdSe@ZnS e CdSe@CdS são os mais estudados <sup>(21-23)</sup>. Em um trabalho de divulgação de um novo método para preparar nanocristais semicondutores do tipo A(II)B(VI), Reiss e colaboradores <sup>(21)</sup> sintetizaram e estudaram o comportamento óptico dos materiais CdSe@ZnS, CdSe@ZnSe e CdSe@ZnSe@ZnS. Na Figura 7 são apresentados os espectros de fotoluminescência em função do tipo de casca.



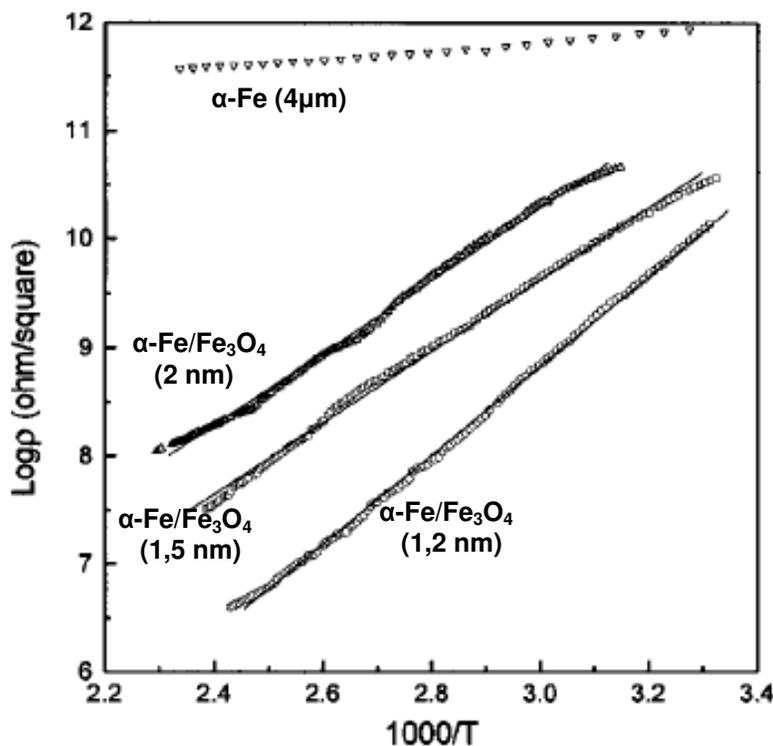
**Figura 7.** Espectros de emissão de nanocristais de CdSe antes e após passivação com diferentes tipos de cascas inorgânicas de semicondutores. Em todas as amostras o caroço de CdSe são idênticos. Adaptada da referência 21.

Foi observado, pelos autores no referido trabalho, que a fluorescência foi intensificada, diferentemente, para todas as estruturas. Este aumento foi sempre acompanhado por um deslocamento batocrômico, deslocamento para o vermelho, (Figura 7). A deposição da casca de ZnSe ou ZnS resulta em um aumento da fotoemissão, porém a intensidade de emissão do CdSe@ZnS é menor do que a do CdSe@ZnSe, devido a defeitos estruturais na combinação dos dois materiais. Isto leva a uma interação mais desfavorável entre os dois compostos em relação ao CdSe@ZnSe, o que contribui para um menor sinergismo. Quando a deposição do ZnS é feita após o caroço já estar recoberto com ZnSe, formando a estrutura CdSe@ZnSe@ZnS, a fluorescência é melhorada significativamente. Segundo os autores, nesta ordem de deposição das cascas os semicondutores apresentam-se mais compatíveis entre si, o que contribui para um

maior sinergismo entre os mesmos, conseqüentemente, uma melhor eficiência na fluorescência. Apesar da menor afinidade do ZnS pelo CdSe em relação ao ZnSe, Duong e Rhee <sup>(22)</sup> reportaram a síntese de pontos quânticos de CdSe@ZnS com alta intensidade de fluorescência e um rendimento quântico de 64%, o que é considerado um bom resultado para este tipo de material. Em outro trabalho explorando seleneto de cádmio, Talapin e colaboradores <sup>(23)</sup> estudaram a fotoluminescência de duas nanoheteroestruturas de CdSe/CdS. Estes materiais apresentaram-se como segue: nanobarras de CdS (46 nm de comprimento) crescidas sobre nanoesferas de CdSe (4,4 nm de diâmetro com estrutura wurtzita) e uma outra estrutura com formato de estrela, composta por um centro formado por CdSe (4 nm de diâmetro e estrutura tipo blenda de zinco) e prolongamentos de CdS (24 nm de comprimento). Ambas as estruturas apresentaram fotoluminescência bem maior do que seus componentes separados, com eficiência de ~80 e ~50%, respectivamente. Neste estudo foi possível observar que o efeito sinérgico da propriedade de fotoluminescência é significativamente influenciado pela morfologia, estrutura cristalina e pelo tamanho das estruturas.

#### **1.4.2. PROPRIEDADES ELÉTRICAS**

O sensoriamento de umidade e de gases tem se tornado importante devido à necessidade de controlar as condições ambientes em vários processos industriais. Isto só tem sido possível, porque alguns materiais, incluindo nanoestruturas, apresentam mudanças sensíveis de condução elétrica quando em contato com vapores de água e etanol, além de alguns gases, como por exemplo, CO e NO<sub>2</sub> <sup>(24,25)</sup>. Neste sentido, Pal e colaboradores <sup>(24)</sup> reportaram a síntese de três filmes de  $\alpha$ -ferro (4  $\mu$ m de espessura) recobertos com óxido de ferro, com diferentes espessuras. Os mesmos foram aplicados no sensoriamento de umidade e a resposta elétrica, antes dos testes, das estruturas é apresentada (Figura 8). No trabalho citado os autores observaram que todos os filmes recobertos com uma camada de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> exibiram menor resistividade em relação à referência, conseqüentemente apresentam maior condutividade elétrica. Além disso, o perfil das curvas (Figura 8) deixa evidente que as resistividades dos filmes tendem a aumentar com a espessura da camada de óxido de ferro. Estes resultados deixam evidente que os dois componentes do filme interagem sinérgicamente, contribuindo para uma maior condutividade elétrica do  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> em comparação com  $\alpha$ -Fe. Resultados semelhantes foram também reportados por Pal e Chakravorty <sup>(3)</sup> para nanopartículas de Sn@SnO<sub>2</sub>. Sendo que, neste último trabalho, a variação de condutividade entre as partículas foram menos sensíveis a variação de espessura da casca, mas todas as espécies apresentaram muito maior condutividade do que o filme de SnO<sub>2</sub> individual. Em ambos os trabalhos os autores sugerem que a formação destas estruturas hierárquicas contribui para polarizações de cargas, principalmente nas interfaces, o que leva ao surgimento de condutividades elétricas mais expressivas.

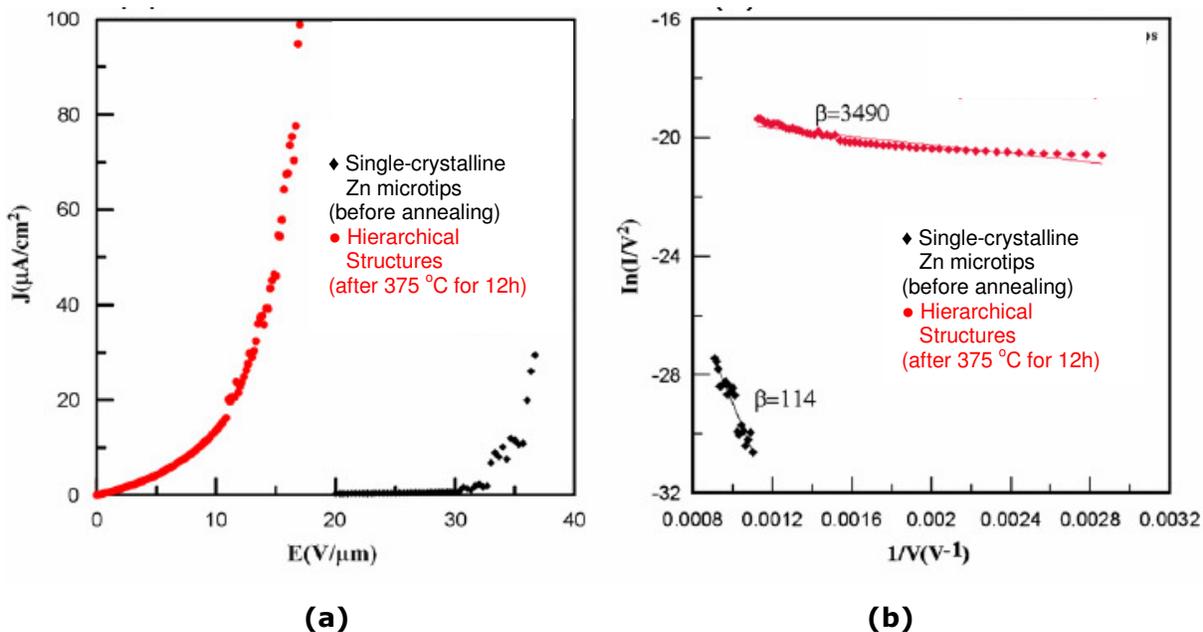


**Figura 8.** Variação da resistividade na superfície dos filmes em função da temperatura para diferentes espécies. ( $\nabla$ ) referência  $\alpha$ -Fe, ( $\circ$ )  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,2 nm), ( $\square$ )  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (1,5 nm) e ( $\Delta$ )  $\alpha$ -Fe/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (2 nm). Referência 24.

Em um trabalho de desenvolvimento de um material com alto desempenho de emissão de campo Hon e colaboradores <sup>(25)</sup> obtiveram uma estrutura hierárquica, do tipo caroço@casca, de Zn@ZnO. Este material apresentou diâmetro médio igual a 35 nm. Foram feitos testes de emissão de campo de uma microponta cristalina de Zn e da estrutura hierárquica. Com a aplicação de um campo elétrico equivalente a 33,9 V/ $\mu$ m a densidade de corrente gerada pela microponta de zinco foi  $J=10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , valor este conseguido com a estrutura hierárquica com apenas 8,5 V/ $\mu$ m (Figura 9(a)). Na figura 9(b) é possível observar o aumento da emissão de campo da estrutura caroço@casca a partir do maior valor do fator  $\beta$  (constante adimensional que indica a magnitude de intensidade de emissão de campo do material), evidenciando um considerável efeito sinérgico entre os componentes.

Esta propriedade de emissão de campo não é tão significativamente melhorada quando comparada com uma nanoestrutura unidimensional (3,9 V/ $\mu$ m) e com uma estrutura hierárquica (3 V/ $\mu$ m), ambas de ZnO, obtidas por Zhu e colaboradores <sup>(26)</sup> e por Xu e colaboradores <sup>(27)</sup>, respectivamente. No referido estudo os autores observaram que o crescimento direto da estrutura hierárquica caroço@casca sobre o substrato metálico pode promover uma boa conexão entre os fios de ZnO crescidos nos contornos da estrutura hexagonal. O bom contato resulta em uma

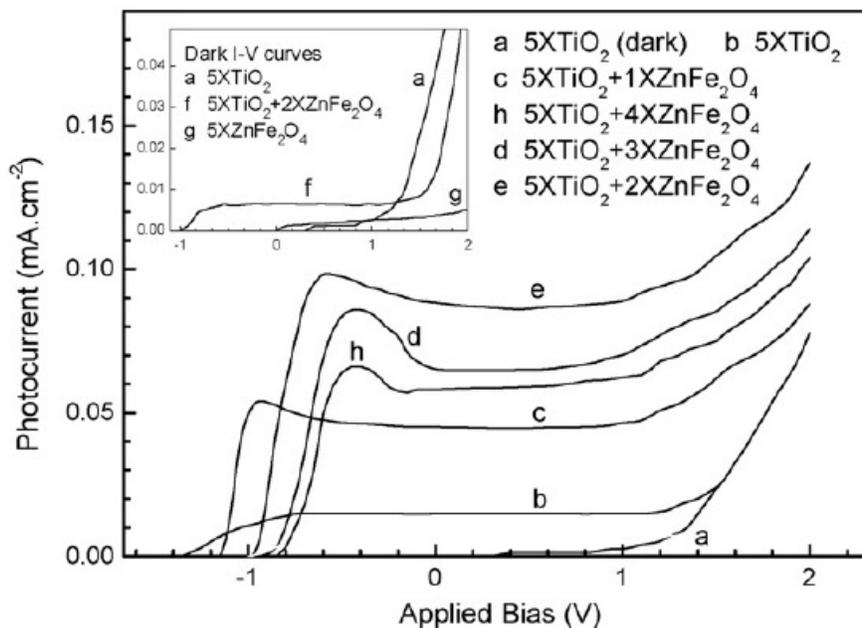
menor barreira de energia entre o metal e o semiconductor, contribuindo para um maior fenômeno de tunelamento de elétrons e conseqüentemente uma melhor emissão <sup>(25)</sup>.



**Figura 9.** (a) Curva J-E da propriedade de emissão de campo da estrutura hierárquica e (b) do comportamento Fowler-Nordheim (F-N). Adaptada da referência 25.

A busca por matérias que possam ser usados na conversão de energia solar em energia elétrica tem sido o alvo de várias pesquisas nos últimos anos. Muitos sistemas formados por semicondutores que apresentam alta área superficial, absorção na região do visível e boa estabilidade fotoquímica tem apresentado boa eficiência, conseqüentemente são apontados como grandes promissores <sup>(28-30)</sup>. Uma das formas de converter energia solar em energia elétrica é através de uma célula que usa nanopartículas em sua fabricação, conhecida na literatura como célula de Gratzel, célula solar fotoquímica ou ainda célula solar nanocristalina sensibilizada por corante (CSNS) <sup>(31)</sup>. Neste sentido, Yin e colaboradores <sup>(28)</sup> reportaram a síntese e aplicação de filmes de camada dupla, compostos por  $ZnFe_2O_4/TiO_2$ , como fotoanodos de células fotovoltaicas. O dióxido de titânio, na forma anatásio, apresenta *band gap* igual a 3,2 eV, conseqüentemente absorve na região do Ultravioleta. Ao ser coberto com camada(s) de  $ZnFe_2O_4$  ( $E_g = 1,86$  eV), formando um sistema semiconductor com estrutura hierárquica, pode passar a absorver na região do visível, além de apresentar maior fotocorrente. Os resultados das medidas fotoeletroquímicas deste sistema são apresentados e discutidos (Figura 10). Algumas medidas foram feitas na ausência de luz (dark) para comparação. Os autores observaram que todos os sistemas acoplados apresentam maior densidade de fotocorrente quando comparados com os dois compostos individualmente (a curva do  $ZnFe_2O_4$  é mostrada na inserção da Figura 10). Estes resultados deixam evidente a ocorrência de efeito sinérgico entre os componentes dos filmes, pois a

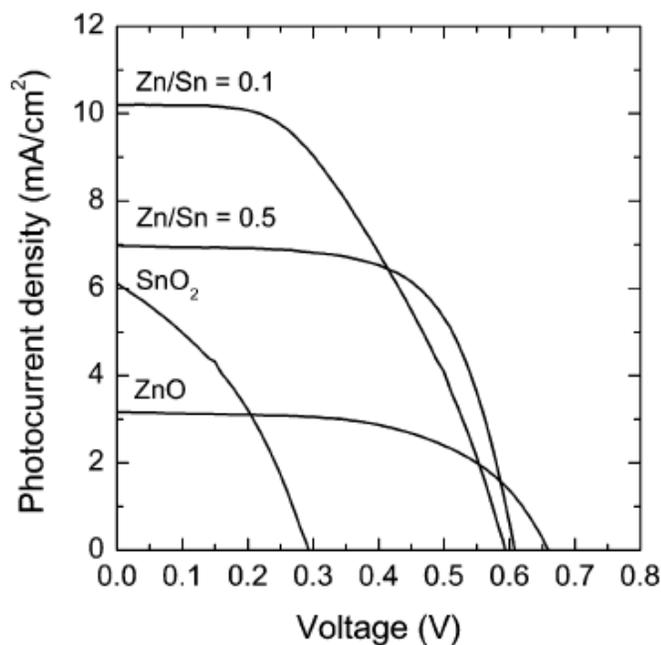
combinação de ambos levam a formação de um ScEH com geração de corrente elétrica, bem maior que a soma dos seus componentes. Este aumento é atribuído a maior geração de portadores de carga, conseqüência direta do alinhamento das bandas na heteroestrutura do filme, o que contribui para elevação da fotocorrente. Foi observado ainda, que o melhor resultado é apresentado pelo filme com apenas duas camadas de  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4$  depositadas, deixando claro que a espessura do filme influencia diretamente na geração de corrente. Estes resultados mostram que estes filmes multicamadas podem ser materiais promissores para aplicações em CSNS.



**Figura 10.** Densidade da fotocorrente em função da voltagem aplicada (Vs. Eletrodo de Calomelano Saturado) para os filmes de  $\text{TiO}_2$  e  $\text{ZnFe}_2\text{O}_4/\text{TiO}_2$ . A quantidade de deposições para formar o filme é indicada por um número seguido de X. Todos os filmes têm espessura da ordem de micrometros. Referência 28.

Park e colaboradores <sup>(29)</sup> descreveram a obtenção de filmes de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{TiO}_2$  cobertos com camada de óxido de zinco, cada. Os mesmos foram testados como fotoanodos de uma célula fotovoltaica e as respostas das medidas são apresentadas e discutidas (Figura 11). Os autores observaram que os dois filmes de  $\text{SnO}_2$  recobertos com uma camada de  $\text{ZnO}$  apresentaram maior densidade de corrente de curto-circuito ( $J_{sc}$ ) do que seus componentes individuais, conseqüentemente apresentam maior eficiência na conversão de energia. Em ambos os sistemas é observado efeito sinérgico entre  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , que contribui para uma maior  $J_{sc}$  quando os dois estão combinados em relação as suas respostas individuais. As respostas de tais sistemas está relacionado com a espessura do filme de  $\text{ZnO}$ , quanto menos espesso mais corrente é gerada. Os filmes de  $\text{TiO}_2$  recobertos com  $\text{ZnO}$  apresentaram comportamento oposto aos anteriores, pois

apresentaram menor densidade de corrente do que um filme de dióxido de titânio individual, caracterizando um efeito antagônico entre os componentes (resultados não apresentados neste texto).

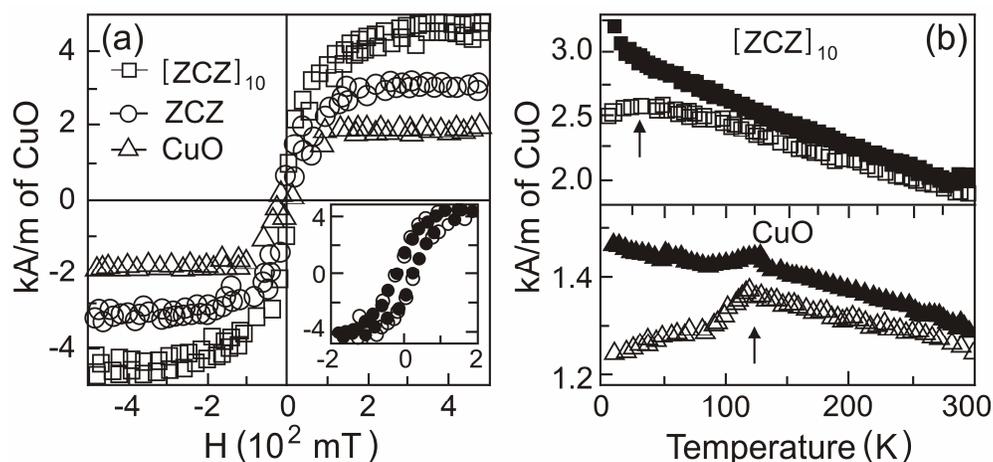


**Figura 11.** Fotocorrentes e voltagens características dos filmes de SnO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>/ZnO e ZnO expostos a luz solar. Os filmes heteroestruturados são mostrados em termos da relação Zn/Sn. Referência 29.

Chappel e colaboradores <sup>(30)</sup> descreveram a síntese e aplicação de um eletrodo poroso formado por partículas do tipo caroço@casca em uma célula solar. O sistema era formado por SnO<sub>2</sub> no caroço e TiO<sub>2</sub>, na fase rutilo, na casca sobre um substrato condutor. Os autores observaram que todos os eletrodos contendo partículas caroço@casca apresentaram maior densidade de corrente ( $J_{sc}$ ) e, conseqüentemente, maior eficiência na conversão de energia do que o padrão. O sinergismo entre os componentes das partículas é evidenciado neste sistema, comprovado pela maior resposta do eletrodo quando formado pela combinação de SnO<sub>2</sub> com TiO<sub>2</sub>. A maior eficiência (34%) foi observada para as partículas formada por três deposições de TiO<sub>2</sub> sobre o caroço de SnO<sub>2</sub>. Isto deixa evidente que a eficiência do sistema é dependente da espessura da casca de TiO<sub>2</sub>. A combinação dos dois componentes leva a formação de uma barreira de energia na interface eletrodo-eletrólito, permitindo que os portadores de carga estejam disponíveis mais tempo. Esta barreira diminui a taxa de recombinação dos portadores de carga, contribuindo para um aumento na eficiência de conversão da célula em comparação com SnO<sub>2</sub> individual.

### 1.4.3. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS

Esta propriedade não é típica de materiais semicondutores e a maioria dos trabalhos encontrados na literatura é sobre partículas metálicas ou sistemas dopados<sup>(32-34)</sup>. Neste texto é apresentado apenas um exemplo, o qual é uma ótima ilustração de sinergismo de propriedades em ScEH magnético. O óxido de zinco tem sido apontado como um promissor hospedeiro de semicondutores em aplicações magnéticas e quando dopado com alguns metais de transição exibe ferromagnetismo a temperatura ambiente (RT-FM), Keavney e colaboradores<sup>(35)</sup> reportaram que este fenômeno também ocorre quando o ZnO é dopado ou acoplado com Cu. Neste sentido Sudakar e colaboradores<sup>(36)</sup> estudaram as propriedades magnéticas de heteroestruturas multicamadas de CuO-ZnO para elucidar a origem do ferromagnetismo destes materiais. Foram preparadas três estruturas: filme de CuO com 150 nm de espessura (CuO); filme de CuO com 150 nm de espessura entre duas camadas de ZnO de 350 nm de espessura cada (ZCZ) e filme de CuO com dez camadas alternadas, de 15 nm de espessura cada, separadas por dez camadas de ZnO de 70 nm de espessura cada ([ZCZ]<sub>10</sub>). Os valores das medidas de magnetização das três amostras foram  $\sim 2$ ,  $\sim 3$  e  $\sim 5$  kA/m de CuO, respectivamente (Figura 12).



**Figura 12.** (a) Medidas de magnetização das amostras CuO, ZCZ e [ZCZ]<sub>10</sub> medidas em função do campo magnético externo aplicado a 300K. (Inserção) Medida de magnetização a 10K para [ZCZ]<sub>10</sub>. (b) Medidas de magnetização em função da temperatura com campo magnético de 50 mT. A ZFC (símbolos abertos) e FC (símbolos fechados) foram obtidas após resfriar a amostra de 300K para 5K na ausência e na presença de campo magnético aplicado. Adaptada da referência 36.

Os autores observaram a partir das medidas de magnetização (Figura 12(a)) que as duas estruturas hierárquicas apresentaram maior magnetização de saturação do que o filme de CuO. Este resultado deixa clara a presença de efeito sinérgico entre os dois óxidos quando combinados, contribuindo para uma maior magnetização. De acordo com os autores este fenômeno tem

origem na formação de spins localizados próximo a interface CuO-ZnO e nas camadas de CuO. O comportamento magnético do ScEH em função da temperatura (Figura 12(b)) também mostra a maior magnetização deste material na faixa estudada.

## 2. CONCLUSÃO

Nesta revisão, vários aspectos relacionados ao sinergismo das propriedades de semicondutores com estruturas hierárquicas foram relatados em aplicações diretas destas estruturas. Foi observado que a combinação de semicondutores diferentes, de uma forma geral, pode levar a formação de um ScEH com propriedades alteradas. Em muitas situações as propriedades ópticas, elétricas e magnéticas, dos seus respectivos materiais, foram intensificadas na estrutura hierárquica formada, evidenciando a presença de efeito sinérgico entre os componentes. Também foi observado que, em algumas situações, este efeito não é observado, podendo surgir efeitos opostos que contribuem para respostas menos expressivas em comparação com as dos componentes individuais, efeitos antagônicos.

## 3. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) CHING, C.L.; CHEN, F.R.; KAI, J.J., Electrochromic properties of nanocomposite WO<sub>3</sub> films, **Sol. Energy Mater. Sol. Cells**, v. 91, p. 1282-1288, 2006.
- (2) SHIMIZU, K.; CHINZEI, I.; NISHIYAMA, H.; KAKIMOTO, S.; SUGAYA, S.; YOKOI, H.; SATSUMA, A., Hydrogen sensor based on WO<sub>3</sub> subnano clusters and Pt co-loaded on ZrO<sub>2</sub>, **Sens. Actuators B**, v. 134, p. 618-624, 2008
- (3) PAL, B.N.; CHAKRAVORTY, D. J., Electrical properties of composites with tin-tin oxide core-shell nanostructure and their sensing behavior, **Phys. D. - Appl. Phys**, v. 38, p. 3537-3542, 2005.
- (4) JAVEY, A.; NAM, S.; FRIEDMAN, R. S.; YAN, H.; LIEBER, C, M., Layer-by-layer assembly of nanowires of three-dimensional multifunctional electronics, **Nano Lett.**, v. 7, p. 773-777, 2007.
- (5) JUNGWIRTH, T.; SINOVA, J.; MASEK, J.; KUCERA, J.; MACDONALD, A. H., Theory of ferromagnetic (III, Mn)V semiconductors, **Rev. Mod. Phys.**, v. 78, p. 809-862, 2006.
- (6) BEDJA, I.; KAMAT, P.V., Capped semiconductors colloids – synthesis and photoelectrochemical behavior of TiO<sub>2</sub>-capped SnO<sub>2</sub> nanocrystallites, **J. Phys.Chem.**, v. 99, p. 9182-9188, 1995.
- (7) SHEN, G.Z.; BANDO, Y.; GOLBERG, D., Self-assembled hierarchical single crystalline beta-SiC nanoarchitectures, **Cryst. Growth Des.**, v. 7, 35-38, 2007.
- (8) LIU, B.; ZENG, H. C., Fabrication of ZnO “dandelions” via a modified kirkendal process, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 126, p. 16744-16746, 2004.

- (9) XU, C.; WANG, L.; ZOU, D.; YING, T., Ionic liquid-assisted synthesis of hierarchical CuS nanostructures at room temperature, **Matter. Lett.**, v. 62, p.3181-3184, 2008.
- (10) ZHANG, Z. P.; SUN, H. P.; SHAO, X. Q.; LI, D. F.; YU, H. D.; HAN, M. Y., Three-dimensional oriented aggregation of a few hundred nanoparticles into monocrystalline architectures, **Adv. Matter.**, v. 17, p. 42-47, 2005.
- (11) MIYAUCHI, M.; NAKAJIMA, A.; WATANABE, T.; HASHIMOTO, K., Photoinduced hydrophilic conversion of TiO<sub>2</sub>/WO<sub>3</sub> layered thin films, **Chem. Mater.**, v. 14, p. 4714-4720, 2002.
- (12) ZHANG, J.; YANG, Y.; JIANG, F.; LI, J.; XU, B.; WANG, S.; WANG, X., Fabrication of semiconductor US hierarchical nanostructures, **J. Crystal Growth**, v. 293, p. 236-241, 2006.
- (13) ALKOY, E.M.; KELLY, P.J., The structure and properties of copper oxide and copper aluminium oxide coatings prepared by pulsed magnetron sputtering of powder targets, **Vaccum**, v. 79, p. 221-230, 2005.
- (14) WANG, X.; DU, Y.; DING, S.; WANG, Q.; XIONG, G.; XIE, M.; SHEN, X.; PANG, D., Preparation and third-order optical nonlinearity of self-assembled chitosan/CdSe-ZnS core-shell quantum dots films, **J. Phys. Chem. B**, v. 110, p. 1566-1570, 2006.
- (15) ALIVISATOS, A.P., Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystal, **J. Phys.Chem.**, v. 100, p. 13226-13239, 1996.
- (16) LI, Y.; ZHANG, H.; GUO, Z.; HAN, J.; ZHAO, X.; ZHAO, Q.; KIM, S. J., Highly efficient visible-light-induced photocatalytic activity of nanostructured Ag/TiO<sub>2</sub> photocatalyst, **Langmuir**, v. 24, p. 8351-8357, 2008.
- (17) SONG, K.Y.; PARK, M. K.; KWON, Y. T.; LEE, H. W.; CHUNG, W. J.; LEE, Y. I., Preparation of transparent particulate MoO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> films and their photocatalytic properties, **Chem. Mater.**, v. 13, p. 2349-2355, 2001.
- (18) ELDER, S. H.; COT, F. M.; SU, Y.; HEALD, S. M.; TYRYSHKIN, A. M.; BOWMAN, M. K.; GAO, Y.; JOLY, A. G.; BALMER, M. L.; KOLWAITE, A. C.; MAGRINI, K. A.; BLAKE, D. M., The Discovery and Study of Nanocrystalline TiO<sub>2</sub>-(MoO<sub>3</sub>) Core-Shell Materials, **J. Am. Chem. Soc.**, v. 122, p. 5138-5146, 2000.
- (19) LI, J.; ZHAO, D.; MENG, X.; ZHANG, Z.; ZHANG, J.; SHEN, D.; LU, Y.; FAN, X. J., Enhanced ultraviolet emission from ZnS-coated ZnO nanowires fabricated by self-assembling method, **J. Phys. Chem. B**, V. 110, p. 14685-14687.
- (20) XIE, R.G.; KOLB, U.; LI, J. X.; BASCHE, T.; MEWS, A. J., Synthesis and characterization of highly luminescent CdSe-core CdS/Zn<sub>0.5</sub>Cd<sub>0.5</sub>S/ZnS multishell nanocrystals, **J. Am. Chem. Soc.**, V. 127, p. 7480-7488, 2005.
- (21) REISS, P.; CARAYON, S.; BLEUSE, J. PRON, A., Low polydispersity core/shell nanocrystals of CdSe/ZnSe and CdSe/ZnSe/ZnS type: preparation and optical studies, **Synth. Metals**. v 139, p. 649-652, 2003.

- (22) DUONG, H.D.; RHEE, J.I., Preparation and characterization of sensing membranes for the detection of glucose, lactate and tyramine in microtiter plates, **Talanta**, v. 73, p. 899-905, 2007.
- (23) TALAPIN, D.V; NELSON, J. H.; SCHEVCHENCO, E. V.; ALONI, S.; SADTLER, B.; ALIVISATOS, A. P., Seeded growth of highly luminescent CdSe/CdS nanoheterostructures with rod and tetrapod morphologies, **Nano Lett.**, v. 10, p. 2951-2959, 2007.
- (24) PAL, B.N; BASU, S.; CHAKRAVORTY, D., Humidity sensing by fractally grown nanocomposite, **J. Appl. Phys.**, v. 97, 034311, 2005.
- (25) KUAN, C.Y.; CHOU, J.M.; LEU, I.C.; HON, M.H., Sixfold self-assembled hierarchical structures synthesized by direct annealing of Zn microtips, **J. Solid State Chem.**, v. 181, p. 673-678, 2008.
- (26) ZHU, Y.W.; PADMANABHAN, K.; NAIK, R.; LAWES, G.; KIRBY, B. J.; KUMAR, S.; NAIK, V. M. Co-synthesis of ZnO-CuO nanostructures by directly heating brass in air, **Adv. Funct. Mater.**, v. 16, p. 2415-2422, 2006.
- (27) XU, F.; YU, K.; LI, G. D.; LI, Q.; ZHU, Z. Q., Synthesis and field emission of four kinds of ZnO nanostructures: nanosleeve-fishes, radial nanowire arrays, nanocombs and nanoflowers, **Nanotechnology**, v. 17, p. 2855-2859, 2006.
- (28) YIN, J.; LI-JIN, B.; ZHI-HAO, Y., Photoelectrochemical property of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> double layered films, **Mater. Res. Bull.**, v. 42, p. 1402-1406, 2007.
- (29) PARK, N.G.; KANG, M. G.; KIM, K. M.; RYU, K. S.; CHANG, S. H., Morphological and photoelectrochemical characterization of core-shell nanoparticles films for dye-sensitized solar cells: Zn-O type shell on SnO<sub>2</sub> and TiO<sub>2</sub> cores, **Langmuir**, v. 20, p. 4246-4253, 2004.
- (30) CHAPPEL, S.; CHEN, S.G.; ZABAN, A., TiO<sub>2</sub>-coated nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells, **Langmuir**, v. 18, p. 3336-3342, 2002.
- (31) HUANG, S.Y.; SCHLICHTHORL, G.; NOZIK, A.J.; GRATZEL, M.; FRANK, A.J., Charge recombination in dye-sensitized nanocrystalline TiO<sub>2</sub> solar cells, **J. Phys. Chem. B**, v. 101, 2576-2582, 1997.
- (32) STONE, M.B. KU, K. C.; POTASHNIK, S. J.; SHEU, B. L.; SAMARTH, N.; SCHIFFER, P., Capping-induced suppression of annealing effects on Ga<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>As epilayers, **Appl. Phys. Lett.**, v. 83, p. 4568-4570, 2003.
- (33) KU, K.C.; POTASHNIK, S. J.; WANG, R. F.; CHUN, S. H.; SCHIFFER, P.; SAMARTH, N.; SEONG, M. J.; MASCARENHAS, A.; HALPERIN, E. J.; MYERS, R. C.; GOSSARD, A. C.; AWSCHALOM, D. D., Highly enhanced Curie temperature in low-temperature annealed [Ga,Mn]As epilayers, **Appl. Phys. Lett.**, v. 82, p. 2302-2304, 2003.
- (34) ERNST, A.L.; SANDRATSIKII, L. M.; BOUHASSOUNE, M.; HENK, J.; LUDERS, M., Weakly dispersive band near the fermi level of GaMnAs due to Mn interstitials, **Phys. Rev. Lett.**, v. 95, p. 237207, 2005.

- (35) KEAVNEY, D.J.; BUCHHOLZ, D.B.; MA, Q., Where does the spin reside in ferromagnetic Cu-doped ZnO?, **Appl. Phys. Lett.**, V. 91, P. 012521, 2007.
- (36) SUDAKAR, C.; PADMANABHAN, K.; NAIK, R.; LAWES, G.; KIRBY, B. J.; KUMAR, S.; NAIK, V.M. Ferromagnetism in CuO-ZnO multilayers, **Appl. Phys. Lett.**, v. 93, p. 042502, 2008.

Esta monografia corresponde ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado de Elias de Barros Santos, apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, em 25 de Novembro de 2008, tendo a banca sido constituída pelos Profs. Drs.: Claudia Longo (IQ-UNICAMP), Edvaldo Sabadini (IQ-UNICAMP) e Maria Izabel Felisberti (IQ-UNICAMP).