

Referências Bibliográficas

- [1] C. Ronning, N. G. Shang, I. Gerhards, and H. Hofsass. Nucleation mechanism of the seed of tetrapod ZnO nanostructures. *J. Appl. Phys.*, 98:034307, 2005.
- [2] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, and Y.W. Heo. Recent advances in processing of ZnO. *J. Vac. Sci. Technol. B*, 22(3):932–948, 2005.
- [3] Wenqin Peng, Shengchun Qu, Guangwei cong, and Zhanuo Wang. Synthesis and structures of morphology-controlled ZnO-and microcrystals. *Crystal Growth & Design*, 6(6):1518–1522, 2005.
- [4] Lingna Wang and Mamoun Muhammed. Synthesis of zinc oxide nanoparticles with controlled morphology. *J. Mater. Chem.*, 9:2871–2878, 1999.
- [5] Haoquan Yan, Rongrui He, Johnny Pham, and Peidong Yang. Morphogenesis of one-dimensional zno nano-and microcrystals. *Adv. Mater.*, 15:402, 2003.
- [6] Y. Dai, Y. Zhang, Q. K. Li, and C. W. Nan. Synthesis and optical properties of tetrapod-like zinc oxide nanorods. *Chemical Physics Letters*, 358:83–86, 2002.
- [7] S.J. Chen, Y.C. Liu, C.L. Shao, C.S. Xu, Y.X. Liu, L. Wang, B.B. Liu, and G.T. Zou. Pressure dependent photoluminescence of ZnO nanosheets. *J. Appl. Phys.*, 98:106106, 2005.
- [8] S.J. Pearton, D.P. Norton, K. Ip, Y.W. Heo, and T. Steiner. Recent advances in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, 50:293–340, 2005.
- [9] Zinc oxide. http://en.wikipedia.org/wiki/Zinc_Oxide, 04, 2007.
- [10] U. Ozgur, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, S. Dogan M. A. Reshchikov, V. Avrutin, S.J. Cho, and H. Morkoc. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 98:141301, 2005.
- [11] E. Olsson, L.K. Falk, G.L. Dunlop, and R. Osterlund. The microstructure of a ZnO varistor material. *J. Mater. Sci.*, 20:4091–4098, 1985.

- [12] Toru Aoki, Yoshinori Hatanaka, and David. C. Look. ZnO diode fabricated by excimer-laser doping. *Applied Physics Letters*, 76(22):3257, 2000.
- [13] A.Kh. Abduev, A. Sh. ASvarov, A. K. Akhmedov, V. G. Barysxnikov, and E. I. Terukov. Vapor phase synthesis of ZnO structures. *Tech. Phys. Lett.*, 28(11):952–954, 2002.
- [14] C.X. Xu, X.W. Sun, B.J. Chen, C.Q. Sun, and B.K. Tay. Nanostructural ZnO fabricated by vapor-fase tranSPORT ain air. *Int. J. of Modern Physics B*, 18(2):225–232, 2004.
- [15] Y.X. Chen, M. Lewis, and W. L. Zhou. ZnO nanostructures fabricated through a double-tube vapor-phase transport synthesis. *Journal of Crystal Growth*, 282:85–93, 2005.
- [16] K. Vanheusden, W.L. Warren, C.H. Seager, D.R. Tallant, B.E. Gnade, and J. A. Voigt. Mechanism behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. *J. Appl. Phys.*, 79(10):7983–7990, 1996.
- [17] B.K. Meyer, H. Alves, D.M. Hofman, W. Kriegseis, D. foster, F. Bertram, J. Chisten, A. Hoffman, M. StraBburg, M. Dworzak, and U. Haboeck. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO. *Phys. Stat. Solid. (b)*, 241(2):231, 2004.
- [18] V.A. Roy, A.B. Djuriscic, W.K.Chan, J. Gao, H.F. Lui, and C. Surya. Luminescent and structural properties of ZnO nanorods prepared under different conditions. *Appl. Phys. Lett.*, 83(1):141–143, 2003.
- [19] S. Motiocne, R. Tufeu, and A. V. Kanaev. Complex nature the UV and visible fluorescence of colloidal ZnO nanoparticles. *J. Phys. Chem. B*, 102:2854, 1998.
- [20] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaudakis, and G. kiriakidis. Ozone sensing properties of DC-sputtered, c-axis oriented ZnO films at room temperature. *Sensor and Actuators B*, 96:76, 2003.
- [21] Koji Nishio, Toshiyuki Isshiki, Motoi Kitano, and Makoto Shijiri. Structure and growth mechanism of tetrapod-like ZnO particles. *Philosophical Magazine A*, 76(4):889, 1997.
- [22] B.D. Cullity. *Elements of X-Ray diffraction*. Addison Wesley, 2001.
- [23] Roberto R de Avillez. O difratometro de Raios X. PUC-Rio, 2002.
- [24] Leonid Azarof. *Elements of X-Ray crystallography*. McGraw-Hill Book Company, 1968.

- [25] Energy-dispersive X-Ray spectroscopy. http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_Spectroscopy, 05, 2007.
- [26] Peter A. Crozier. EDX and EELs as complementary techniques. Arizona, USA, 2004.
- [27] D.K. Bowen and C.R. Hall. *Microscopy of materials*. The MacMillan Press Ltd, 1975.
- [28] Biophysical methods. PowerPoint, 2004.
- [29] Conventional SEM. PowerPoint, 2007.
- [30] *User Guide of SCD050 BALZERS*.
- [31] Williams B. David and Carter C. Barry. *Transmission Electron Microscopy*. Plenum Press, 1996.
- [32] J.D. Ganiere. Cathodoluminescence and EBIC a pedestrian guide. Lausanne, 2007.
- [33] Luminescence. http://www.mark-fox.staff.shef.ac.uk/PHY475/phy375_notes, 05, 2007.
- [34] Timothy H. Gfroerer. Photoluminescence in analysis of surfaces and interfaces. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd, 2000.
- [35] Cathodoluminescence. <http://en.wikipedia.org/wiki/Cathodoluminescence>, 05, 2007.
- [36] F. A. Ponce. Luminescence imaging and spectroscopy with high spatial resolution. In *PASI-Transmission Electron Microscopy in Material Science*, 2006.
- [37] W.A. Tiller, S. Hahn, and F.A. Ponce. Thermodynamic and kinetic considerations on the equilibrium shape for thermally induced microdefects in czochralski silicon. *J. Appl. Phys.*, 59:3255, 1986.
- [38] L. Liao, D. H. Liu, J.C. Li, C. Liu, Q. Fu, and M.S. Ye. Synthesis and raman analysis of 1d-zno nanostructure via vapor phase growth. *Applied Surface Science*, 240:175–179, 2004.
- [39] Gutowski, N. Presser, and I. Broser. Acceptor-exciton complexes in ZnO: A comprehensive analysis of their electronic states by high-resolution magnetooptics and excitation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 38:9746, 1988.

- [40] Y.W. Wang, L.D. Zhang, G.Z. Wang, X.S. Peng, D.R. Talant, and J.A. Voigt. Cathalytic growth of semiconducting ZnO nanowires and photoluminescence properties. *Appl. Phys. Lett.*, 68:15, 1996.
- [41] Peter C. Hayes. *Process Principles in Minerals & Materials Production*. Hayes Publishing Co, 1993.

A Parâmetros instrumentais

A.1 Sistema Estacionário

A.1.1 Velocidade de Aquecimento do Forno

A taxa de aquecimento do forno é um fator a considerar no fenômeno de liberação do vapor de zinco durante a síntese realizada no sistema estacionário. Já que se considera que a taxa de oxidação da superfície aumenta com o aumento da temperatura.

Os dados do controle do aquecimento do forno em função da temperatura tem se apresentam na Tabela A.1

Tabela A.1: Taxa de aquecimento do forno no sistema estacionário.

n°	T (°C)	Δt (min)	$\ln(\Delta t)$
0	20	0	
1	273	30	3,4
2	469	60	4,09
3	500	67	4,20
4	601	90	4,49
5	705	120	4,78
6	784	150	5,01
7	845	180	5,19
8	890	210	5,35
9	925	240	5,48

A Figura-A.1 foi gerada pelos valores de temperatura do forno adquiridos em intervalos de tempo definidos. A relação linear entre a temperatura e o logaritmo do tempo de aquecimento indica que a velocidade de aquecimento sofre uma queda exponencial à medida que aumenta a temperatura.

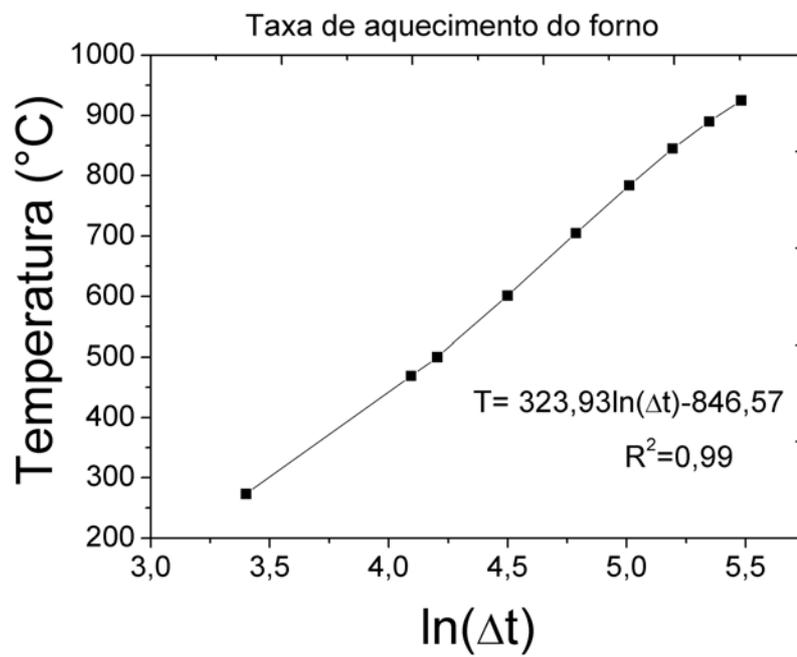


Figura A.1: Gráfico que mostra o acréscimo da temperatura do forno em função do $\ln(\Delta t)$.

A.1.2 Perfil de temperatura

A Figura A.2 mostra a curva descrita pelas temperaturas no interior do forno relacionadas com a posição no reator.

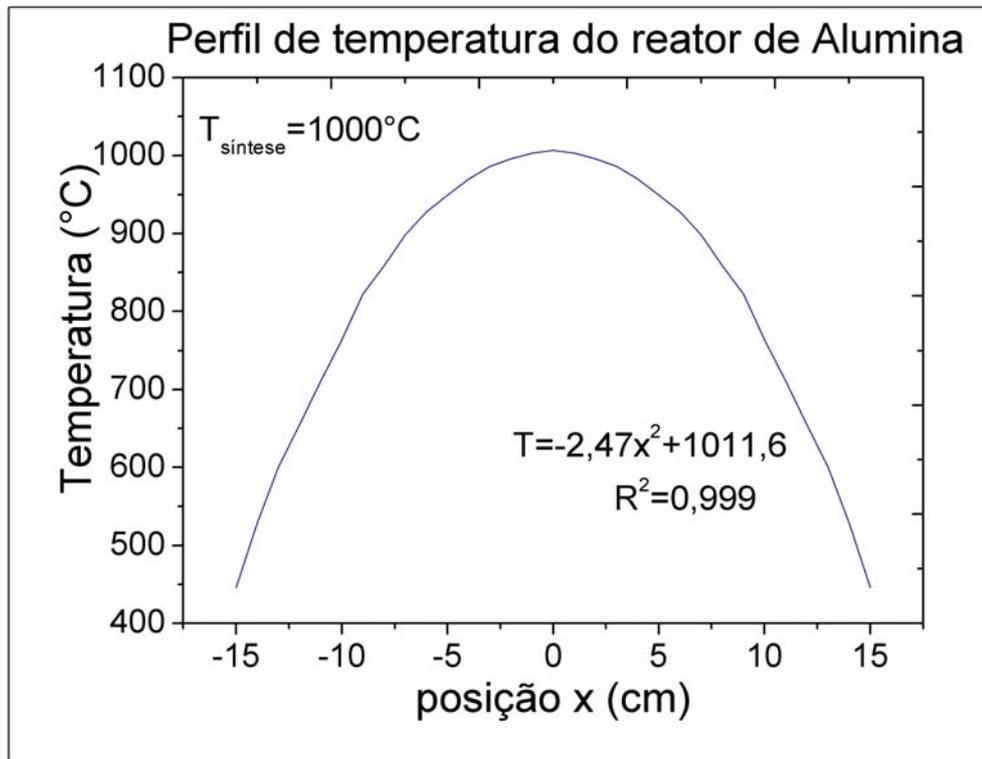


Figura A.2: Gráfica do perfil de temperatura do reator do sistema estacionário.

Tabela A.2: Dados experimentais para traçar o perfil de temperatura do reator de alumina mostrado na Figura A.2

posição (cm)	1000 (°C)	950 (°C)	925 (°C)	920 (°C)	900 (°C)
-15	446	418	408	406	406
-14	529	481	484	476	451
-13	601	557	536	531	510
-12	655	615	599	591	564
-11	710	676	653	647	634
-10	764	726	703	700	682
-9	822	772	741	740	723
-8	859	815	784	782	760
-7	898	845	784	782	760
-6	928	874	845	844	814
-5	949	894	865	864	842
-4	970	915	888	886	863
-3	986	930	903	900	878
-2	996	942	913	910	890
-1	1003	949	922	920	900
0	1007	956	928	925	905
1	1003	949	922	920	900
2	996	942	913	910	890
3	986	930	903	900	878
4	970	915	888	886	863
5	949	894	865	864	842
6	928	874	845	844	814
7	898	845	784	782	760
8	859	815	784	782	760
9	822	772	741	740	723
10	764	726	703	700	682
11	710	676	653	647	634
12	655	615	599	591	564
13	601	557	536	531	510
14	529	481	484	476	451
15	446	418	408	406	406

A.2 Sistema Dinâmico

Para conseguir controlar as vazões se realizou a calibração dos rotâmetros a serem utilizados para medição do fluxo dos gases. A continuação se mostra a gráfica resultante das calibrações com ar (Figura A.3) e argônio (Figura A.4)

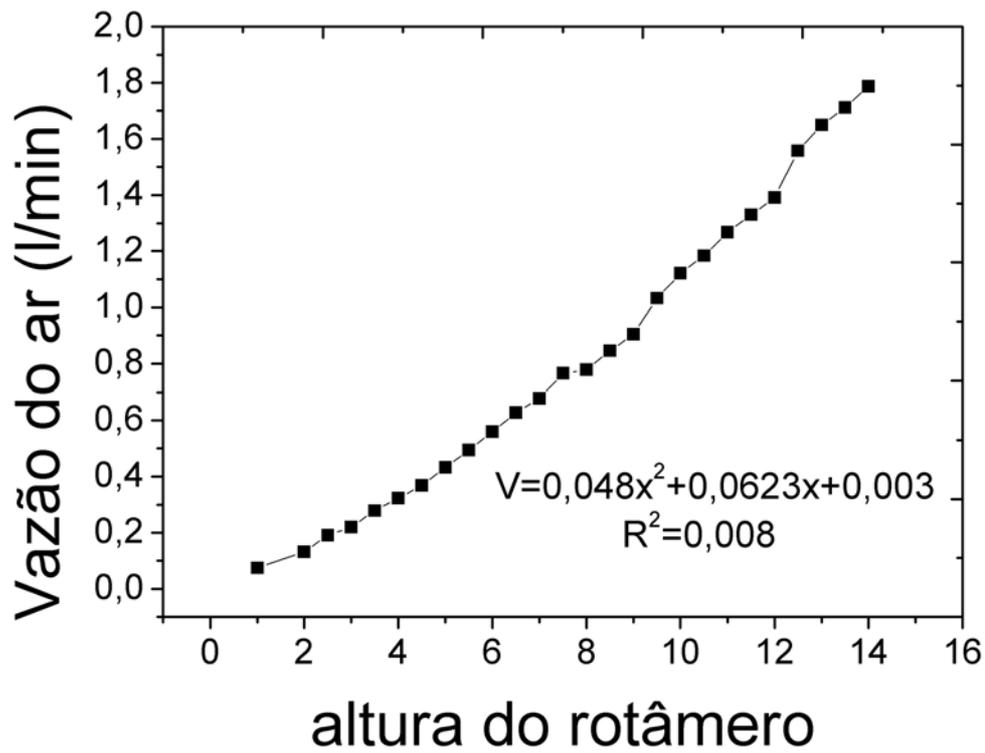


Figura A.3: Gráfico da calibração do fluxo de ar na entrada do reator do sistema dinâmico na temperatura ambiente (25°C).

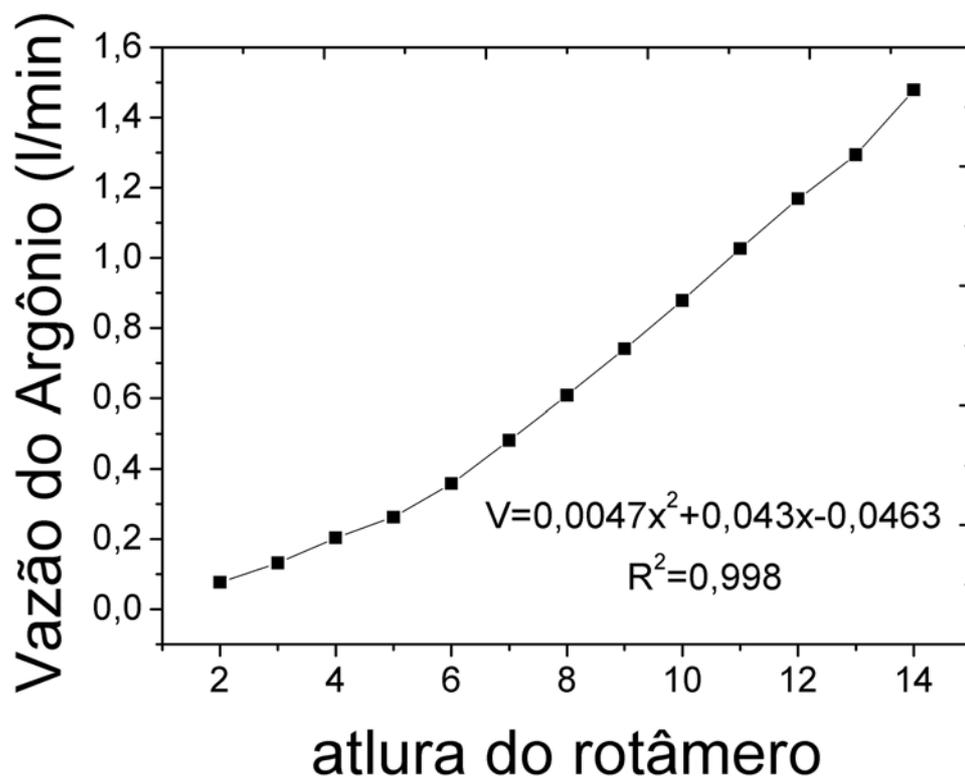


Figura A.4: Gráfico da calibração do fluxo do argônio na entrada do reator do sistema dinâmico na temperatura ambiente (25°C).

A.2.1

Perfil de Temperatura do Forno

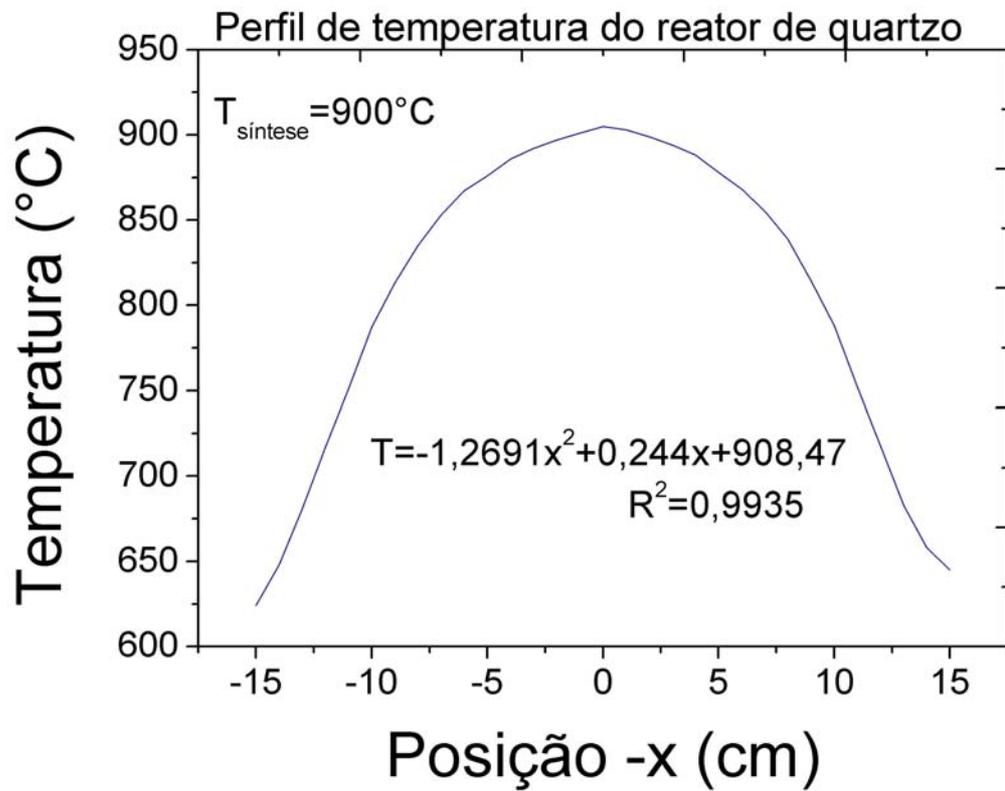


Figura A.5: Gráfico do perfil de temperatura do reator do sistema dinâmico.

B

Descrição dos fluxos no sistema dinâmico sob condições ideais

A seguir se apresenta uma estimativa dos fluxos dentro do reator, considerando o sistema como ideal.

Se elabora uma análise quantitativa do comportamento do gás dentro do reator com base nas condições de entrada dos gases (25°C e 1 atm de pressão). Com estes dados se obtém a velocidade espacial dos gases levando a uma estimativa do que ocorre dentro da câmara de reação.

Observou-se que a temperatura do sistema, após a injeção dos gases, não sofre uma mudança significativa, permanecendo na faixa de $900 \pm 5^\circ\text{C}$, o que é considerado como uma variação desprezível nas condições de trabalho escolhidas.

A velocidade espacial dos gases que ingressam na câmara de reação e a sua evolução, considerando um sistema ideal de fluxos laminares, foram calculadas de acordo com a equação B-1, baseado na teoria cinética de reações de acordo com Hayes [41].

$$Vazão = \frac{Volume}{tempo} = (Area) \frac{longitude}{tempo} \quad (B-1)$$

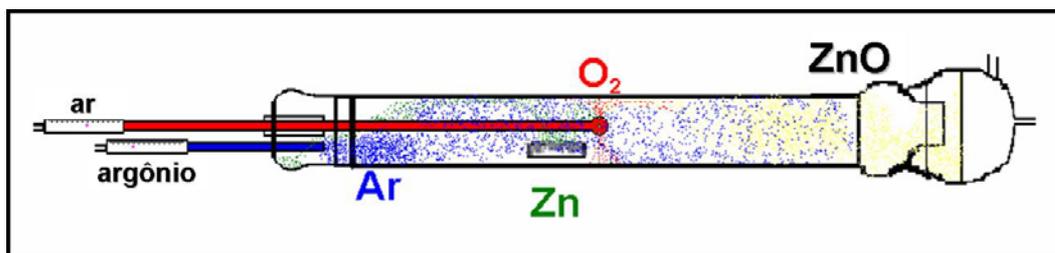


Figura B.1: Caminho percorrido estimado para os fluxos dentro do forno.

Os ensaios com as diferentes vazões mostram que a velocidade com que os gases entram na câmara de reação é um fator limitante para o sucesso da reação. A Figura B.1 sugere o deslocamento dos gases dentro do forno. Esta figura foi baseada nas observações feitas durante as experiências, tendo como fato recorrente a disposição e a geometria da regiões de deposição das partículas de ZnO.

Para realizar uma descrição qualitativa do que ocorre dentro do reator, se descreve o papel de cada componente do sistema no capítulo 5 na seção 5.2 considerando que as velocidades de entrada dos gases são inversamente proporcionais aos diâmetros do tubos de transporte (secção 3.2.2), e diretamente proporcionais à vazão de cada gás (Tabela 3.1), medido na temperatura ambiente. O argônio têm a função de arrastar o material até o aparato de coleta. o ar injetado cria uma turbulência na câmara fazendo que o tempo espacial de deslocamento das partículas de ZnO sintetizado não possa ser medido.

As seções transversais envolvidas no cálculo das velocidades espaciais encontram-se listadas na tabela B.1:

Tabela B.1: Seções transversais das regiões percorridas pelos gases.

	diâmetro	área	saídas	\hat{area}_t
	cm	cm^2		cm^2
ar_t	0,5	0,2	1	0,2
ar_s	0,1	0,008	4	0,032
Ar	0,7	0,38	1	0,38
reator	5,27	25,52	1	25,52

Considerando a seqüência que seguem os gases na entrada no reator e as combinações das vazões empregadas nas experiências. Se calcula a evolução das velocidades espaciales para cada combinação considerando as condições de injeção dos gases. Tendo estimado estes parâmetros se tentará entender o movimento dos gases e das partículas dentro do reator. Usando como uma ferramenta de apoio a geometria da deposição encontrada no reator e o aparato de recolhimento.

O ar contem o oxigênio que reage com o vapor de zinco na câmara esta constituído por, 22% de oxigênio e o 78% de nitrogeneo. Se considera que o deslocamento do ar envolvido neste sistema é simétrico. E que todo o oxigênio participa da formação de ZnO. Assim se tem que, só o 39% participa do proceso de arraste do ZnO.

Os valores das velocidades espaciais dos gases, e o valor calculado para a velocidade espacial de saída do ZnO arrastado pelo Ar e por 39% do ar injetado. Esta velocidade final foi calculada pela soma das velocidades espaciais envolvidas de acordo com a equação B-2:

$$v_{ZnO} = v_{Ar} + 0,39v_{ar} \tag{B-2}$$

Tabela B.2: Velocidades espaciais.

Ar		v_{Ar_0}	v_{Ar_t}	ar		v_{ar_0}	v_{ar_s}	v_{ar_t}	v_{ZnO}
$\frac{l}{min}$	$\frac{cm^3}{min}$	$\frac{cm}{s}$	$\frac{cm}{s}$	$\frac{l}{min}$	$\frac{cm^3}{min}$	$\frac{cm}{s}$	$\frac{cm}{s}$	$\frac{cm}{s}$	$\frac{cm}{s}$
0,50	8,34	21,66	0,33	0,0	0,00	0,00	0,00	0,00	0,33
0,50	8,34	21,66	0,33	0,5	8,34	42,45	265,31	0,33	0,46
0,75	12,50	32,49	0,49	0,5	8,34	42,45	265,31	0,33	0,61
0,50	8,34	21,66	0,33	0,75	12,50	63,67	397,97	0,49	0,52
0,70	11,67	30,32	0,46	1,00	16,67	84,90	530,62	0,65	0,72
0,08	1,33	3,47	0,05	0,30	5,00	25,47	159,18	0,19	0,13
0,20	3,33	8,66	0,13	0,30	5,00	25,47	159,18	0,19	0,21
0,40	6,67	17,33	0,26	0,60	10,00	50,94	318,37	0,39	0,42
0,60	10,00	25,99	0,39	0,90	15,00	76,41	477,56	0,59	0,62