

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TALITA STRÖHER BÜRGER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
FILMES FINOS DE ZnO**

Porto Alegre, 2008

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE QUÍMICA

TALITA STRÖHER BÜRGER

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE  
FILMES FINOS DE ZnO**

Trabalho de conclusão apresentado junto à  
atividade de ensino “Trabalho de Conclusão de  
Curso - QUI” do Curso de Química, como  
requisito parcial para a obtenção do grau de  
Bacharel em Química

Prof. Dr. Maria do Carmo M. Alves  
Orientador

Porto Alegre, 2008

## AGRADECIMENTOS

À minha orientadora, Maria do Carmo M. Alves, pela disposição e paciência em guiar-me neste estudo;

Ao Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe-), pelo material e instalações físicas;

Aos amigos do LEe-. Em especial à Adriana, minha companheira de MEV.

E também em especial ao Fabiano, pelos momentos alegres passados juntos nesse curto espaço de tempo, por ter tornado o laboratório um lugar tão agradável apesar seriedade do trabalho;

À Joelma, minha colega de quarto na Casa do Estudante da UFRGS, por me agüentar nos momentos de estresse, introspecção e longas horas de silêncio;

Ao pessoal do K106, Willian e Rodrigo, pela ajuda no IV e no UV;

Ao prof<sup>o</sup> Fabiano Rodembusch, pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência;

Ao prof<sup>o</sup> Sérgio Ribeiro Teixeira, do Instituto de física, pela disponibilidade em fazer as medidas de difração de raios-X.

## RESUMO

Devido à importância dos materiais nanoestruturados em ciência e tecnologia, neste trabalho foi estudada uma forma de obter um semicondutor em escala nano, bem como um método eficiente, reprodutivo e que não gerasse resíduos químicos agressivos ao meio ambiente.

Portanto o objetivo aqui foi sintetizar e caracterizar filmes finos de ZnO depositados sobre substrato de vidro. A síntese foi realizada por via hidrotérmica com a utilização de diferentes aditivos orgânicos, os quais possibilitam um crescimento controlado e influenciaram fortemente a morfologia dos filmes depositados.

Os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e as espectroscopias de UV-VIS e de fotoluminescência. Foi observada a formação de ZnO de estrutura cristalina hexagonal, também chamada de wurtzita, na maioria dos filmes sintetizados. Em apenas uma das sínteses foi observada a formação de uma mistura de fases ZnO e Zn(OH)<sub>2</sub> sendo a fase de ZnO a componente majoritária. A partir dos espectros de UV-VIS foi possível obter o valor do gap de energia do ZnO que variou de 388 nm (3,20 eV) a 407,2 nm (3,05 eV). Os valores obtidos estão próximos do esperado para o ZnO massivo. A variação nos valores do gap de energia se deve provavelmente a defeitos de estequiometria entre outros. Experimentos de fotoluminescência confirmaram os resultados obtidos por UV-VIS.

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	6
<b>2. OBJETIVO</b> .....	7
<b>3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	
3.1 O ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) .....	8
3.2 TEORIA DE BANDAS .....	9
3.2.1 Determinação experimental do valor da energia do gap ( $E_g$ ) .....	10
<b>4. PARTE EXPERIMENTAL</b>	
4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS .....	11
4.2 SÍNTESE .....	11
4.2.1 Reação de hidrólise .....	12
<b>5. TÉCNICAS DE ANÁLISE</b>	
5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA .....	14
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X .....	15
5.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA (UV).....	15
5.4 FOTOLUMINESCÊNCIA .....	16
<b>6. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	19
<b>7. CONCLUSÕES</b> .....	24
<b>8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b> .....	25

## 1. INTRODUÇÃO

Materiais ou estruturas com dimensões na ordem de nanômetros sempre existiram na natureza. O que é recente é a nossa capacidade de manipular, construir e compreender estruturas destas dimensões.

Nanotecnologia é a área da ciência que se destina a desenvolver produtos e ferramentas tecnológicas usando dispositivos de tamanhos nanométricos. Para um melhor entendimento, 1 nanômetro equivale à bilionésima parte de um metro, a um milionésimo de milímetro ou ainda a um milésimo de micron. Quando materiais são reduzidos a dimensões nanométricas, eles tendem a apresentar propriedades químicas e físicas inteiramente novas e interessantes.

A síntese de cristais inorgânicos com tamanho específico, forma, orientação, organização, forma complexa e hierarquia tem sido foco de recente interesse devido à importância e ao potencial para conceber novos materiais e dispositivos em vários domínios, tais como catálise, medicina, eletrônica, cerâmica, pigmentos e cosméticos.

O grande desafio tem sido, e permanece, o controle do tamanho, a distribuição de tamanhos e a forma das nanopartículas. As propriedades elétricas, ópticas e magnéticas dependem fortemente desses parâmetros. Desta forma, o controle da morfologia de nanomateriais é uma questão pertinente e atual, sendo um meio efetivo de obter as propriedades desejadas de um determinado material [1].

Um composto que vem sendo muito estudado atualmente, devido às suas propriedades de semicondutor e facilidade de fabricação, é o óxido de zinco (ZnO). A literatura apresenta diferentes métodos de crescimento para a sua obtenção, como evaporação térmica [2], deposição térmica [3], deposição eletroquímica [4] e processos em solução [5], que permitem preparar partículas de ZnO em escala nano ou micrométrica com várias morfologias. Entre estes métodos, procedimentos químicos em solução têm se mostrado muito simples e efetivos para preparar materiais cristalinos, obtidos em temperaturas relativamente baixas. Além disso, métodos de síntese em solução têm mostrado influência marcante de aditivos orgânicos no tamanho e na morfologia do produto final.

Desta forma, neste trabalho foi avaliada uma forma de obtenção de filmes finos de ZnO depositado de forma eficiente sobre lamínulas de vidro, para possível utilização em dispositivos importantes como células solares, bem como na fotocatalise.

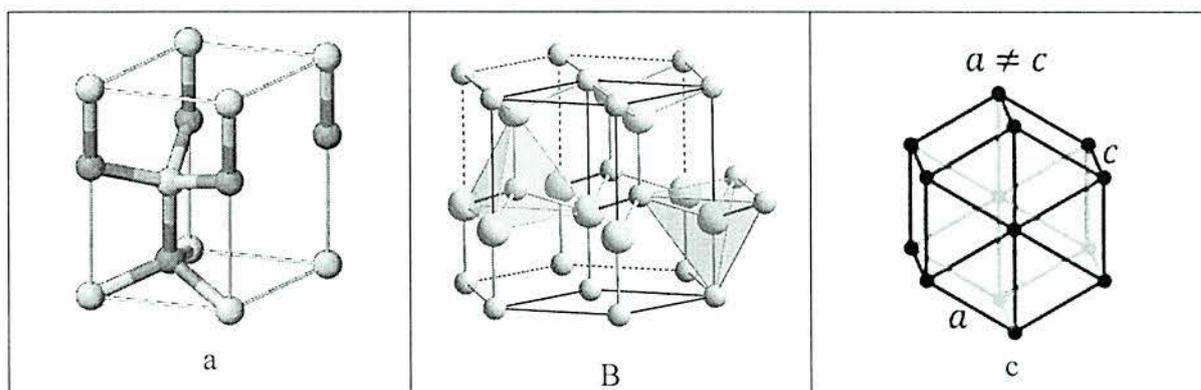
## **2. OBJETIVO**

Este trabalho tem como objetivo a síntese por via química e a caracterização de filmes finos de ZnO depositados sobre vidro utilizando as técnicas de microscopia eletrônica de varredura, difração de raios-X e espectroscopias de ultravioleta (UV-Vis) e de fotoluminescência.

### 3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 O ÓXIDO DE ZINCO

O interesse na preparação de nanopartículas de óxido de zinco tem origem nas suas propriedades elétricas e óticas, sendo um cristal covalente de estrutura cristalina hexagonal também chamada de wurtzita [6] (Figura 1) com parâmetros de rede  $a = 3,2539 \text{ \AA}$  e  $c = 5,2098 \text{ \AA}$ .



**Figura 1:** Desenho da célula unitária da estrutura wurtzita (a) com visualização da estrutura hexagonal (b) e do cristal hexagonal cujo retículo cristalino possui parâmetros de rede  $a=b \neq c$ .

A densidade do ZnO é de  $5,6\text{g/cm}^3$ , tem coloração branca, se decompõe à pressão atmosférica em temperaturas superiores a  $2070\text{K}$  [7], possuindo portanto alta estabilidade química. O óxido de zinco é um importante semicondutor intrínseco de “gap” direto de  $3,2\text{eV}$  [8], alta energia de ligação excitônica ( $60 \text{ meV}$ ), com elevada atividade óptica e luminescente, além da alta abundância natural e baixa toxicidade [9]. Suas propriedades elétricas são radicalmente alteradas através de dopagem [10,11] onde o semicondutor pode passar a ser tipo p. Trabalhos recentes mostram mudanças do material de semicondutor para metálico devido à interação com o hidrogênio [12].

No contexto deste trabalho é importante destacar a utilidade dos filmes finos de semicondutores na fabricação de um grande número de dispositivos de estado sólido e ressaltar também o seu amplo campo de pesquisa. Nesse sentido, sua produção por via química surge como um campo interessante.

O ZnO tem se tornado um dos materiais mais promissores a serem aplicados na área de nanotecnologia, possibilitando a fabricação de lasers no ultra-violeta [13], diodos emissores de luz [14], sensores [15], e tem recebido enorme atenção científica devido a

promissoras aplicações em dispositivos optoeletrônicos [16], geradores piezoelétricos [17], células solares [18], biodispositivos [19] e na fotocatalise, pela degradação e completa eliminação de poluentes do meio-ambiente [20].

A síntese de ZnO explora atualmente nanoestruturas em uma dimensão (1D) tais como fios, barras e tubos, e estruturas em duas dimensões (2D) incluindo lâminas (folhas) e laços (tipo fita) [21-25]. Adicionalmente, há também as estruturas de ZnO em três dimensões (3D), por exemplo, anéis, arcos, hélices, molas, redes de nanofios [27-29].

### 3.2 TEORIA DE BANDAS

As propriedades óticas e elétricas das substâncias no estado sólido são tratadas baseando-se no modelo de bandas. Segundo esta teoria, a presença de infinitas espécies (átomos ou íons) nos retículos cristalinos característicos de um sólido, faz com que os orbitais destas espécies interajam entre si, formando conjuntos de níveis de energia que recebem o nome de “banda”.

Em particular, os materiais possuem uma banda de valência e uma banda de condução para os elétrons, e a diferença de energia entre estas duas bandas, denominada região da banda proibida (“*gap*” de energia), determinará quão facilmente uma corrente de elétrons passará através do material. Nos metais estas bandas estão sobrepostas de forma que aparecem grandes quantidades de elétrons livres que podem se movimentar. No caso dos semicondutores e isolantes esta separação é maior [30].

A Figura 2 ilustra um diagrama dos níveis de energia para os isolantes, condutores e os semicondutores.

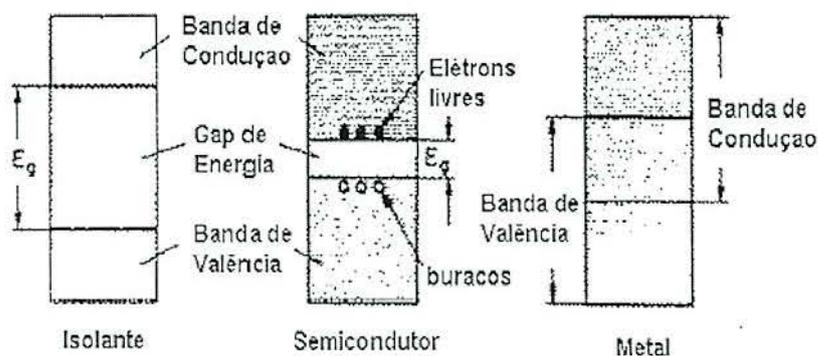


Figura 2: Representação das estruturas de bandas dos materiais condutores, isolantes e semicondutores.

### 3.2.1 Determinação experimental do valor da energia do gap ( $E_g$ )

É possível obter o valor do gap de energia da banda proibida a partir de espectros de UV/Vis fazendo uma extrapolação da porção linear da borda da banda de absorção [31].

A energia da banda proibida pode ser calculada pela equação  $\lambda_g = 1240/E_g$ , onde  $\lambda_g$  é o valor do comprimento de onda que cruza o eixo  $y = 0$  e  $E_g$  é a energia de banda proibida. Ela pode ser obtida da equação da energia  $E = h \nu$ ;  $h$  é a constante de Planck que tem o valor de  $6,63 \times 10^{-34}$  Js;  $\nu = c/\lambda$  onde  $c$  é a velocidade da luz no vácuo ( $\sim 3 \times 10^8$  ms<sup>-1</sup>).

## 4. PARTE EXPERIMENTAL

A seguir serão apresentados os procedimentos de preparação e de caracterização dos filmes de ZnO.

### 4.1 PREPARAÇÃO DOS SUBSTRATOS

Neste trabalho foram utilizadas lamínulas de vidro de 20 x 20 mm e espessura entre 0,13 e 0,16 mm. As lamínulas de vidro foram limpas com acetona e água destilada e secas ao ar.

### 4.2 SÍNTESE

#### Amostra A1

Os substratos de vidro foram introduzidos em autoclaves de vidro contendo 50 ml de solução aquosa 0,030M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,030M de hexametilenotetramina (HMT) e 0,010 M de citrato de sódio. As autoclaves foram colocadas em estufa a 95°C por um dia. Depois de retiradas da solução, as lamínulas foram secas ao ar.

#### Amostra A2

Foram preparadas duas soluções, uma delas com 0,1M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot H_2O$  em 25 ml de  $H_2O$  deionizada, e a outra 0,1M de HMT. Ambas foram aquecidas separadamente a 90°C e finalmente misturadas em uma autoclave. Depois de um tempo  $\tau$ , um substrato de vidro foi mergulhado na solução e deixado dentro da solução por 8h.

#### Amostra A3

Esta amostra foi preparada utilizando solução 0,030M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  e 0,10M de HMT em 50 ml de  $H_2O$  deionizada. O aquecimento foi realizado a 95°C por 5h.

#### Amostra A4

O substrato de vidro foi mergulhado em uma solução contendo 0,020M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,020M de HMT e 0,055M de diaminopropano (DAP) em 50 ml de  $H_2O$  deionizada e aquecido a 60°C por 8h.

#### Amostra A5

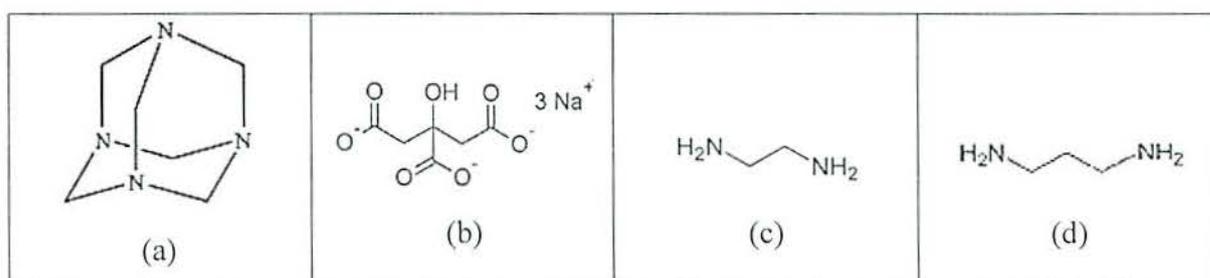
O substrato de vidro foi mergulhado em uma solução com 0,020M de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ , 0,020M de HMT e 0,040M de etilenodiamina (EDA) em 50 ml de  $H_2O$  deionizada e aquecido a 60°C por 8h.

Para melhor visualização das diferentes condições, foi construída a Tabela 1.

**Tabela 1:** Resumo das diferentes condições utilizadas para preparar os filmes de ZnO depositados em vidro.

Amostra	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (mol.l <sup>-1</sup> )	HMT (mol.l <sup>-1</sup> )	Aditivo orgânico	Temperatura (°C)	Tempo (h)
A1	0,030	0,030	0,010 Cit.Na	95	24
A2	0,1	0,1	-	90	8
A3	0,030	0,10	-	95	5
A4	0,020	0,020	0,055 DAP	60	8
A5	0,020	0,020	0,040 EDA	60	8

A seguir são apresentados os compostos orgânicos usados nas sínteses (Figura 3):



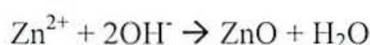
**Figura 3:** Fórmula do hexametilenotetramina (HMT) (a), citrato de sódio (ácido cítrico trissódico) (b), etilenodiamina (EDA) (c), diaminopropano (DAP) (d).

#### 4.2.1 Reação de hidrólise

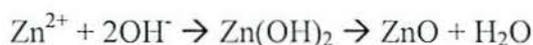
As reações fundamentais que ocorrem na síntese das nanoestruturas de ZnO são a decomposição térmica do HMT em formaldeído e amônia, com a posterior ação desta como uma base em solução aquosa:



com a precipitação dos íons  $\text{Zn}^{2+}$  a partir de duas vias:



ou



Moléculas orgânicas presentes na solução promovem ou inibem o crescimento dos cristais. Os agentes de crescimento utilizados neste trabalho são: etilenodiamina, diaminopropano e citrato de sódio.

As diaminas controlam a solubilidade do  $\text{Zn}^{2+}$  por dois efeitos de solução, os grupamentos amina das diaminas: (i) são básicos e assim aumentam o pH. O pH é importante porque  $\text{Zn}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$  formam complexos hidro-zinco ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ) que afetam a solubilidade do zinco e precipitam como  $\text{ZnO}_{(s)}$  via reação de desidratação a elevadas temperaturas; (ii) são complexantes do íon  $\text{Zn}^{2+}$  aumentando a solubilidade do zinco [32,33].

Argumenta-se que a presença de citrato de sódio controla a morfologia dos cristais, retardando o crescimento, com formação de cristais maiores [34]. O ânion citrato tem a capacidade de adsorver fortemente no metal [35].

## 5. TÉCNICAS DE ANÁLISE

### 5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura é um equipamento capaz de produzir imagens de alta ampliação e resolução. Ele é usado para verificar morfologias e identificar elementos químicos em estruturas que possuem poucos nanômetros de tamanho.

O MEV funciona da seguinte forma: a área ou o microvolume a ser analisado é irradiado por um fino feixe de elétrons de alta energia obtido a partir de um filamento de termiônico de tungstênio, por aplicação de corrente elétrica devido a uma diferença de potencial entre cátodo e ânodo de 0,3 kV a 30 kV. Portanto, a interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra (mostrada na Figura 4) resulta na emissão de radiações tais como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios-X característicos, elétrons Auger, fótons, etc.

O feixe interage com a região de incidência da amostra até uma profundidade que pode variar de  $\sim 1 \mu\text{m}$  a  $\sim 6 \mu\text{m}$ , dependendo da natureza da amostra. Esta região é conhecida por volume de interação, o qual gera os sinais que são detectados e utilizados para a formação da imagem e para microanálise.

Para as análises de MEV, cada amostra foi preparada sobre um porta amostra metálico, fixada com fita de carbono e recoberta com um filme de ouro metálico. O equipamento utilizado foi um Microscópio Eletrônico de Varredura JEOL – JSM 6060 do CME da UFRGS.

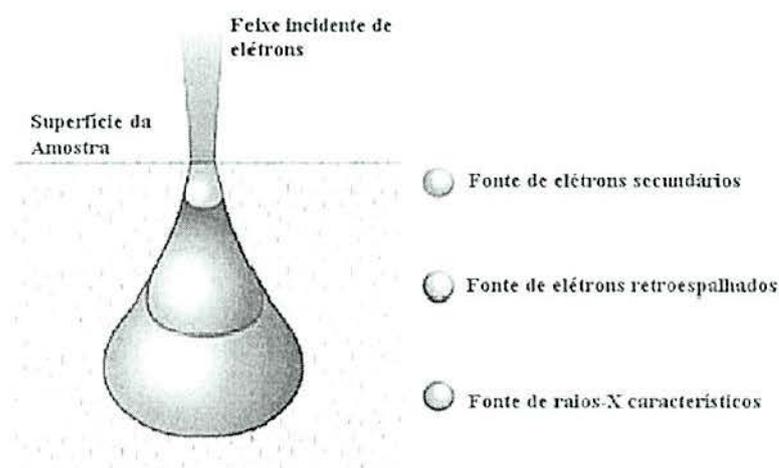


Figura 4: Representação da interação do feixe de elétrons com a superfície da amostra.

## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

A técnica de difração de raios-X é de grande importância na análise microestrutural. Este método fornece informações sobre a natureza e os parâmetros do reticulado, assim como detalhes a respeito do tamanho, da perfeição e da orientação dos cristais. Através da análise dos difratogramas é possível determinar a composição, o número de fases cristalinas presentes, a existência de fase amorfa, determinação dos parâmetros de rede, tensões residuais e tamanho de cristalito.

Esta técnica se baseia na lei de Bragg  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , onde  $n$  é um número inteiro,  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  o ângulo de incidência da radiação [36].

A Figura 5 mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda  $\lambda$ , incidindo com um ângulo  $\theta$  em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento  $d$ .

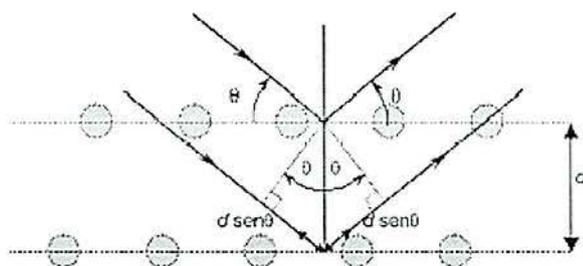


Figura 5: Difração de raios X segundo a Lei de Bragg.

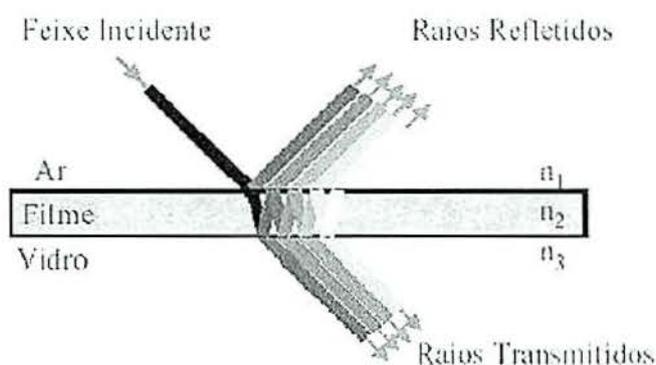
Para as análises feitas por difração de raios X as amostras foram devidamente preparadas em porta amostras e analisadas utilizando o Difratômetro de raios X Philips – X’Pert MRD do CME da UFRGS usando a linha  $K\alpha$  do Cu.

## 5.3 ESPECTROSCOPIA DE ULTRAVIOLETA (UV)

A espectroscopia no ultravioleta visível utiliza radiação na faixa do visível e do ultravioleta (UV) próximo. Nessas faixas de energia as moléculas sofrem transições eletrônicas moleculares.

Para se obter informação sobre a absorção de uma amostra, ela é inserida no caminho óptico do aparelho. A luz UV-Vis, em certo comprimento de onda (ou uma faixa de comprimentos de onda) atravessa a amostra. O espectrofotômetro mede a quantidade de

luz que foi absorvida pela amostra. A intensidade da luz antes de passar pela amostra é simbolizada por  $I_0$ , e a intensidade da luz depois de passar pela amostra é simbolizada por  $I$ . A transmitância da amostra é definida pela razão  $(I/I_0)$ , a qual normalmente é expressa em porcentagem de transmitância (%T). A partir dessa informação, a absorbância de ambos é determinada para esse certo comprimento de onda ou como uma função de uma faixa de comprimento de onda. Na Figura 6 pode-se observar reflexões múltiplas de um feixe de radiação UV-Vis incidindo em um filme fino sobre um substrato transparente.



**Figura 6:** Reflexões múltiplas de um feixe de radiação UV-Vis incidindo em um filme fino sobre um substrato transparente. Raios transmitidos também são observados.

Diferentemente do caso mostrado na Figura 6, as amostras deste trabalho são não transparentes. O espectro de absorção é então obtido por medidas de reflectância difusa. O que ocorre nestes casos, de sólidos policristalinos e amostras sólidas incorporadas em outras matrizes, é o fato de eles possuírem elevada área específica, então o espectro de absorção (sem utilizar reflectância difusa) pode apresentar perturbações advindas do espalhamento de luz. Este fenômeno é bastante pronunciado nas regiões do infravermelho, visível e ultra-violeta [37].

O espectrofotômetro utilizado foi um UV-Vis CARY 100 Conc. A região analisada foi 200 a 800 nm, resolução de 2 nm e 32 varreduras.

#### 5.4 FOTOLUMINESCÊNCIA

A fotoluminescência é a emissão de radiação eletromagnética (fótons) de um material, após este ter sido submetido a uma excitação luminosa. A frequência do fóton

emitido pela amostra está intimamente relacionada com o material que a compõe, pois é resultante de uma transição eletrônica.

A excitação do sistema é um pré-requisito para a emissão de luminescência. Assim, um material excitado apresenta elétrons ocupando um nível de energia elevado, acima das condições de equilíbrio. Como os elétrons excitados estão em uma posição instável, eles podem fazer uma transição para um nível de energia mais baixo a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética.

Num sólido semiconductor o processo de fotoluminescência se dá através da absorção de um fóton da luz de excitação. Ocorre então a criação de um par elétron-lacuna (exciton), que depois se recombina gerando um outro fóton.

O fóton absorvido geralmente tem uma energia maior que a energia da banda proibida (*band gap*) do semiconductor, assim os portadores são excitados a uma energia maior que a da banda proibida, e tendem a entrar em equilíbrio energético com a rede cristalina (termalização) até que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução. Isto é feito por meio da emissão de fótons. Após a termalização, o tempo de vida de um par elétron-lacuna fora das condições de equilíbrio é relativamente grande, podendo se recombinar, emitindo através de radiação eletromagnética a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele. O elétron e/ou lacuna também podem ser capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem, emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta.

A Figura 7 ilustra as transições energéticas mais comuns observadas nos semicondutores:

- a) transição direta
- b) recombinação de um exciton livre
- c) transição entre um doador e a banda de valência
- d) transição entre um aceitador e um elétron livre
- e) transição entre um doador e um aceitador

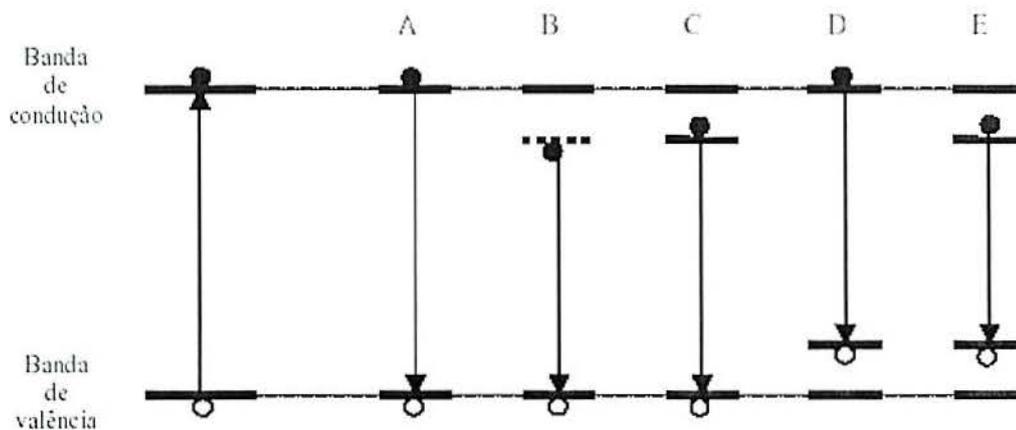
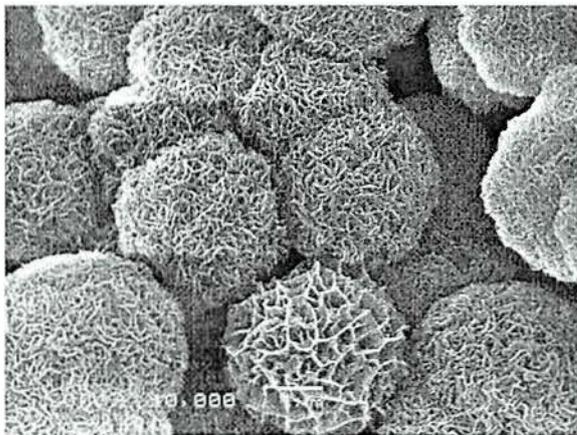


Figura 7: Transições observadas em fotoluminescência com semicondutores.

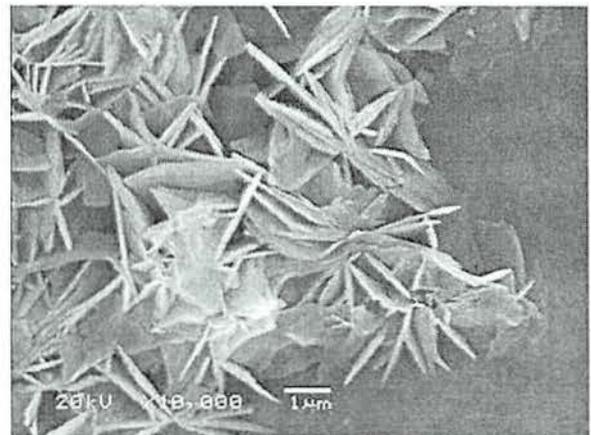
Os experimentos de fotoluminescência foram realizados no IQ da UFRGS utilizando um espectrofluorímetro HITACHI F-4500. O comprimento de onda de excitação foi de 352 nm e velocidade de varredura de 60 nm.min<sup>-1</sup>. As lamínulas de vidro contendo o filme foram colocadas em porta-amostras adequados e as medidas foram realizadas a temperatura ambiente.

## 6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

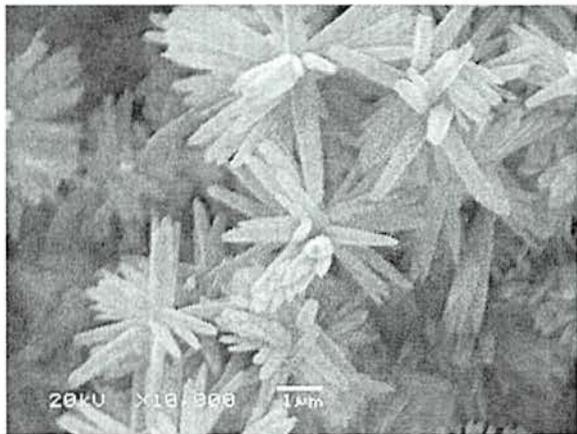
As imagens de MEV apresentadas na Figura 8 demonstram que os aditivos orgânicos têm efeito marcante na morfologia dos filmes obtidos. Podemos observar a formação de esferas com estrutura reticulada interior (Amostra A1 - a), placas (Amostra A2 - b) e bastões interligados de forma mais ou menos complexa (Amostra A3 - c, Amostra A4 - d, Amostra A5 - e).



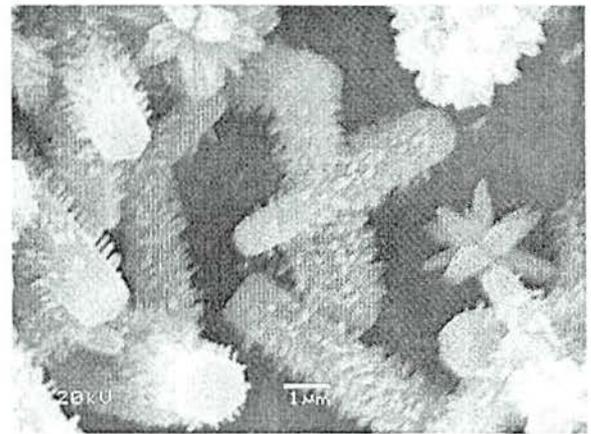
a) Amostra A1 ( $Zn^{2+}$ , HMT, Citrato de Sódio)



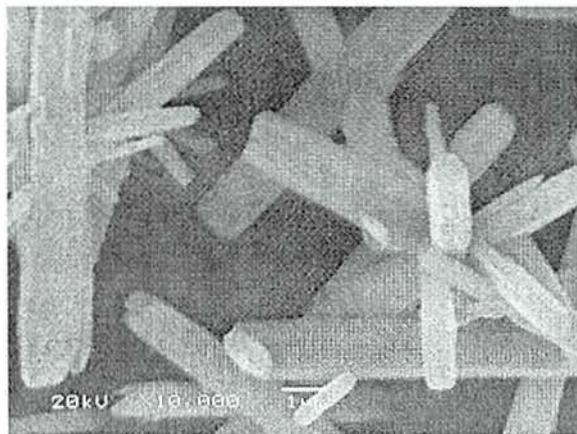
b) Amostra A2 ( $Zn^{2+}$ , HMT)



c) Amostra A3 ( $Zn^{2+}$ , HMT)



d) Amostra A4 ( $Zn^{2+}$ , HMT, DAP)

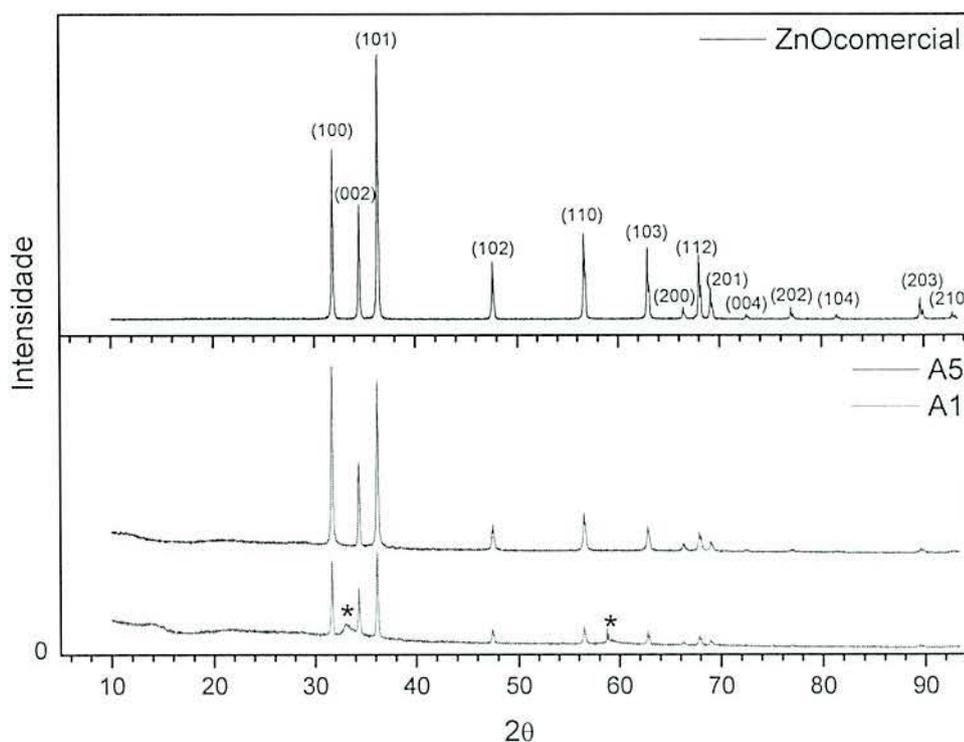


e) Amostra A5 ( $Zn^{2+}$ , HMT, EDA)

Figura 8: Fotos de MEV das amostras A1, A2, A3, A4 e A5.

As estruturas cristalinas das amostras de ZnO foram identificadas por padrões de difração que são obtidos em uma base de dados de cristalografia [38]. O difratograma de raios-X de uma amostra de ZnO comercial é apresentado na Figura 9 em comparação com os espectros das amostras A1 e A5. Entre parênteses, estão apresentados os índices de Miller dos planos cristalinos da fase hexagonal do ZnO também chamada de wurtzita [PDF 36-1451]. O difratograma da amostra A1 apresenta além dos picos associados à estrutura hexagonal do ZnO dois picos adicionais, marcados na figura por um asterisco, em  $2\theta$  igual a 33,1 e 58,9 graus. Estes picos são provavelmente associados ao  $\alpha$ -Zn(OH)<sub>2</sub> de estrutura hexagonal [PDF 24-1444].

As amostras A2, A3 e A4 apresentaram difratogramas idênticos ao da amostra A5, sugerindo que, para todas essas amostras, ocorreu a formação de ZnO hexagonal.



**Figura 9:** Difratogramas de raios-X das amostras de ZnO comercial, e das amostras A1(curva inferior) e A5 (curva superior).

Os espectros de UV-Vis das amostras sintetizadas são mostrados na Figura 10 juntamente com o espectro do substrato de vidro. Pode-se observar que o substrato de vidro não absorve radiação UV em todo o espectro e os filmes de ZnO começam a absorver radiação a partir de 400 nm aproximadamente. A diferença observada na intensidade da absorção é devida a diferenças na quantidade de material depositado em função das condições de síntese.

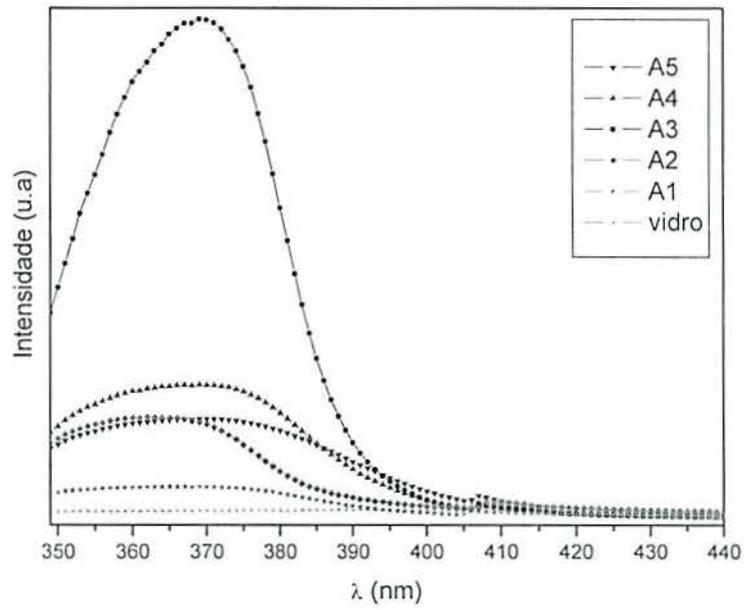


Figura 10: Espectro UV/Vis para os filmes de ZnO em comparação com o obtido para o substrato de vidro.

Através do espectro de UV-Vis normalizado foi calculado o valor do gap de energia ( $E_g$ ) do ZnO, como mostrado na Figura 11. Os valores do gap de energia para as diferentes amostras são mostrados na Tabela 2.

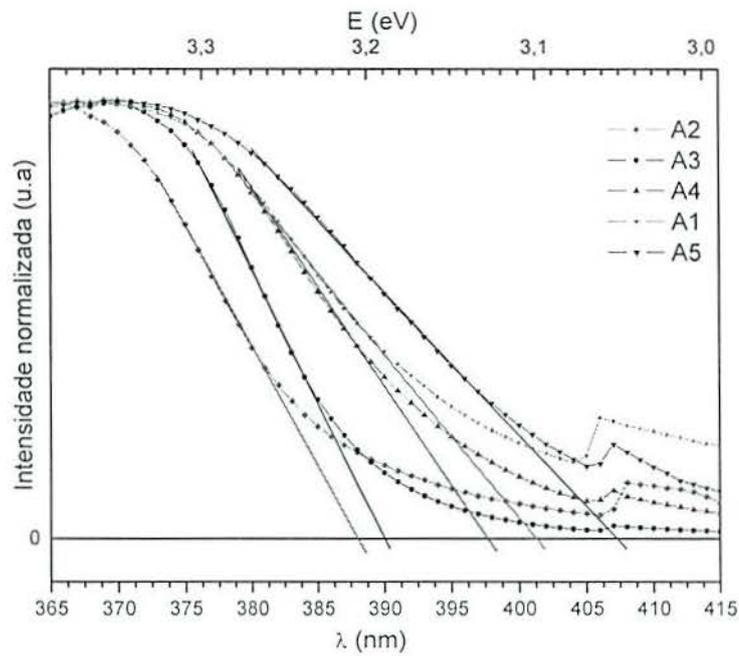


Figura 11: Espectro de UV/Vis normalizado, das amostras dos filme de ZnO.

**Tabela 2:** Valores do gap de energia ( $E_g$ ) para as amostras dos filmes de ZnO, obtidos a partir dos espectros de UV-Vis.

Amostra ZnO	$\lambda_g$ (nm)	$E_g$ (eV)
A1	401,2	3,10
A2	388,0	3,20
A3	390,0	3,20
A4	397,7	3,12
A5	407,2	3,05
<b>Valor médio</b>	<b>396,8</b>	<b>3,13</b>

O ZnO é um semicondutor que apresenta band gap na região do UV, isto é, equivalente ou maior que 3,2 eV ( $\lambda_g = 387$  nm). Os filmes de ZnO apresentaram valores do gap de energia que variaram de 388,0 a 407,2 nm, o que corresponde a uma variação de 3,05 a 3,2 eV. Os valores obtidos estão próximos do esperado para o ZnO massivo. Estes valores diferem do valor obtido para o ZnO massivo apresentado na literatura[8]. A variação observada entre os vários filmes está provavelmente associada às diferenças nas sínteses, que conduzem a materiais com defeitos de estequiometria.

O espectro de fotoluminescência da amostra de ZnO comercial está apresentado na Figura 12 junto com o espectro da amostra A3. Nota-se que o ZnO comercial apresenta um pico estreito em aproximadamente 382,7 nm que corresponde à recombinação de excitons, bem como uma banda mais larga na região do visível, centrada em aproximadamente 500 nm, que está relacionada com defeitos estruturais, deficiências de oxigênio, impurezas ou oxigênio intersticial [39].

Cabe salientar que o espectro obtido para a amostra A3 é similar ao obtido para as amostras A2, A4 e A5. A amostra A1 apresentou emissão muito baixa comparada às demais e não está apresentada no gráfico. A baixa emissão desta amostra se deve provavelmente à presença de  $Zn(OH)_2$  no filme, como foi demonstrado pela difração de raios-X.

Podemos observar para a amostra A3 (Figura 12) que o pico que corresponde à recombinação de excitons (396,8 nm) está bastante alargado e menos intenso que na amostra de ZnO comercial. Observamos também a presença da banda na região do visível associada com defeitos de rede.

Podemos também afirmar que os espectros de UV-VIS (Figura 11- Tabela 1) de todas as amostras possuem a transição do band gap do ZnO próximo aos seus correspondentes picos de fotoluminescência.

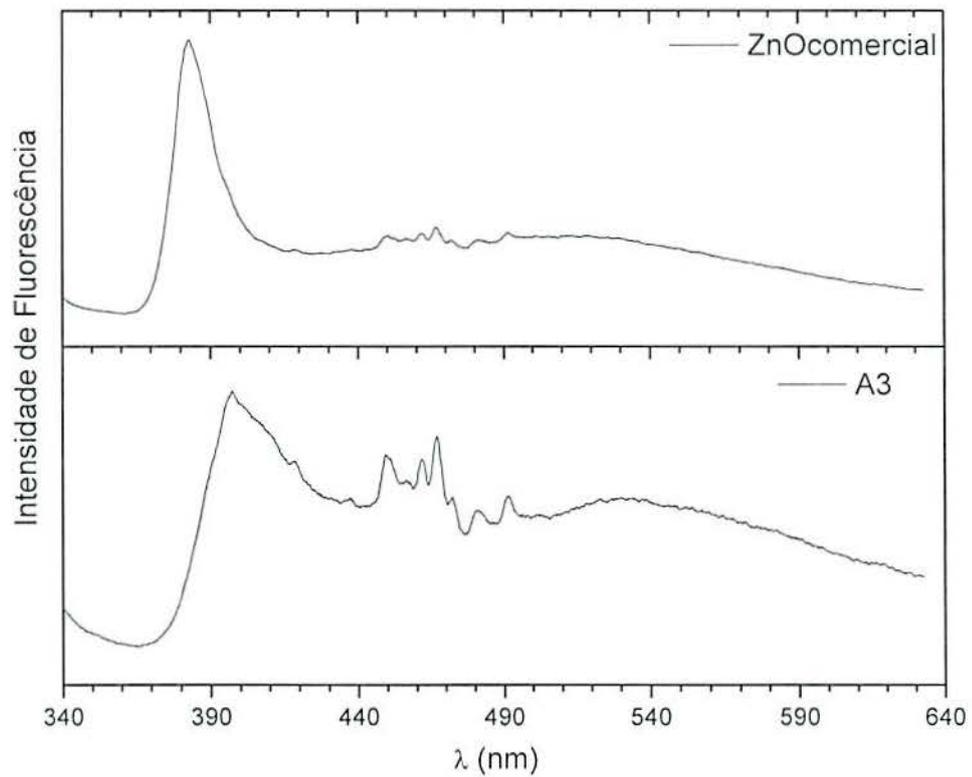


Figura 12 – Espectros de fotoluminescência de uma amostra de ZnO comercial e da amostra A3. As demais amostras A1, A2, A4 e A5 apresentaram espectros similares ao da amostra A3.

Estes resultados indicam a presença de diferentes tipos de defeitos na rede do ZnO explicando a variação observada nos valores do gap de energia encontrados.

## 7. CONCLUSÕES

No presente trabalho foram sintetizados e caracterizados filmes finos de ZnO com diferentes morfologia. Os filmes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura, Difração de Raios-X, Espectroscopia de UV-Vis e Fotoluminescência.

Os resultados permitem concluir que o ZnO formado possui estrutura cristalina hexagonal (wurtzita). Em apenas uma das sínteses foi observada a formação de uma mistura de fases ZnO e Zn(OH)<sub>2</sub> sendo a fase de ZnO a componente majoritária. Além disso, os aditivos orgânicos influenciaram fortemente a morfologia dos filmes, sendo possível produzir ZnO com formato de esferas, placas e bastões.

A caracterização óptica mostrou que os valores do gap de energia do ZnO variou de 388 nm (3,20 eV) a 407,2 nm (3,05 eV). Estes valores estão próximos do esperado para o ZnO massivo, sendo que a variação se deve provavelmente a defeitos de estequiometria (defeitos, vacância, impurezas, etc).

Os métodos de síntese aqui apresentados demonstraram que é possível sintetizar o ZnO por via química, com controle de sua morfologia e suas características semicondutoras.

## 8. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. HAN, M. et al. *Quantum-dot-tagged microbeads for multiplexed optical coding of biomolecules*. Nat. Biotechnol., v. 19, n. 7, p. 631-635, Jul. 2001.
2. LIU, F.; CAO, P. J.; ZHANG, H. R.; LI, J.Q.; CAO, H. J. *Controlled self-assembled nanoaeroplanes, nanocombs, and tetrapod-like networks of zinc oxide*. Nanotechnology, v. 15, n. 8, p. 949-952, Agosto 2004.
3. SUN, X. H.; LAM, S.; SHAM, T. K.; HEIGL, F.; JURGENSEN, A.; WONG, N. B. *Synthesis and synchrotron light-induced luminescence of ZnO nanostructures: nanowires, nanoneedles, nanoflowers, and tubular whiskers*. J. Phys. Chem. B, v. 109, n. 8, p. 3120-3125, Mar. 2005.
4. CAO, B. Q.; CAI, W. P.; DUAN, G. T.; LI, Y.; ZHAO, Q.; YU, D. P. *A template-free electrochemical deposition route to ZnO nanoneedle arrays and their optical and field emission properties*. Nanotechnology, v. 16, n. 11, p. 2567-2574, Nov. 2005.
5. WEN, B. M.; HUANG, Y. Z.; BOLAND, J. J. *Controllable growth of ZnO nanostructures by a simple solvothermal process*. J. Phys. Chem. C, v. 112, n. 1, p. 106-111, Jan. 2008.
6. GARCIA-MARTINEZ, O.; ROJAS, R. M.; VILA, E.; VIDALES, J. L. *Microstructural characterization of nanocrystals of ZnO and CuO obtained from basic salts*. Solid State Ionics, v. 63, p. 442-449, Set. 1993.
7. JARZEBSKI, Z. M.; Oxide semiconductors. 1. ed.: Oxford: Pergamon Press, 1973, p. 285.
8. ULLAH, R.; DUTTA J. *Photocatalytic degradation of organic dyes with manganese-doped ZnO nanoparticles*. Journal of Hazardous Materials, v. 156, n. 15, p. 194-200, Ag. 2008.
9. LEE, J.H.; KO, K.H.; PARK, B.O. *Electrical and Optical Properties of ZnO Transparent Conducting Films by the sol-gel Method*. Journal of Crystal Growth, v. 247, n.1-2, p. 119-125, Jan 2003.
10. HUANG, J. H.; LIU, C. P. *The influence of magnesium and hydrogen introduction in sputtered zinc oxide thin films*. Thin Solid Films, v. 498, n. 1-2, p. 152-157, Mar 2006.

11. XIU, F. X.; YANG, Z.; MANDALAPU, L. J.; LIU, J. L.; BEYERMANN, W. P. *p-type ZnO films with solid-source phosphorus doping by molecular-beam epitaxy*. Appl. Phys. Letters, v. 88, n. 5, p. 052106/1-052106/3, Jan. 2006.
12. WANG, Y.; MEYER, B.; YIN, X.; KUNAT, M.; LANGENBERG, D.; TRAEGER, F.; BIRKNER, A.; WOLL, Ch. *Hydrogen induced metallicity on the ZnO (1010) surface*. Phys. Rev. Letters, v. 95, p. 266104/1-266104/4, Dez. 2005.
13. BAE, C. H.; PARK, S. M.; PARK, S. C.; HA, J. S. *Arrays of ultraviolet luminescent ZnO nanodots fabricated by pulsed laser deposition using an anodic aluminium oxide template*. Nanotechnology, v.17, n. 2, p. 381-384, Jan. 2006.
14. JIAO, S. J.; ZHANG, Z. Z.; LU, Y. M.; SHEN, D. Z.; YAO, B.; ZHANG, J. Y.; LI, B. H.; ZHAO, D. X.; FAN, X. W.; TANG, Z. K. *ZnO p-n junction light-emitting diodes fabricated on sapphire substrates*. Applied Physical Letters, v. 88, n. 3, p. 031911/1-3, Jan. 2006.
15. WANG, X.; ZHANG, J.; ZHU, Z. *Ammonia sensing characteristics of ZnO nanowires studied by quartz crystal microbalance*. Applied Surface Science, v. 252, n. 6, p. 2404-2411, Jan. 2006.
16. WANG, X.; SUMMERS, C. J.; WANG, Z. L. *Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned ZnO nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays*. Nano Letters, v. 4, n. 3, p. 423-426, Mar. 2004.
17. WANG, Z. L.; SONG, J. H. *Piezoelectric nanogenerators based on zinc oxide nanowire arrays*. Science, v. 312, p. 242-246, Abril 2006.
18. LAW, M.; GREENE, L. E., JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. *Nanowire dye-sensitized solar cells*. Nature Materials, v. 4, n. 6, p. 455-459, Jun. 2005.
19. YALIMOVA, R.; STEINHOFF, G.; PETORAL, R. M.; VAHLBERG, KHRANOVSKYY, V.; YAZDI, G. R.; UVDAL, K.; LLOYD SPETZ, A. *Novel material concepts of transducers for chemical and biosensors*. Biosensors and Bioelectronics, v. 22, n. 12, p. 2780-2785, Jun. 2007.
20. HARIHARAN, C. *Photocatalytic degradation of organic contaminants in water by ZnO nanoparticles: revisited*. Applied Catalysis A: General, v. 304, p. 55-61, Maio 2006.

21. GUO, L.; JI, Y. L.; XU, H.; SIMON, P.; WU, Z. *Regularly shaped, single-crystalline ZnO nanorods with wurtzite structure*. Journal of the American Chemical Society, v. 124, n. 50, p. 14864–14865, Dez. 2002.
22. HUANG, M. H.; MAO, S.; FEICK, H.; YAN, H. Q.; WU, Y. Y.; KIND, H.; WEBER, E.; RUSSO, R.; YANG, P. D. *Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers*. Science, v. 292, p. 1897–1899, Jun. 2001.
23. ZHANG, J.; SUN, L. D.; LIAO, C. S.; YAN, C. H. *A simple route towards tubular ZnO*. Chemical Communication, v. 3, n.3, p. 262-263, 2002.
24. PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. *Nanobelts of semiconducting oxides*. Science, v. 291, p. 1947–1949, Mar. 2001.
25. WANG, M. S.; KIM, E. J.; SHIN, E. W.; CHUNG, J. S.; HAHN, S. H.; PARK, C. *Low-temperature solution growth of high-quality ZnO thin films and solvent-dependent film texture*. Journal of Physical Chemistry C, v. 112, n. 6, p. 1920-1924, Fev. 2008.
26. LIU, B.; YU, S. H.; ZHANG, F.; LI, L. J.; ZHANG, Q.; REN, L.; JIANG, K. *Ring-like nanosheets standing on spindle-like rods: unusual ZnO superstructures synthesized from a flakelike precursor  $Zn_5(OH)_8C_{12} \cdot H_2O$* . Journal of Physical Chemistry B, v. 108, n. 14, p. 4338-4341, Abril 2004.
27. HUGHES, W. L.; WANG, Z. L. *Controlled synthesis and manipulation of ZnO nanorings and nanobows*. Applied Physics Letters, v. 86, n. 4, p. 043106/1-043106/3, Jan. 2005.
28. GAO, P. X.; DING, Y.; MAI, W. J.; HUGHES, W. L.; LAO, C. S.; WANG, Z. L. *Conversion of zinc oxide nanobelts into superlattice-structured nanohelices*. Science, v. 309, p. 1700–1704, Set. 2005.
29. GAO, P. X.; LAO, C. S.; HUGHES, W. L.; WANG, Z. L. *Three-dimensional interconnected nanowire networks of ZnO*. Chemical Physics Letters, v. 408, n. 1-3, p. 174–178, Jun. 2005.
30. SHALÍMOVA, K.V. *Física de los semiconductores*. Moscow: Mir Moscú, 1975, p. 319.

31. SAKTHIVEL, S.; HIDALGO, M. C.; BAHNEMANN, D. W.; GEISSEN, S. U.; MURUGESAN, V.; VOGELPOHL, A. *A fine route to tune the photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub>*. Applied Catalysis B: Environmental, v. 63, p. 31-40, 2006.
32. TAK, Y.; YONG, K. *Controlled growth of well-aligned ZnO nanorods array using a novel solution method*. Journal of Physical Chemistry B, 2005, v. 109, n. 41, p. 19263-19269, Oct 2005.
33. PETERSON, R. B.; FIELDS, C. L.; GREGG, B. A. *Epitaxial chemical deposition of ZnO nanocolumns from NaOH solutions*. Langmuir, v. 20, n. 12, p. 5114-5118, Jun. 2004.
34. TIAN, Z. R.; VOIGT, LIU, J.; MCKENZIE, B.; MCDERMOTT, M. J.; RODRIGUES, M. A.; KONISHI, H.; XU, H. *Complex and oriented ZnO nanostructures*. Nature Materials, v. 2, n. 12, p. 821-826, Dez. 2003
35. JOLIVET, J. P.; GZARA, M.; MAZIERES, J. J. *Physicochemical study of aggregation in silver colloids*. Journal of Colloid and Interface Science, v. 107, n. 1, p. 429-441, Set. 1985.
36. KLUG, Harold P.; ALEXANDER, Leroy E. X-Ray Diffraction Procedures: For polycrystalline and amorphous materials. 2. ed. New York: A Wiley-Interscience Publication, 1974. cap. 2, p. 90.
37. G. Kartoüm, "Reflectance Spectroscopy", Springer-Verlag, Berlin (1969)
38. PDF database - Programa PCPDFwin Versão 2.1 – JCPDS-ICDD em CD-ROM.
39. SONG, J.; BAEK, S.; LIM S. *Effect of hydrothermal reaction conditions on the optical properties of ZnO nanorods*. Physica B: Condensed Mat, v. 403, n. 10-11, p. 1960-1963, Maio 2008.