

# Estudo das propriedades eletrônicas e estruturais de nanopartículas de óxidos metálicos

Ethiane Poerschke Bissacot<sup>1</sup>

Maria do Carmo Alves<sup>2</sup>

1 – Bolsista, Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul;  
2 – Orientadora, Instituto de Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul;



## INTRODUÇÃO

Os estudos sobre o Óxido de Zinco (ZnO) estão aumentando, devido à sua versatilidade, e possibilidade de obtenção através de um método simples e de baixo custo. O ZnO é um semicondutor com banda proibida de 3,37 eV, o que faz dele um cristal apto a operar com comprimentos de onda que variam do Ultravioleta ao azul. É um dos mais importantes óxidos multifuncionais que possui aplicações em células solares, em lasers no ultravioleta e em fotocatalise. (1)

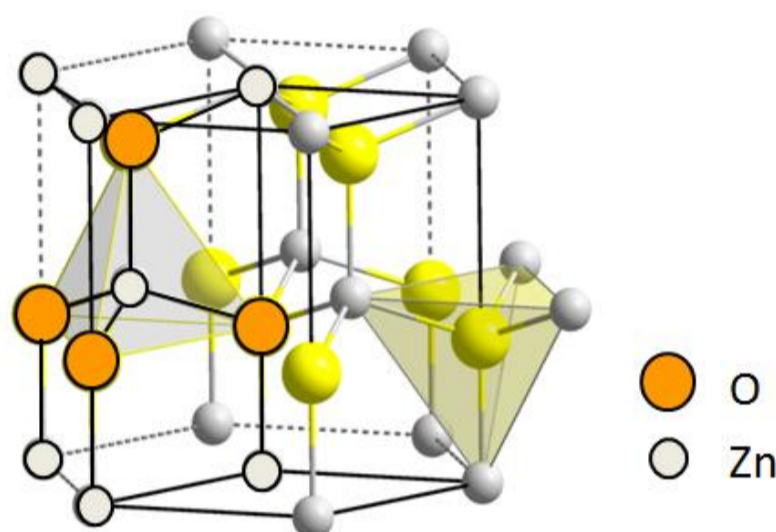


Figura 1: Célula unitária cristalina hexagonal de ZnO (wurtzita). (2)

Neste trabalho foram desenvolvidos e caracterizados filmes de ZnO crescidos em substratos de grafite, utilizando o método hidrotérmico. O objetivo principal foi encontrar as condições ideais para a obtenção de filmes homogêneos e isentos de hidróxido de zinco. Estes filmes serão utilizados futuramente em fotocatalise.

## METODOLOGIA

**Obtenção dos filmes de ZnO:** Os substratos de grafite foram limpos com diferentes soluções: ácido sulfúrico, álcool isopropílico, dimetilglioxima em etanol. Em um dos procedimentos foi realizada a remoção das camadas externas do grafite com fita adesiva.

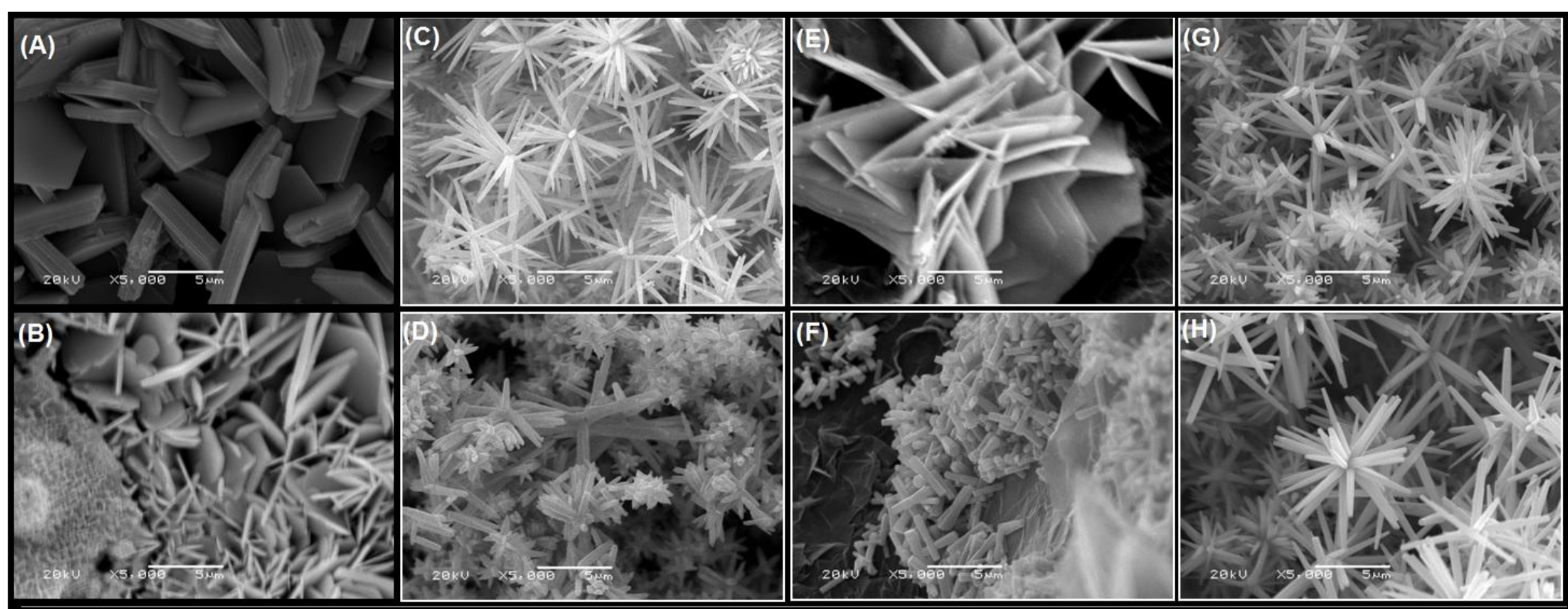
Os substratos de grafite foram imersos em soluções aquosas de sais de zinco em uma garrafa autoclavável que foi por sua vez mergulhada em banho térmico. Nas sínteses foram variados o tempo de reação (de 1 à 5 horas), a temperatura (60°C e 95°C) e as concentrações dos reagentes.

**Caracterização:** Os filmes foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e pelas Espectroscopias de Reflectância Difusa (DRS) e de Fotoluminescência (PL).

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

A morfologia e a homogeneidade dos filmes são bastante dependentes das condições de síntese (figura 2 e 3). São observados os formatos de placas e de agulhas.

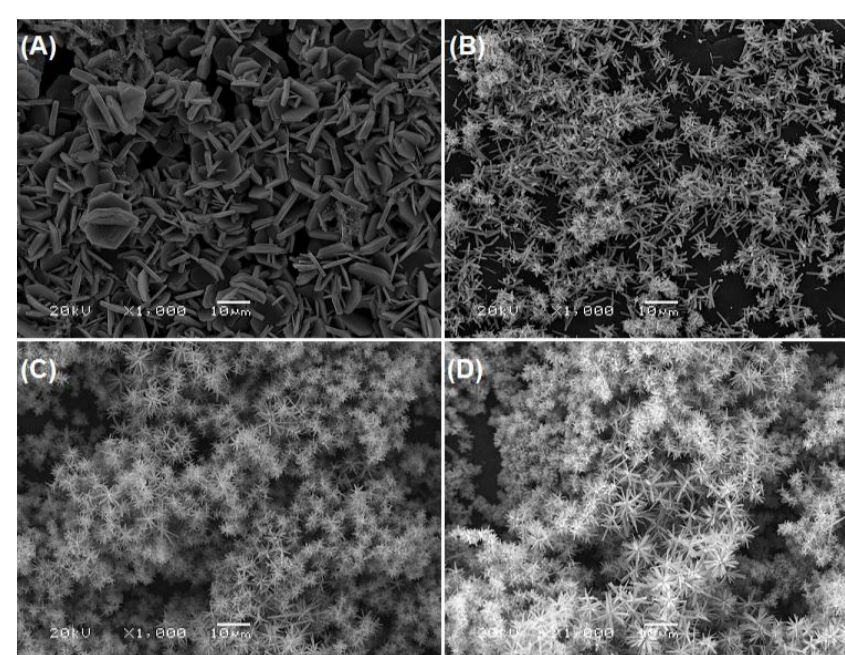
(A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=60 °C, t=3h; (C) Álco. Isopropílico, T= 95 °C, t=4h; (E) Fita adesiva, T=95°C, t= 4h; (G) Dimetilglioxima, T=95 °C, t=4h.



(B) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=60 °C, t=4h; (D) Álco. Isopropílico, T=60°C, t=5h; (F) Fita adesiva, T=60 °C, t= 5h; (H) Dimetilglioxima, T=95 °C, t=5h.

Figura 2: Comparação das imagens de MEV, com ampliação de 5000, obtidas para os filmes preparados sobre grafite com diferentes pré-tratamentos, tempos de reação e temperatura.

(A) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, T=60 °C, t=3h; (B) Álco. Isopropílico, T=60 °C, t=4h;



(C) Álco. Isopropílico, T=95°C, t=4h; (D) Dimetilglioxima, T=95°C, t=5h;

Figura 3: Comparação das imagens de MEV, com ampliação de 1000, obtidas para os filmes preparados sobre grafite com diferentes pré-tratamentos, tempos de reação e temperatura.

Os espectros de PL (figura 4), são bastante similares e observam-se as emissões características do éxciton e das vacâncias de Zn<sup>2+</sup> e de O<sup>2-</sup>. (3) e (4)

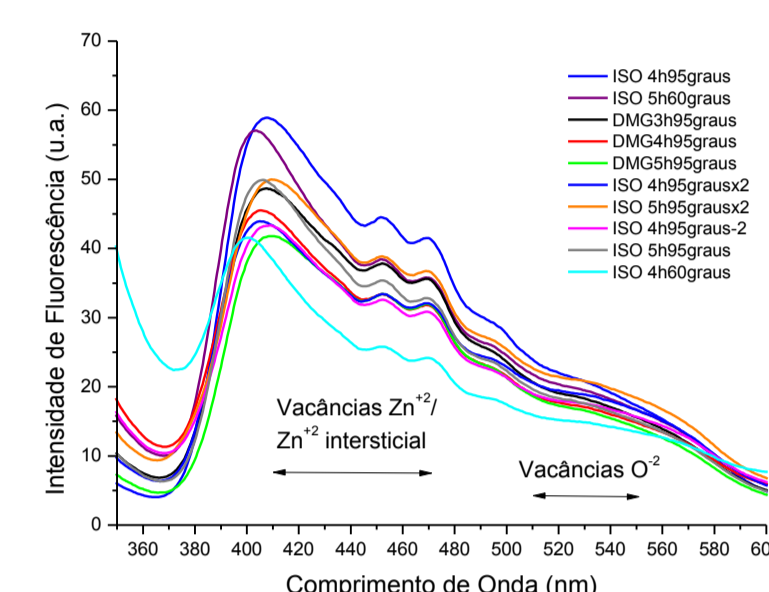


Figura 4: Espectros de fluorescência dos filmes de ZnO em substratos tratados com Álcool Isopropílico e DMG.

A DRX (figura 5), mostra a formação de ZnO, e de Zn(OH)<sub>2</sub> principalmente nas amostras tratadas com ácido sulfúrico. Os parâmetros de rede são apresentados na (tabela I), assim como a fórmula utilizada para calcular tais valores.

Tabela I: Parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do ZnO.

| AMOSTRA            | a (nm) | c (nm) | c/a  |
|--------------------|--------|--------|------|
| Ác. ISOP 5h60graus | 0,3246 | 0,5203 | 1,60 |
| Ác. ISOP 5h95graus | 0,3246 | 0,5202 | 1,60 |
| DMG 3h95grausx2    | 0,3246 | 0,5201 | 1,60 |
| DMG 4h95grausx2    | 0,3248 | 0,5204 | 1,60 |
| ZnO comercial      | 0,3249 | 0,5205 | 1,60 |

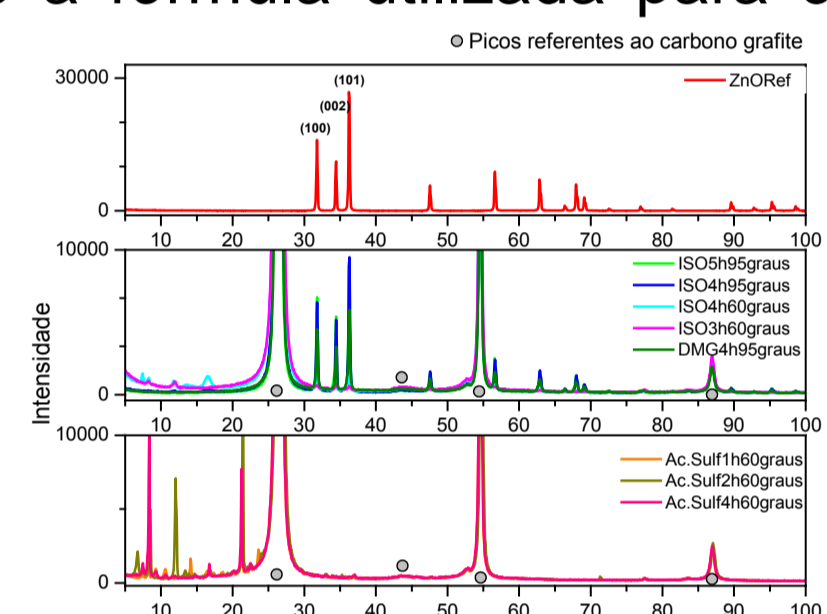


Figura 5: Difractogramas dos filmes crescidos sobre o grafite tratados com álcool isopropílico, dimetilglioxima e ácido sulfúrico em comparação com uma amostra de ZnO comercial.

Para calcular os parâmetros de rede foi utilizada a fórmula que relaciona a distância interplanar  $d_{hkl}$  (4):

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left( \frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (1)$$

onde  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller do plano cristalino. No caso do ZnO, são utilizados os planos (002) e (101). Para obtenção dos valores de  $a$  e  $c$  utiliza-se primeiro a equação  $n\lambda = 2d\sin\theta$ , com  $n = 1$  e  $\theta$  sendo obtido pela função gaussiana de cada pico, e após a equação (1) substituída.

A partir dos espectros de UV-Vis (figura 6) foi possível obter o valor da banda proibida ( $E_g$ ) (tabela II).

Tabela II: Obtenção dos valores de  $E_g$  para as amostras de substratos tratados com Álcool Isopropílico e Dimetilglioxima.

| AMOSTRA         | $\lambda$ (nm) | $E_g$ |
|-----------------|----------------|-------|
| DMG 3h95graus   | 395            | 3,14  |
| DMG 4h95graus   | 394            | 3,15  |
| DMG 5h95graus   | 393            | 3,16  |
| ISO 4h60graus   | 397            | 3,12  |
| ISO 5h60graus   | 396            | 3,13  |
| ISO 4h95graus   | 394            | 3,15  |
| ISO 5h95graus   | 393            | 3,16  |
| ISO 4h95grausx2 | 395            | 3,14  |
| ISO 4h95graus-2 | 397            | 3,12  |
| ISO 5h95grausx2 | 396            | 3,13  |
| ZnO referencial | 382            | 3,25  |

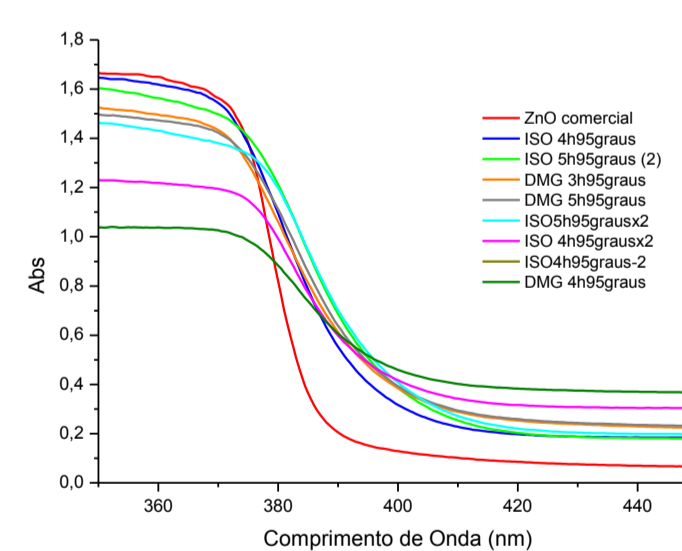


Figura 6: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes de ZnO em substratos tratados com Álcool Isopropílico e DMG.

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Foram obtidos filmes de ZnO com morfologia de agulhas. Contaminações de Zn(OH)<sub>2</sub> são observadas em alguns dos filmes e principalmente nos substratos tratados com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Ainda não foram encontradas as condições ideais que permitam eliminar completamente o Zn(OH)<sub>2</sub> e para a obtenção de filmes mais homogêneos.

## REFERÊNCIAS

- (1) - Myo Tay Zar Myint a, Joydeep Dutta / *DESALINATION*, 305 (2012) 24–30;
- (2) - Garcia Martinez, *Solid State Ionics*, 63, 442 (1993);
- (3) - G Sun et al. *Materials Letters* 60, 2777-2782, (2006);
- (4) - H. Zeng et al. *Advanced Functional Materials* 20,561,2010;
- (5) - Cullity, B. D.; Stock, S. R.; *Elements of X-Ray Diffraction*; 3 ed., Prentice Hall: New Jersey, 2001.



MODALIDADE DE BOLSA

BIC/UFRGS