



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

*Nanoestruturas de Óxido de Zinco
obtidas pelo Método Hidrotermal de
Microondas Doméstico*

André Luiz Menezes de Oliveira

João Pessoa – PB
Março /2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



Universidade Federal da Paraíba
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Departamento de Química
Programa de Pós-Graduação em Química



DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

***Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas
pelo Método Hidrotermal de Microondas
Doméstico***

André Luiz Menezes de Oliveira*

Dissertação apresentada em
cumprimento às exigências para
obtenção do título de Mestre em
Química, área de concentração em
Química Inorgânica.

Orientadores: Prof. Dr. Dawy Keyson de A. Almeida

Prof.^a. Dr.^a. Iêda Maria Garcia dos Santos

***Bolsista CNPq**

**João Pessoa – PB
Março /2009**

"A única coisa que se coloca entre um homem e o que ele quer na vida é normalmente meramente a vontade de tentar e a fé para acreditar que aquilo é possível."

(Richard M. Devos)

Dedicatória

*Dedico este trabalho
aos meus pais, irmãos e
sobrinhos, que sempre
acreditaram em mim.*

Agradecimentos

Agradeço ao generoso Deus, pela dádiva da vida.

Aos meus pais, irmãos e sobrinhos, pelo amor, carinho, apoio e incentivo depositados em mim durante toda essa caminhada e que me ajudaram a acreditar que eu era capaz de realizar tudo que almejasse!!!

Ao meu orientador, professor Dr. Dawy Keyson pelas discussões e orientação deste trabalho;

A minha orientadora, professora Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos, pela inestimável orientação, incentivo, conselhos, amizade, e confiança durante os 5 anos (da iniciação científica até o mestrado), além de todos os ensinamentos dados durante toda a minha vida acadêmica;

Ao Professor Dr. Antônio Gouveia de Souza pelo apoio e colaboração;

Aos meus verdadeiros amigos de longas datas: Ronaldo, Pedro, Paolla e Natália, pela amizade, pela força e apoio que me deduzo durante todas as etapas de minha vida. Obrigado amigos!

A todos os meus companheiros de apartamento: Danilo, Fabinho, Hebert, Jhonatan, Bruninho, Neto e Ycaro por todos os anos de convivência, pelas conversas, brigas e todos os momentos juntos os quais me fizeram amadurecer e aprender a importância de uma grande amizade;

A todos os meus amigos do curso de Química Industrial e de Farmácia, em especial a Erick, Guidu, Helena, Ju, Netinho e Paty e todos os outros amigos e colegas da UFPB que por felicidade eu conheci durante todos esses anos na sala de aula, no laboratório e pelos corredores;

As minhas grandes amigas: Lela, Naty e Rê por todos os anos de amizade, pelos conselhos, pelas viagens que fizemos, enfim, por todos os momentos que estivemos juntos;

A Danniely, Glauco, Fagner (FT), Márcia, Mary, Rosa e Soraia (Madrinha) por todas as ajudas na discussão de resultados, execução de análises, na elaboração de resumos e artigos, além da amizade, companheirismo e pelos momentos que já passamos juntos os quais fizeram com que nos tornássemos eternos amigos.

Agradecimento em especial as amigas do IQ/UNESP/Araraquara e ex-LACOM, Camila e Sayonara, pelo acolhimento em Araraquara, por toda a ajuda e amizade;

Aos meus adorados amigos do LACOM e da UFPB: Anderson, Andinho, Andréa, Carlos, Carol, Christiano, Evaneide, Gabriel, Geórgia, Geuza, Hanny, Harley, Herbet (Moni), Jailson Jr, Jefferson, Joselma, Juliano, Júlio, Lécia, Lydianne, Lidiane (Farmácia), Lúcia Fátima, Luzeni, Manoel, Marcos, Marileide, Maurinês, Natan, Poliana, Raphael, Raul, Rebeca, Rodrigo, Rosa Virgínia, Samara, Sarah, Talita e Vasco que sempre estiveram presentes durante todos esses anos de laboratório e que de certa forma contribuíram para a realização deste trabalho;

A professora Dra. Marta Célia pela amizade construída;

Aos professores Dra. Marta Maria, Dr. Marcelo Rodrigues e Dr. Sávio e pelos anos de pesquisa e companheirismo;

Aos técnicos do laboratório: Rogério (IV e UV-Vis), Sr. Itânio (DRX) e Lúcia (TG/DTA) pelas execuções das numerosas análises e pelo inestimável apoio e compreensão;

Ao professor Dr. Elson Longo e toda sua equipe, em especial, a Dra Elaine pela execução das análises de FEG no LIEC /UFSCar ;

Aos professores do Departamento de Química da UFPB pelo apoio e por todos os ensinamentos aos quais foram adquiridos;

Aos professores que participaram da qualificação e banca examinadora agradeço as contribuições, sugestões e críticas;

Aos secretários da coordenação de pós-graduação em química, Marcos Pequeno e glória e do LACOM, Juciana pela amizade;

A todos os colegas de mestrado da UFPB pelas horas agradáveis de estudo e pelo companheirismo; E, a todos aqueles que sabem de sua parcela de importância que tiveram durante toda essa luta!

Aos órgãos CNPq, pelo apoio financeiro que viabilizou a realização deste trabalho e CAPES pela ajuda e incentivo que vem proporcionando ao LACOM.

Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico

André Luiz Menezes de Oliveira; Orientadores: Prof. Dr. Dawy Keyson de A. Almeida e Prof^a. Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos.

A motivação deste trabalho foi a obtenção do Óxido de Zinco (ZnO), que é um semicondutor de grande emprego tecnológico, através de um novo método químico, o método hidrotermal acoplado a um forno de microondas doméstico. Tal método possibilita a obtenção de materiais em temperaturas baixas e em baixo tempo, além de facilitar a formação de partículas com tamanho e morfologia controlados, e favorecer um bom controle de suas propriedades. As amostras de ZnO foram sintetizadas em baixa temperatura (100 °C) e em baixo tempo, utilizando diferentes meios reacionais: água, etanol e água/etanol (1:1); e alcalinizadas com NaOH e NH₄OH. Foram realizadas as técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV), Field Emission Gun (FEG), espectroscopia de absorção na região do infravermelho (IV), Raman, UV-vis e Fotoluminescência (FL) para caracterizar o material. Todas as amostras obtidas se cristalizaram numa estrutura hexagonal do tipo Wurtzita cujo volume da célula unitária não varia muito com o tempo. Além disso, as amostras alcalinizadas com NH₄OH são mais ordenadas tanto a curto quanto a longo alcance quando comparadas com as amostras alcalinizadas com NaOH, devido a formação de dois íons de cargas opostas, $Zn(OH)_4^{2-}$ e o $Zn(NH_3)_4^{2+}$, que se atraem durante o processo e facilitam a organização do material. Estruturas diferenciadas como nanopartículas esféricas, nanoplacas, nanobastões e clusters na forma de flores foram obtidas segundo o meio reacional, base e o tempo de síntese. Os tamanhos destas estruturas aumentam com o aumento do tempo de síntese, elas variam de 20 e 570 nm quando sintetizadas em menor tempo e de 500 nm a 1.5 µm em um tempo de síntese mais elevado, indicando que o tamanho das partículas pode ser facilmente controlado.

Palavras-chave: ZnO, nanoestruturas, processo de cristalização e método hidrotermal de microondas doméstico.

Zinc Oxide Nanostructures obtained by Hydrothermal Domestic Microwave Method

André Luiz Menezes de Oliveira; Orientadores: Prof. Dr. Dawy Keyson de A. Almeida e Prof^a. Dr^a Iêda Maria Garcia dos Santos.

The motivation of this work was to obtain zinc oxide (ZnO), which is a semiconductor of large technological application, by a new chemical method, the Hydrothermal Method coupled to the use of a domestic microwave oven. Such method favors the obtainment of materials at lower temperature and short time period, besides favoring the formation of particles with controlled size and morphology, and also allowing a good control of the particle properties. The ZnO samples were synthesized at low temperature (100 °C) and at a short time period, using different reaction media: water, ethanol and water/ethanol (1:1); and alkalized with NaOH and NH₄OH. X-ray diffraction (XRD), Scanning Electron Microscopy (SEM), Field Emission Gun (FEG), Infrared Spectroscopy (IR), Raman Spectroscopy, UV-vis Spectroscopy and Photoluminescence techniques were carried out to characterize the material. All the samples obtained crystallized in a hexagonal structure of the wurtzite type whose unit cell volumes do not significantly vary with the time. Moreover, the samples alkalized with NH₄OH were more organized, both in the short and in the long ranges, than the samples alkalized with NaOH. This was due to the formation of two different ions with opposite charges, $Zn(OH)_4^{2-}$ and $Zn(NH_3)_4^{2+}$, that are attracted to each other during the process and then lead to the material organization. Several structures, such as spherical nanoparticles, nanoarrays, nanorods and flower-like clusters were obtained according to the reaction medium, alkali and synthesis time. The size of these structures increases with the increase of the synthesis time and varies from 20 to 570 nm, when they are synthesized in a lower time and from 500 nm to 1,5 µm in a higher synthesis time, showing that the particle sizes can be controlled easily.

Keywords: ZnO, nanostructures, crystallization process and hydrothermal domestic microwave method

Artigos Publicados Durante o Mestrado

Durante o período de mestrado foram produzidos 4 artigos, sendo três deles aceitos para publicação em periódicos internacionais e o outro já está publicado.

1. **André Luiz M. de Oliveira**, Jailson M. Ferreira, Márcia R. S. Silva, Glauco S. Braga, Luiz E. B. Soledade, Maria Aldeiza M. A. Maurera, Carlos A. Paskocimas, Severino J.G. Lima, E. Longo, Antonio G. Souza, Iêda M.G. Santos. Yellow $Zn_xNi_{1-x}WO_4$ pigments obtained using a polymeric precursor method. *Dyes and Pigments*. 77 (2008) 210-216.
2. **André Luiz M. de Oliveira**, Jailson M. Ferreira, Márcia R. S. Silva, **Soraia C. de Souza**, Fagner T. G. Vieira, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos, Elson Longo. Influence of the Thermal Treatment in the Crystallization of the $NiWO_4$ and $ZnWO_4$. Aceito para ser publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
3. Soraia C. Souza, Mary C. F. Alves, **André Luiz M. de Oliveira**, Elson Longo, Fagner T. G. Vieira, Rodinei M. Gomes, Antonio G. Souza, Iêda M. G. Santos. $SrSnO_3:Nd$ obtained by the polymeric precursor method. Aceito para ser publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.
4. Fagner T. G. Vieira, Soraia C. Souza, **André Luiz M. Oliveira**, Severino Jackson G. Lima, Elson Longo, Carlos A. Paskocimas, Antônio G. Souza and Iêda M. G. Santos. Thermogravimetry and Uv-Vis spectroscopy applied in the study of chromium redox reactions in rutile pigments. Aceito para ser publicado no *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*.

Lista de Figuras

Figura 1.1. Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita.	19
Figura 1.2. Modelo da Estrutura de ZnO, mostrando a superfície polar $\pm(0001)$	20
Figura 1.3. Espectro eletromagnético	24
Figura 1.4. Representação esquemática da síntese e mecanismo de crescimento de partículas de SrWO ₄ por HM	27
Figura 1.5. Processo de emissão e excitação de um material hipotético	29
Figura 1.6. Visão esquemática das duas possibilidades para a emissão em partículas de ZnO do nanocristalino.	32
Figura 1.7. Visão esquemática dos processos de relaxação que podem ocorrer em uma partícula fotoexcitada de ZnO	33
Figura 1.8. Diagrama esquemático dos níveis eletrônicos de ZnO.	35
Figura 1.9. Modelo para as bandas de emissão.	37
Figura 3.1. Esquema do Forno de Microondas doméstico adaptado para a síntese de materiais nanoestruturados.	43
Figura 3.2. Microondas hidrotermal adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator.	43
Figura 3.3. Peças utilizadas no sistema hidrotermal em microondas.	44
Figura 3.4. Fluxograma da síntese hidrotermal assistido por microondas.	46
Figura 4.1. Curvas de PDSC do ZnO sintetizado em (a) água (b) em etanol/água e (c) em etanol.	56
Figura 4.2. Curvas PDSC de etanol (a) e água destilada (b).	57
Figura 4.3. Curvas PDSC de NaOH em meio etanólico (a) e aquoso (b).	57
Figura 4.4. Curvas PDSC do acetato de zinco em meio etanólico (a) e aquoso (b).	57
Figura 4.5. Visão esquemática da síntese de ZnO em microondas.	63
Figura 4.6. Visão esquemática do crescimento das nanoestruturas de ZnO.	63
Figura 4.7. Imagem MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso em 15 min e alcalinizado por NaOH.	64
Figura 4.8. Imagem MEV do ZnO sintetizado em meio etanólico em 15 min e alcalinizado por NaOH.	65

Figura 4.9. Imagem MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico em 15 min e alcalinizado por NaOH.	65
Figura 4.10. Imagens MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso em 60 min e alcalinizado por NH ₄ OH.	67
Figura 4.11. Imagens MEV do ZnO sintetizado em meio etanólico em 60 min e alcalinizado por NH ₄ OH.	68
Figura 4.12. Imagens MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico em 60 min e alcalinizado por NH ₄ OH.	69
Figura 4.13. (a), (b) e (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NaOH durante 15 min.	70
Figura 4.14. (a), (b) e (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NaOH durante 15 min.	73
Figura 4.15. (a), (b) e (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NaOH durante 15 min.	75
Figura 4.16. (a), (b), (c) e (d) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NH ₄ OH durante 5 min.	77
Figura 4.17. (a), (b), (c) e (d) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NH ₄ OH durante 5 min.	79
Figura 4.18. (a), (b), (c) e (d) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NH ₄ OH durante 5 min.	82
Figura 4.19. Configurações da estrutura hexagonal do tipo wurtzita.	84
Figura 4.20. Difratomogramas de Raios-X do ZnO sintetizado em 100 °C e alcalinizado por NaOH. (a) meio aquoso; (b) meio aquoso/etanólico; (c) meio etanólico.	85
Figura 4.21. Difratomogramas de Raios-X do ZnO sintetizado em 100 °C e alcalinizado por NH ₄ OH. (a) meio aquoso; (b) meio aquoso/etanólico; (c) meio etanólico.	86
Figura 4.22. Cristalinidade Relativa dos picos de difração de plano (110) das amostras de óxido de zinco sintetizados em diferentes solventes e diferentes intervalos de tempo. (a) alcalinizadas com NaOH; (b) alcalinizadas com NH ₄ OH.	87
Figura 4.23. Largura a meia altura (FWHM) de ZnO em função do tempo de síntese. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizadas com NH ₄ OH.	88
Figura 4.24. Tamanho de Cristalito de ZnO em função do tempo de síntese. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizadas com NH ₄ OH.	89
Figura 4.25. Volume da célula unitária de ZnO em função do tempo de síntese. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizadas com NH ₄ OH.	93

Figura 4.26. Espectro vibracional na região do IV do ZnO sintetizado em 100 °C, alcalinizado por NaOH. (a) meio aquoso; (b) meio aquoso/etanólico; (c) meio etanólico.....	94
Figura 4.27. (a), (b) e (c) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NH ₄ OH, a 100 °C em meio aquoso.....	97
Figura 4.28. (a), (b) e (c) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NaOH, a 100 °C em meio aquoso.....	100
Figura 4.29. Espectro de reflectância do óxido de zinco sintetizado em diferentes solventes por 60 min. (a) alcalinizado com NH ₄ OH; (b) alcalinizado com NaOH.....	104
Figura 4.30. Espectro fotoluminescente de ZnO, sintetizado em 100 °C por 60 min, em diferentes meios. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizado com NH ₄ OH.....	105
Figura 4.31. Esquema dos defeitos em níveis profundos (a) e em níveis rasos (b), no band gap.	108

Lista de Tabelas

Tabela 1.1. Constantes Físicas do ZnO _____	20
Tabela 1.2: atribuições das bandas presentes na Figura 1.9 _____	37
Tabela 3.1- Materiais utilizados na síntese das nanoestruturas. _____	42
Tabela 4.1. Resultados das análises de PDSC _____	59
Tabela 4.2. Valores calculados dos Parâmetros de rede e volume da célula unitária (V _{cu}) de ZnO em função do tempo de síntese _____	91
Tabela 4.3. Valores calculados dos Parâmetros de rede e volume da célula unitária (V _{cu}) de ZnO em função do tempo de síntese _____	92
Tabela 4.4. Modos Raman e suas atribuições segundo diferentes autores _____	96
Tabela 4.5. Modos Raman das amostras de óxido de zinco sintetizada em diferentes solventes e alcalinizada com NH ₄ OH, e suas atribuições segundo dados da literatura _____	99
Tabela 4.6. Modos Raman das amostras de óxido de zinco sintetizada em diferentes solventes e alcalinizada com NaOH, e suas atribuições segundo dados da literatura _____	102
Tabela 4.7. Bandas de emissão fotoluminescentes _____	107

Sumário

1. INTRODUÇÃO	16
1.1. Óxido de Zinco	18
1.2. Métodos de obtenção do ZnO	22
1.2.2. Influência das microondas nas propriedades de alguns materiais.	25
1.3. Fotoluminescência em Óxido de Zinco	28
1.3.1. Luminescência	28
1.3.2. Óxido de Zinco	30
2. OBJETIVOS DO TRABALHO	40
3. METODOLOGIA	42
3.1. Materiais	42
3.2. Síntese	44
3.3. Técnicas de Caracterização	47
3.3.1. Caracterizações da suspensão	47
3.3.2. Caracterização das nanopartículas	47
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
4.1. Avaliação do Processo de Cristalização do ZnO	55
4.1.1. Avaliação da cristalização por PDSC	55
4.1.2. Efeito das microondas e um possível mecanismo de cristalização do óxido de zinco	61
4.2. Avaliação Morfológica das Nanopartículas	64
4.3.1. ZnO alcalinizado com NaOH	70
4.3.2 ZnO alcalinizado com NH ₄ OH	76
4.3. Avaliação da Organização a Curto e Longo Alcance	85
4.3.1. Difração de Raios-X	85
4.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)	94
4.2.3. Espectroscopia vibracional Raman	95
4.2.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)	104
4.2.5. Fotoluminescência (FL)	105
5. CONCLUSÕES	110
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	112
7. REFERÊNCIAS	115

Introdução

1. INTRODUÇÃO

A Nanotecnologia tem recebido uma importante atenção da comunidade científica nos últimos anos, desde a descoberta do microscópio de varredura de tunelamento por Binning, Rohrer, Gerber e Weibel em 1982 [1] e mais ainda pela descoberta dos nanotubos de carbono pelo japonês Sumio Iijima [2] há mais de uma década. O objetivo da nanotecnologia é desenvolver novas propriedades nos materiais e inovar os processos baseados na crescente capacidade da tecnologia moderna de manipular átomos e moléculas [3]. Assim, o desenvolvimento de novos materiais semicondutores com propriedades ópticas, por exemplo os materiais fotoluminescentes, é de grande interesse para cientistas e engenheiros uma vez que estes materiais apresentam um importante emprego tecnológico, além de contribuírem para o entendimento dos conceitos fundamentais envolvidos em suas propriedades e as suas potenciais aplicações tecnológicas [4,5].

Os nanomateriais de estruturas unidimensionais (1D) e tridimensionais (3D), em particular, proporcionam uma oportunidade fundamental para a investigação dos efeitos de tamanho e dimensionalidade das estruturas sobre suas propriedades óticas, elétricas, magnéticas e estruturais [6,7], de grande interesse na aplicação em nanodispositivos [8-10]. Muitas ou até mesmo todas as diferentes propriedades e aplicações que estes materiais apresentam dependem, prioritariamente, do tamanho e forma das partículas [11], bem como do método de síntese empregado para obtê-las. A grande fascinação desses materiais é que suas propriedades são freqüentemente superiores àqueles materiais convencionais que têm estruturas da fase ou do grão em uma escala micrométrica de tamanho ou volume [12]. Na verdade, as propriedades do “bulk” cerâmico dependem principalmente do tamanho primário das partículas, dessa forma o tamanho e a morfologia das partículas representam um papel crucial para fabricação de materiais [13].

Sob o ponto de vista tecnológico são muitas as possíveis aplicações de compostos da ordem de grandeza nanométrica, dentre as quais podem ser incluídas: materiais optoeletrônicos, condutores transparentes, sensores de gás, fotocatalise, materiais eletro e fotoluminescentes. O interesse pelas propriedades luminescentes dos materiais, como a propriedade fotoluminescente, intensificou-se nas últimas décadas, dada a grande variedade de aplicações que elas possibilitam, sendo usadas em

aplicações em imagem médica de raios X, tubos de televisão em cores e de computadores, tomógrafos computadorizados e lasers [14], entre outros.

Diversos óxidos metálicos, incluindo o óxido de zinco (ZnO), têm recebido bastante atenção devido ao seu grande uso como componentes ativos ou que interconectam dispositivos eletrônicos, ópticos, óptico-eletrônicos, eletroquímicos, e eletromecânicos fabricados em nanoescala [7,15]. Eles são usados em diodos de emissão de luz (LEDs), transistor de efeito de campo (FETs), sensores químicos e biológicos, fotodetectores, emissores de elétrons e nanolasers de ultravioleta, entre outros [7,16]. Recentemente, o interesse maior se concentra na obtenção destes materiais com nanoestruturas 1D (nanofios, nanobastões, nanofitas ou nanotubos) e 3D (nanoflores, nanoestrelas, entre outros) em virtude das amplas aplicações como apresentadas.

É notável que as propriedades elétricas, magnéticas e ópticas dos materiais são bem dependentes do método de obtenção. Assim sendo, o mesmo material processado por métodos diferentes pode apresentar mudanças sensíveis nas suas propriedades no decorrer da sua evolução, pois a estrutura cristalina, morfologia, e composição do material podem variar dependendo do método de preparação [17]. Dessa forma, na busca destes novos materiais várias metodologias e técnicas de preparação têm sido desenvolvidas com o objetivo de controlar as formas e tamanhos das partículas e, conseqüentemente, melhorar e otimizar suas propriedades. Dentre os vários métodos, têm-se os métodos solvotérmicos (hidrotermais), o método sol-gel, evaporação térmica, MOCVD (metal organic chemical vapour deposition), co-precipitação, condensação- vaporização, microemulsão, decomposição térmica, sonoquímica [18-21] entre outros.

Em anos recentes, na literatura, tem sido descrita com sucesso a preparação de diversas nanoestruturas de PbS, PbO₂, Pb₃O₄, PbO, CuO, Cu₂O, Cu, Se, CdS, Bi₂S₃, SnS₂ e ZnO usando-se os métodos mencionados [9-11,22]. Em contrapartida, a elaboração de um novo método, o método hidrotermal de microondas, no qual o processamento de materiais é baseado no aquecimento através da radiação de microondas, vem ganhando, a cada dia, mais destaque e importância em várias aplicações, em virtude de uma série de vantagens potenciais frente aos métodos convencionais de aquecimento, uma vez que o processamento por microondas pode exercer influência direta nas propriedades dos materiais [23]. Apesar de vários óxido metálicos terem sido obtidos pelo método hidrotermal de microondas, incluindo o ZnO, poucos são os trabalhos de síntese e caracterização de ZnO por este método.

Assim sendo, o foco deste trabalho consiste no uso do método hidrotermal acoplado a um forno de microondas doméstico, visando a obtenção de óxido de zinco (ZnO) nanométrico com propriedades fotoluminescentes a temperatura ambiente. Além disso, em se tratando de nanoestruturas, o interesse é ainda mais expressivo, já que materiais com dimensões nanométricas fornecem a oportunidade de estudo para a compreensão dos processos e propriedades relacionados ao tamanho de partícula. Como é sabido, materiais disponíveis em tamanhos quase moleculares podem apresentar propriedades radicalmente diferentes das que ele normalmente apresentaria se encontrado em dimensões de “bulk”. Este argumento, juntamente com o potencial de aplicações tecnológicas dos nanomateriais, tem sido responsável por um investimento da ordem de trilhões de dólares por parte de Governos e Indústrias em todo o mundo.

1.1. Óxido de Zinco

Muitos dos compostos binários de semicondutores do grupo II-VI cristalizam-se em estrutura cúbica do tipo blenda de zinco ou hexagonal do tipo wurtzita onde cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , mas estes materiais também possuem um certo caráter iônico.

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo wurtzita, blenda de zinco ou sal de rocha, como mostrado na

Figura 1.1. Apesar de o ZnO apresentar estes três tipos de estruturas, a fase que é termodinamicamente estável em condições ambientais é a fase wurtzita. A estrutura do tipo blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura do sal de rocha (NaCl) pode ser obtida em pressões relativamente altas [24,25].

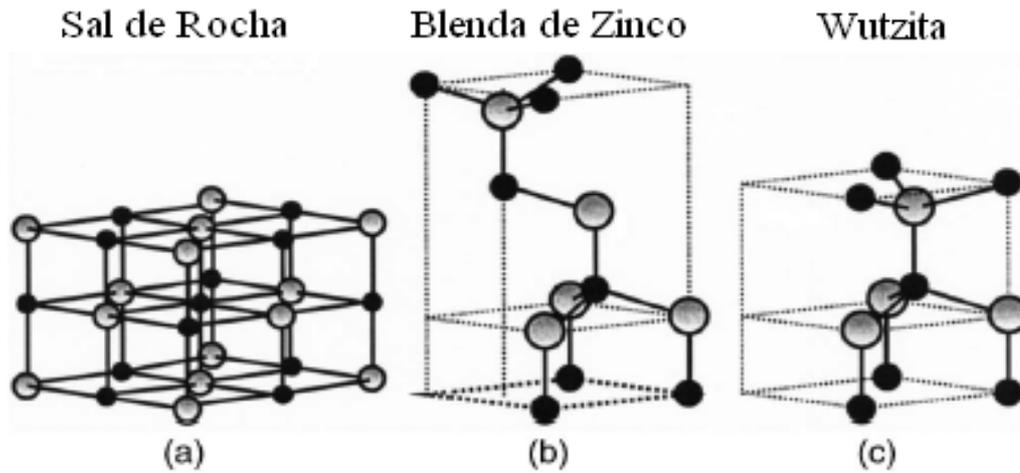


Figura 1.1. Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, onde as bolas em cinzas e em preto são representam o zinco e oxigênio, respectivamente [24].

A estrutura do tipo wurtzita possui uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede $a = b \neq c$ e $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$, sendo $a = 3.25 \text{ \AA}$ e $c = 5.12 \text{ \AA}$ [26,27], na razão de $c/a = (8/3)^{1/2} = 1.633$ e pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ e classe cristalográfica $6mm$. Este tipo de estrutura é composto por duas subredes hexagonais compactas [24,26-28], onde as camadas ocupadas por átomos do zinco alternam com as camadas ocupadas por átomos de oxigênio em torno do eixo c [24]. Em cada subrede estão inclusos quatro átomos por célula unitária e todos os átomos de cada átomo do grupo II (Zn) que está coordenado por quatro átomos do grupo VI (O) e vice-versa, sendo assim, $\frac{1}{2}$ (50%) dos sítios tetraédricos são ocupados pelos átomos de Zn. Dessa maneira, pode-se dizer que a estrutura hexagonal do tipo wurtzita é relativamente aberta e assim, possivelmente fácil de incorporar dopantes externos na célula do ZnO. No cristal real do ZnO, a estrutura da wurtzita afasta-se do arranjo ideal, pela mudança da razão c/a [24].

O ZnO também apresenta uma outra importante característica que é a superfície polar, onde a mais importante é o plano basal. As cargas opostas dos íons, cargas positivas de Zn ($000\bar{1}$) e negativas de O ($000\bar{1}$) (Figura 1.2), presentes produzem superfícies polares, resultando em um momento dipolar normal e uma polarização espontânea ao longo do eixo c , bem como uma divergência na energia de superfície [24,26,28].

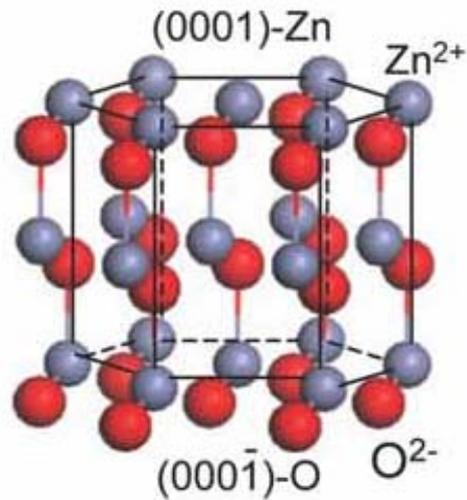


Figura 1.2. Modelo da Estrutura de ZnO, mostrando a superfície polar $\pm(0001)$ [28].

Alguns parâmetros físicos básicos sobre ZnO [26] são mostrados na Tabela 1.1, embora alguns destes valores apresentem ainda uma certa incerteza.

Tabela 1.1. Constantes Físicas do ZnO [26]

Parâmetros	Valores
Grupo espacial	$P6_3mc$
Classe Cristalográfica	$6mm$
Parâmetros de rede em 300K	
a_0	0,32495 nm
c_0	0,512069 nm
a_0/c_0	1,602 (estrutura hexagonal ideal mostra 1,633)
Volume	47,306
Densidade	5,606 g/cm ³
Fase estável em 300K	Wurtzita

Como em qualquer semicondutor, os defeitos pontuais afetam as propriedades elétricas e ópticas do ZnO, e estes defeitos presentes em sua estrutura são devido à não estequiometria do material.

Segundo Pianaro [29], o ZnO tem uma forte tendência de formar um composto não-estequiométrico caracterizado por exibir metal em excesso ($Zn_{1+x}O$) ou deficiência em oxigênio (ZnO_{1-x}), sendo assim praticamente impossível observar a relação 1:1. Quando a estequiometria apresenta metal em excesso ($Zn_{1+x}O$), o metal incorpora-se na estrutura cristalina do ZnO como átomos intersticiais (Zn_i) e a deficiência de oxigênio é traduzida em vacâncias de oxigênio (V_O) que pode favorecer a redução dos íons Zn^{2+} para Zn^+ ou Zn^0 com finalidade de manter a neutralidade elétrica do material e, fazendo com que este zinco reduzido migre para uma posição intersticial deixando no lugar a sua vacância [29]. Com a ionização destes defeitos, os elétrons são doados para a banda de condução, tornando o material um semicondutor intrínseco do tipo n [30]. O oxigênio é um átomo altamente eletronegativo e atrai os elétrons da camada 4s dos íons de zinco, que fica mais estável com os orbitais 3d preenchidos. A transferência dos elétrons 4s do zinco para o oxigênio não é completa e a ligação resultante no óxido de zinco situa na fronteira entre a ligação covalente e a iônica.

Dentre os diversos óxidos metálicos, o ZnO é um dos materiais mais importantes de uso industrial e, atualmente, de interesse crescente em muitas aplicações por apresentarem uma série de propriedades físico-químicas que os materiais produzidos a partir dele possuem, entre elas, podem ser citadas: eletroluminescência, catodoluminescência, fotoluminescência, além de condutividade acústica e piezoelectricidade [24,26,31,32].

O óxido de zinco (ZnO) também é um semicondutor intrínseco do tipo n devido ao excesso de zinco na sua estequiometria, sensor de gás [24,33] devido a vacâncias de oxigênio e substrato condutor transparente para células solares sensíveis a tintas [7,26]. O óxido de zinco se destaca por suas notáveis propriedades como relativa alta condutividade elétrica devido à fácil ionização de Zn^0 , que aumenta a concentração dos portadores de cargas, além de uma boa estabilidade química e baixo custo. Ele também é tido como luminóforo emissor de luz verde quando excitado com comprimento de onda menor que 385 nm, possuindo um gap direto de 3.37 eV [7,31,34,35] em temperatura ambiente, fazendo do ZnO um lucrativo material apropriado para dispositivos óptoeletrônicos na região entre azul e ultravioleta e para dispositivos piezoelétricos [24,26,31,36]. Além disso, na mesma condição de temperatura ele apresenta uma alta energia excitônica de 60 meV [4-7,24,26,31] que é substancialmente maior do que de outros semicondutores de gap elevado como ZnSe (22 meV) ou CaN (25 meV) [37], assegurando assim uma emissão excitônica eficiente em temperatura

ambiente. Ele também pode ser aplicado na fabricação de varistores [38,39]. Em particular, a síntese de nanoestruturas de ZnO tem atraído um considerável interesse devido a todas essas aplicações, inclusive em dispositivos óptico-eletrônicos em nanoescala [4-6,36].

1.2. Métodos de obtenção do ZnO

Vários são os métodos de obtenção de nanoestruturas de óxido de zinco, sendo que entre eles podem ser citados: co-precipitação e sol-gel [40], Deposição por plasma em microondas [41], deposição por evaporação térmica de microondas [42], deposição química de vapor (CVD) [43], oxidação térmica [44], hidrotermal [45] e hidrotermal assistido por microondas [46].

No presente trabalho, com a finalidade de se obter nanoestruturas diferenciadas de ZnO com um bom controle de morfologia e de melhorar as propriedades físicas e químicas do material, as amostras de ZnO foram sintetizadas usando um método hidrotermal assistido da energia de microondas.

Entre diversos métodos até hoje relatados na literatura para a obtenção de ZnO, o método hidrotermal é um processo viável e um dos mais promissores para a boa preparação de vários óxidos metálicos [47,48] cristalinos, homogêneos, com alta pureza e com forma submicrométrica e nanométrica bem definida, com redução de impurezas e obtidos a baixas temperaturas [47-50]. Dessa forma, tal processo é também um bom método para resolver problemas econômicos e ambientais, por ser realizado em um sistema fechado (isolado) e de energia eficiente [19,47]. Os materiais sintetizados por esse método são bem cristalinos e facilmente dispersos em meio aquoso [50]. O método hidrotermal exhibe uma série de vantagens em relação a outras técnicas, tais como: menor custo, baixa temperatura de síntese, tamanho e morfologia controlados, que é um papel chave nas propriedades dos nanomateriais [10]. Apesar da versatilidade do método hidrotermal, uma pequena ressalva pode ser feita ao seu desempenho, que é o fato da cinética de cristalização possuir baixa velocidade quando as temperaturas de processamento são acima da temperatura supercrítica da água (≥ 374 °C), condições estas desejadas para processos “*soft chemistry*”. Entretanto, para aumentar a cinética de

crystalização, pode-se combinar energia de microondas ao processo hidrotermal, gerando-se assim o processo Hidrotermal de Microondas [51].

De um modo geral, a aplicação de uma nova tecnologia requer que a mesma seja capaz de produzir mais benefícios, além de comodidade quando comparada com as tecnologias em uso. Desse modo, ao comparar aos métodos convencionais de obtenção de óxidos, o método hidrotermal de microondas, proposto por Komarneni et al. [51], é um novo método e de grande interesse no processamento de materiais tanto orgânicos quanto inorgânicos [19,50] e mostra-se como tecnologia alternativa capaz de superar as expectativas, uma vez que estão envolvidas as inúmeras vantagens do método hidrotermal bem como o aquecimento de microondas [48], podendo assim obter diferentes tipos de materiais em baixas temperaturas e em baixo tempo de síntese, com propriedades interessantes para aplicação tecnológica.

Atualmente o processamento de óxidos semicondutores em condições hidrotermais assistido por microondas constituem um importante aspecto do processamento de materiais por causa de suas vantagens na preparação de nanopartículas altamente monodispersas com controle de tamanho e morfologia. Há um grande número de relatos na literatura a respeito da preparação de diversos óxidos metálicos por este método, dentre os quais se destacam: TiO_2 , ZnO , CeO_2 , ZrO_2 , CuO , Al_2O_3 , Dy_2O_3 , In_2O_3 , Co_3O_4 , NiO , etc.

1.2.1. Tecnologia de Microondas

As microondas são radiações eletromagnéticas não-ionizante, cuja região no espectro eletromagnético é a faixa de comprimento de onda que vai de 1 mm a 1 m e frequências de 30 GHz a 300 MHz [52], estando assim entre a radiação do infravermelho e as frequências de radio (Figura 1.3) e tendo a vantagem de possuir algumas propriedades de ondas curtas e outras de ondas longas.

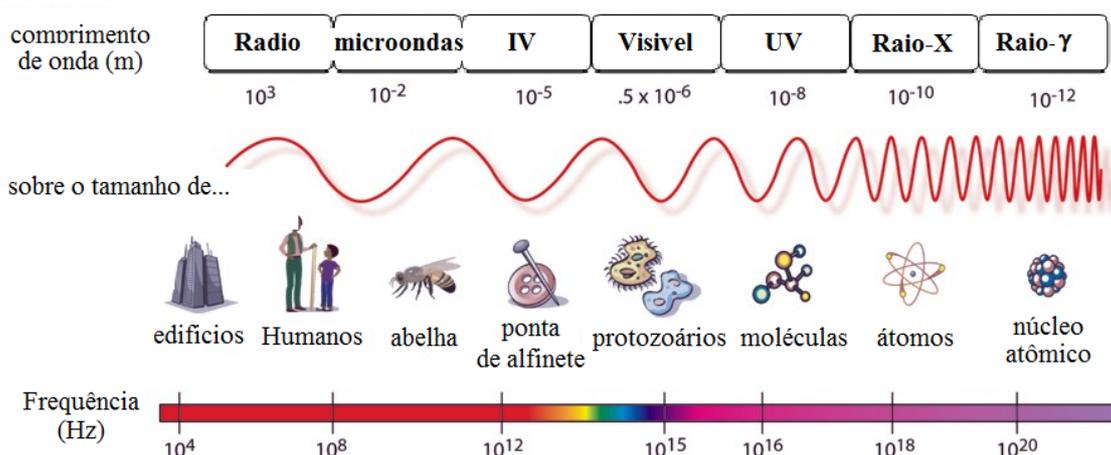


Figura 1.3. Espectro eletromagnético [53].

Devido à larga faixa do espectro em que as microondas se encontram, há uma grande versatilidade de aplicação das mesmas. Elas podem ser irradiadas, refletidas, bem como utilizadas para o aquecimento e assim, aplicadas, por exemplo, em radares civis, aparelhos celulares e fornos domésticos que são utilizados para o aquecimento e cozimento de alimentos. Neste contexto, pode-se dizer que as microondas estão inseridas no cotidiano de bilhões de pessoas em todo o mundo.

O aquecimento por microondas se deve à habilidade de certas substâncias de transformarem energia eletromagnética em calor, sendo bem diferente dos processos de aquecimento usuais (condução, irradiação e convecção) [52]. De acordo com Zlotorzynski [54] o aquecimento de microondas é, fundamentalmente, a primeira técnica de aquecimento depois da descoberta do fogo. Para o aquecimento com microondas, duas frequências são comumente usadas: 0,915 e 2,45 GHz. Recentemente, fornos de microondas com frequências variáveis de 0,9 até 18 GHz têm sido desenvolvidos para o processamento de materiais [55].

O uso das microondas permite transferir a energia diretamente para dentro do material onde é convertida em calor através da interação dos átomos e moléculas com o campo eletromagnético, em processos de condução iônica, relaxação dipolar, interação fóton-fônon. Assim, com microondas é possível um aquecimento volumétrico do material, o que resulta na possibilidade de aplicação de altas taxas de aquecimento. Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é conseguido devido ao superaquecimento localizado na solução provocado pelas microondas, reduzindo marcadamente os tempos de processamento. Essas vantagens

fazem a tecnologia de microondas muito atrativa em virtude de seus potenciais econômicos e benefícios tecnológicos [56,57]. Portanto, o uso de métodos hidrotermais promovido por microondas para obtenção de nanoestruturas de ZnO, constitui-se em uma boa estratégia de síntese para o estudo dos parâmetros que influenciam na química de obtenção do óxido de zinco nanoestruturado. [58]

1.2.2. Influência das microondas nas propriedades de alguns materiais.

Komarneni et al. foram os pioneiros a trabalhar com a rota de síntese hidrotermal de microondas (HM) para vários tipos de materiais na forma de pós [51,59]. Por outro lado, Kholam et al. relatam que vários tipos de óxidos (simples ou compostos por mais de um cátion) têm sido sintetizados, na forma de pós, pelo método HM com um controle físico e químico das suas características. As maiores vantagens do HM sobre os processos convencionais são: o rápido aquecimento, cinética mais rápida, baixas temperaturas de síntese, a boa pureza das fases e elevada reprodutibilidade [60].

Selmi et al. estudaram a síntese e caracterização de vários materiais nanoestruturados por intermédio da técnica de irradiação de microondas e esses materiais apresentaram excelentes propriedades optoeletrônicas [61].

Vadivel Murugan et al [62] têm sintetizado o $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanocristalino pelo método HM em baixo tempo e aglomerados deste mesmo composto foram obtidos pela calcinação a 1300 °C. Eles compararam as intensidades fotoluminescentes para estes dois materiais e observaram que $Y_2O_3:Eu^{3+}$ nanocristalino apresentou uma maior emissão fotoluminescente em temperatura ambiente que o aglomerado calcinado em alta temperatura.

Zhang et al. relataram o estudo estrutural e as propriedades fotoluminescentes em nanocristais de $BaTiO_3$ obtido pelo método hidrotermal. Este método possibilitou obter material nanocristalino com propriedade fotoluminescente à temperatura ambiente [63].

Moreira et al [64] propuseram uma nova rota para obter nanopartículas policristalinas fotoluminescentes de $BaTiO_3$ por método hidrotermal em 140°C por 10, 20, 40, 80 e 160min sobre pressão constante de 2.5 bar e observaram que as microondas

tem efeitos efetivos sobre a fotoluminescência de nanopartículas de BaTiO₃ em baixas temperaturas.

Marques et al [65] estudaram a influencia das microondas nas propriedades fotoluminescentes do CaTiO₃ e compararam o aquecimento em microondas com o aquecimento convencional e mostraram que a intensidade da emissão fotoluminescente deste material quando calcinado a 450°C/30min sobre o efeito das microondas é maior que quando calcinado em forno convencional nesta mesma temperatura porém em maior tempo.

Cavalcante et al [66] estudaram a síntese de BaMoO₄ em baixo tempo de síntese pelo método HM e observaram uma alta emissão fotoluminescente. Eles sugerem que as microondas possuíram um papel importante para a formação de defeitos estruturais que levam a alta emissão em temperatura ambiente.

Sczancoski et al. [67,68] estudaram a síntese de SrMoO₄ e SrWO₄ por HM e observaram o crescimento de micro-octaedros com emissão de fotoluminescência na região do verde e propuseram um interessante mecanismo para o método, apresentado na Figura 1.4 [68].

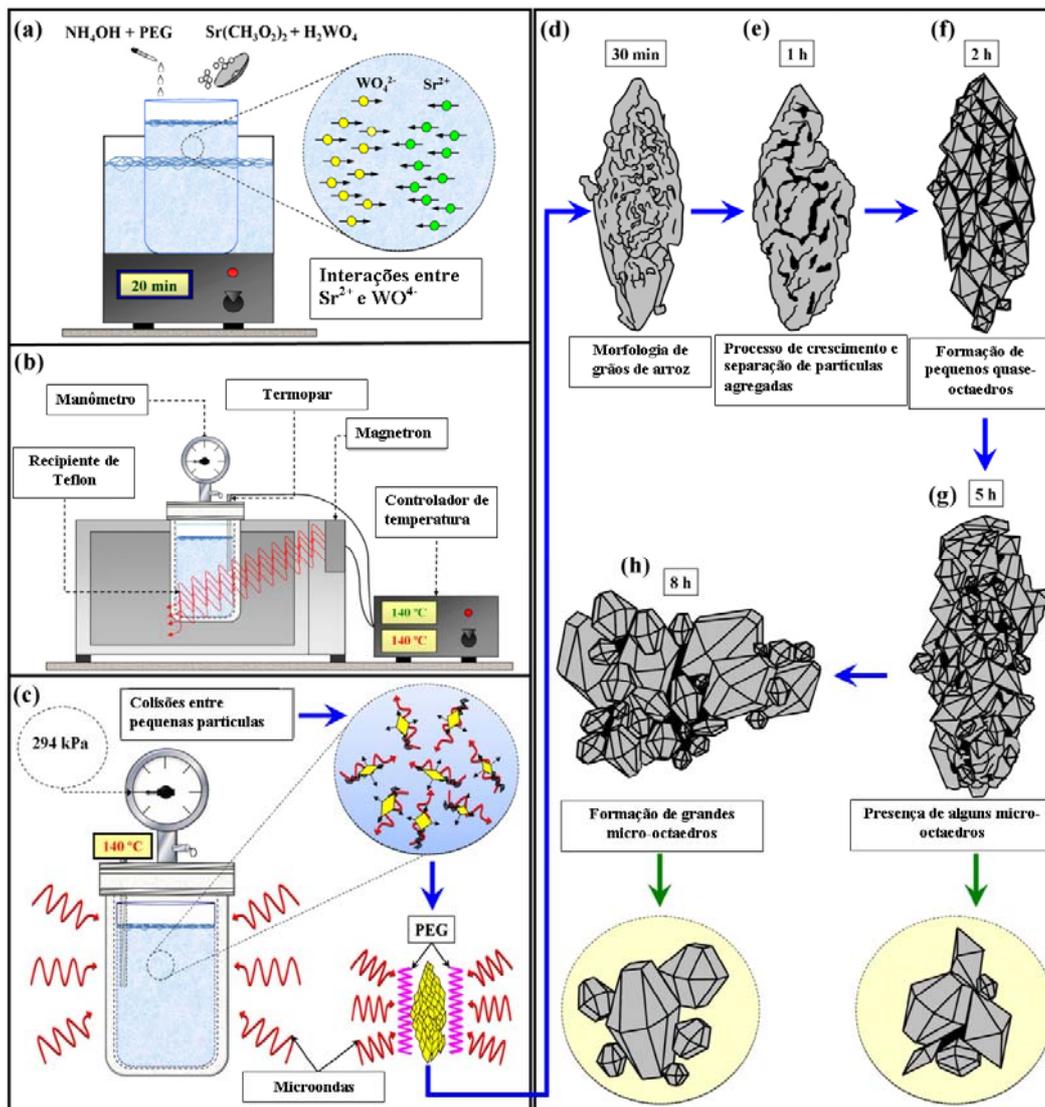


Figura 1.4. Representação esquemática da síntese e mecanismo de crescimento de partículas de SrWO_4 por HM [68].

Nos últimos anos, esse método de síntese vem se popularizando, contudo a síntese de ZnO pelo método hidrotérmal associado ao aquecimento por microondas foi relatada por alguns autores, porém com ação de agentes surfactantes e uso de NaOH como agente alcalinizante [58]. Além disso, eles também estudaram a emissão fotoluminescentes [58] e fotocatalíticas [69] destas amostras. Dessa forma, eles reportam que as microondas têm um papel importante nas propriedades dos materiais. Apesar do proposto, as propriedades do ZnO sintetizado em diferentes solventes, utilizando dois agente alcalinizantes e na ausência de surfactante, ainda não tem sido reportado na literatura, embora este material seja bastante estudado devido às suas inúmeras propriedades.

1.3. Fotoluminescência em Óxido de Zinco

1.3.1. Luminescência

O uso de materiais luminescentes é bastante comum no cotidiano de todas as pessoas, assim diversos exemplos podem ser citados, tais como: lâmpadas fluorescentes, televisores, computadores, raios laser, aparelhos de raios X, entre outros. Em todos os casos, o mecanismo e a parte principal desses dispositivos consiste em um material luminescente [70].

A luminescência é um termo dado ao fenômeno em que os elétrons de uma substância ganham energia de alguma fonte excitadora (particularmente da radiação eletromagnética no caso da fotoluminescência) e como consequência é promovido a um orbital de mais alta energia e, retornam após certo tempo ao seu estado fundamental [14,70]. Quando isto ocorre, o elétron cede uma quantidade de energia relativa à diferença de energia entre os dois estados envolvidos no ciclo de excitação e retorno ao estado fundamental. A energia cedida pelos elétrons pode ser absorvida por outros elétrons ou ainda ser emitida na forma de luz. Esta emissão é entendida como decaimento radiativo enquanto que os demais são processos de decaimento não radiativo, ou seja, na forma de fônons, pois não resultam da emissão de radiação.

A radiação eletromagnética emitida por um material luminescente ocorre usualmente na região do visível, podendo ocorrer em outras regiões do espectro, como na região do ultravioleta ou na região do infravermelho [14]. A luminescência é observada em todos os estados da matéria, seja líquido, sólido ou gasoso, tanto para compostos inorgânicos como orgânicos [71]. O termo luminescência é utilizado como uma generalização do fenômeno e caracteriza-se pelo tipo de mecanismo de excitação dos elétrons. A fotoluminescência, por exemplo, é causada pela radiação eletromagnética, a catodoluminescência é causada por um feixe de elétrons de alta energia ou raios catódicos, a eletroluminescência é causada por uma diferença de potencial aplicada na substância luminescente, a termoluminescência não se refere à excitação térmica, mas sim à estimulação térmica de emissão luminescente a qual foi excitada por outro meio, a triboluminescência é causada pela excitação mecânica, a quimiluminescência é causada pela energia proveniente de uma reação.

A fotoluminescência inclui tanto a fluorescência quanto a fosforescência. Na primeira, a energia responsável pela transmissão eletrônica não envolve uma mudança no spin do elétron e conseqüentemente, apresenta um tempo de vida curto que leva a uma emissão imediata de luz ($< 10^{-5}$ s). Já na segunda, uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto) acompanha as emissões fosforescentes, que por isso levam tempo maior para decair (10^{-4} a 10 s) [72].

Na Figura 1.5 estão ilustrados os processos de excitação e de emissão para um material hipotético, com a representação esquemática dos níveis de energia, sendo E_0 o estado de energia fundamental, enquanto que E_1 a E_5 são os estados excitados. A baixas temperaturas e na ausência de uma energia necessária que promova a excitação dos elétrons, só o nível de energia do estado fundamental é ocupado. Somente quando os elétrons recebem uma certa quantidade de energia, são capazes de passar para um estado de mais alta energia, ou seja, estado excitado. Se a diferença de energia entre um nível excitado e um nível adjacente mais baixo é pequena, o material tende a apresentar um decaimento não radiativo, liberando energia na forma de calor devido à geração de fônons.

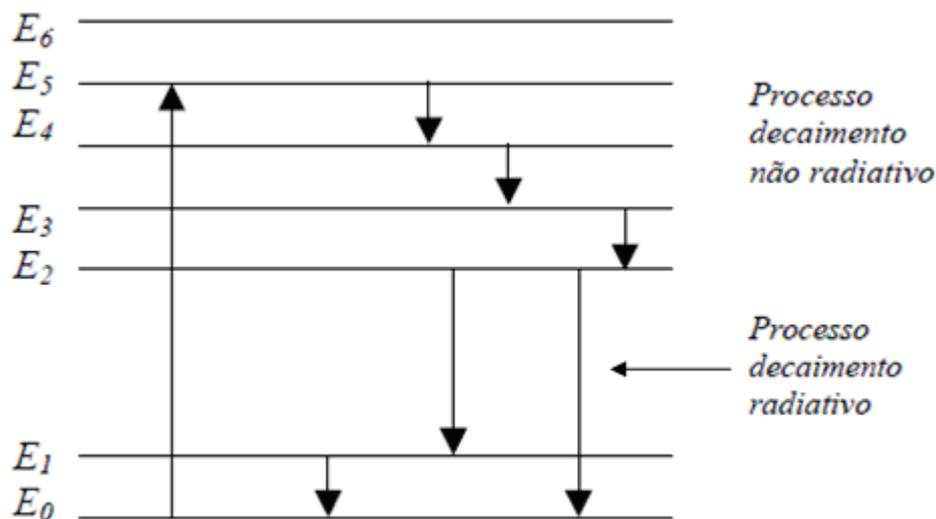


Figura 1.5. Processo de emissão e excitação de um material hipotético [71].

A radiação eletromagnética que é resultante de um decaimento radiativo de um nível eletrônico de mais alta energia para o estado fundamental e assim acompanhada pela emissão de um fóton, só ocorre quando o intervalo para o nível adjacente mais baixo está acima de um certo valor crítico. Quando o material é excitado para o nível E_5 ,

este ao retornar para o estado de menor energia, perde parte desta, anteriormente absorvida, na forma de cascata do nível 5 ao 2. Como o intervalo entre os níveis 2 e 1 está acima do valor crítico, então a ocorre o decaimento radiativo do nível 2, emitindo um fóton e alcançando o nível 1 ou o 0. Dessa forma, este tipo de emissão está situada em comprimentos de ondas maiores do que a excitação (devido às contribuições não radiativas). Se, decai radiativamente para o nível 1, este então, decai não radiativamente através do pequeno intervalo para o estado fundamental [71].

A luminescência, na maioria dos sólidos inorgânicos, envolve impurezas ou defeitos estruturais, que são denominados ativadores. Estas imperfeições são do tipo atômicas, e suas características dependem da natureza das mesmas e dos estados eletrônicos do sólido. Os estados eletrônicos envolvidos na luminescência, devido às impurezas, estão relacionados com a estrutura de bandas do sólido [14,71].

1.3.2. Óxido de Zinco

É conhecido que o óxido de zinco pode apresentar bandas de luminescência nas regiões ultravioleta, azul, verde, amarelo e vermelho, sendo a verde a principal emissão. Estas emissões estão associadas com os diferentes defeitos do material, sendo que a origem e o entendimento do mecanismo responsável pela emissão na região visível ainda é altamente controverso devido à complexidade dos processos que o originam [73,74].

Muitos autores têm proposto que diferentes centros de defeitos são responsáveis por todas estas emissões. As emissões amarela e vermelha também exibem diferentes propriedades de decaimento, que foram atribuídas a diferentes estados iniciais: banda de condução (BC) e doadores rasos [73]. Diferentemente destas, várias hipóteses têm sido propostas para explicar a emissão verde, através de vacância de oxigênio monopositiva (V_O^{\bullet}), dipositivas $V_O^{\bullet\bullet}$, oxigênio em sítio catiônico (O_{Zn}) e vacância de Zn (V_{Zn}). Por sua vez, emissão na região do UV está relacionada com a recombinação direta de portadores de carga degenerados, ou seja, recombinação de excitons livres [75-78].

Em 1995, Vanheusden et al [79] estudaram propriedade fotoluminescente de ZnO comercial de vários fornecedores comerciais e, correlacionando com resultados de Ressonância Paramagnética de Elétrons (EPR), identificaram que V_O^\bullet é o único defeito predominantemente paramagnético estando relacionado com a emissão verde que ocorre pela recombinação de elétrons do V_O^\bullet com buracos fotoexcitados na banda de valência.

Studenikin et al. [75], em 1998, estudaram a fotoluminescência de filmes de ZnO fabricados pelo método Spray Pirólise e mostraram que o ZnO apresentaram três bandas de emissão localizadas na região UV, verde e amarelo-laranja. As bandas de emissão na região visível estão correlacionadas com a quantidade de oxigênio no filme e não devido a possíveis traços de dopantes presentes. A emissão verde surge devido a amostras deficientes de oxigênio provocadas por redução em gás, enquanto que a amarelo-laranja surge nas amostras ricas em oxigênio devido à oxidação em gás.

Wu et al [78], em 2000, também investigaram a fotoluminescência de filmes finos de ZnO estequiométrico e deficientes de oxigênio depositados em safira através de deposição a laser. Eles mostraram que o ZnO apresenta duas bandas de emissão na região do visível, uma amarela e outra verde, que estariam relacionadas à recombinação radiativa de um elétron deslocalizado perto da banda de condução com um buraco profundo aprisionado nos centros O_i' e V_O^\bullet , respectivamente.

Van Dijken et al [77], em 2000, sintetizaram nanopartículas de ZnO a partir de suspensões em solventes não aquosos e correlacionaram um possível mecanismo das diferentes fotoluminescência com os defeitos presentes na estrutura do ZnO. Segundo eles, o espectro fotoluminescente apresenta duas bandas, uma na região UV e outra na região visível, sendo a banda na região visível de maior intensidade. Dois mecanismos possíveis para a emissão visível seriam: (1) recombinação de um elétron raso aprisionado no gap (deslocalizado) com um buraco profundo aprisionado, ou (2) recombinação de um buraco raso aprisionado com um elétron profundo aprisionado. Devido a alta razão superfície/volume das nanopartículas de ZnO, capturas eficientes e rápidas de buracos fotogerados em sítios na superfície são esperados, sendo o O^{2-} um provável candidato para esta captura. Na Figura 1.6 está representada um esquema das duas possibilidades de emissão nas partículas de ZnO nanocristalino, mostrando o deslocamento espectral de energia provocado pela diminuição de tamanho de partículas.

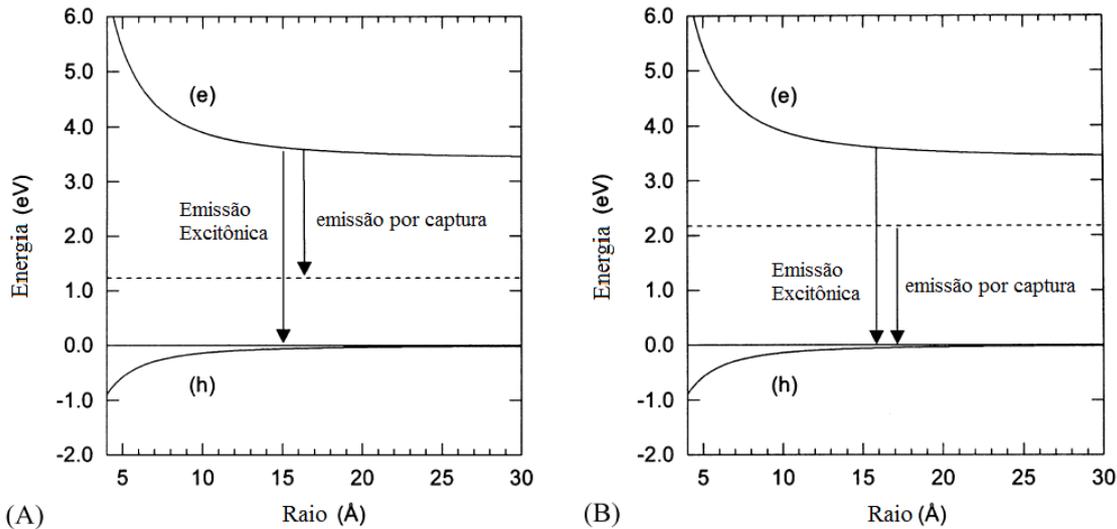


Figura 1.6. Visão esquemática das duas possibilidades para a emissão em partículas de ZnO do nanocristalino. (A) recombinação de um elétron deslocalizado com um buraco profundamente aprisionado e (B) recombinação de um buraco deslocalizado com um elétron profundamente aprisionado [77].

Segundo Van Dijken [76], para se ter um melhor entendimento da natureza dos processos de emissão visível que envolvem os níveis profundos, os defeitos químicos do ZnO devem ser levados em conta. A presença de centros V_{O}^{\bullet} como defeito paramagnético predominante na estrutura do ZnO cria um nível eletrônico em aproximadamente 2 eV abaixo da banda de condução e em muitos estudos é considerado como centro de recombinação para emissão visível. Depois de tal recombinação, o centro V_{O}^x neutro se formará tendo uma energia próxima à banda de condução devido à correlação de energia dos dois elétrons. Uma transição de um elétron da banda de condução ao nível V_{O}^{\bullet} nunca poderia gerar um fóton de energia de 2 eV, já que tal transição ocorre entre a banda de condução e o nível V_{O}^x . Contudo, a recombinação de um elétron da banda de condução com o centro $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ pode gerar fótons com uma energia em torno de 2 eV dando origem à emissão verde. Tal centro pode ser criado quando um o centro V_{O}^{\bullet} captura um buraco. Baseado na discussão, o processo de geração de defeitos e emissão estão discutidos a seguir:

Uma partícula fotoexcitada pode retornar ao estado fundamental por três diferentes processos (Figura 1.7).

- (1) emissão excitônica;
- (2) emissão por captura (trap emission);
- (3) recombinação não-radiativa.

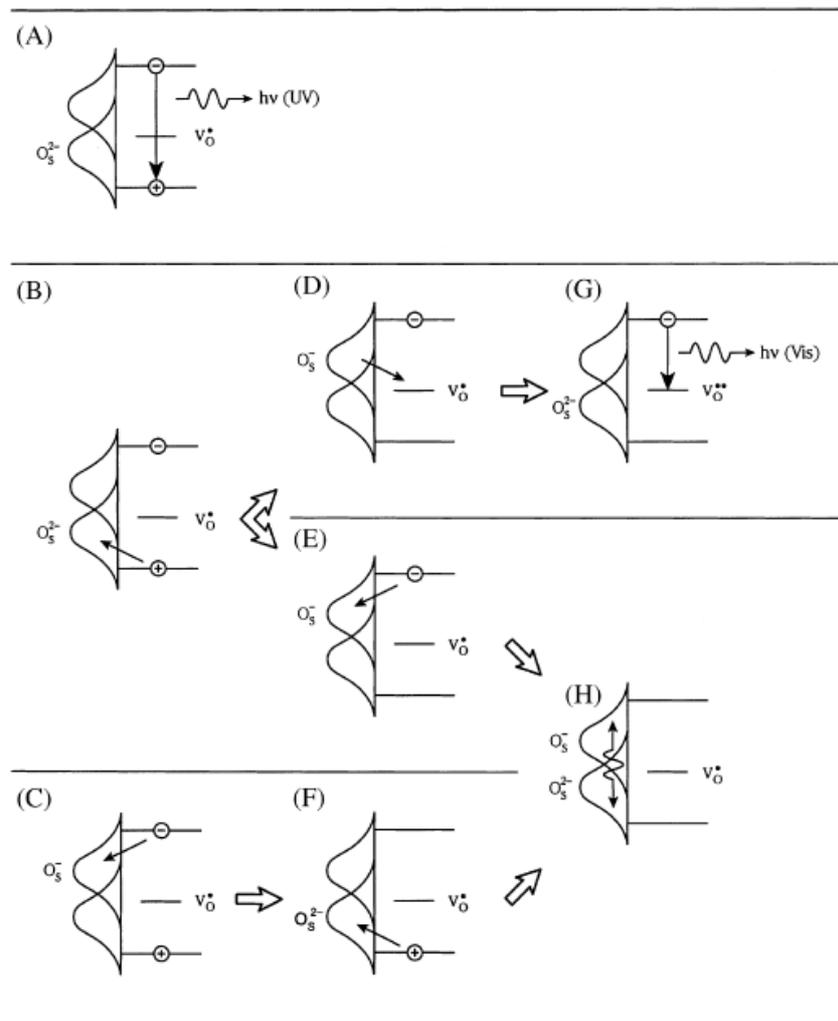


Figura 1.7. Visão esquemática dos processos de relaxação que podem ocorrer em uma partícula fotoexcitada de ZnO [76]. (A) emissão excitônica; (B) e (F) capturas de buracos na superfície da partícula; (C) e (E) capturas de elétrons na superfície da partícula; (D) captura de carga livre na superfície da partícula; (G) emissão visível e (H) recombinação não-radiativa.

A recombinação não radiativa tanto pode ocorrer na superfície como no centro de relaxação na partícula. Porém, em virtude de uma larga área superficial da partícula de ZnO, somente a recombinação não radiativa na superfície é considerada. Sob fotoexcitação de uma partícula de ZnO, um éxciton é formado. Os processos competidores no nível excitônico são:

- (1) recombinação radiativa (emissão excitônica);
- (2) aprisionamento do buraco na superfície;
- (3) aprisionamento do elétron na superfície.

O último passo resulta numa recombinação não radiativa depois da subsequente captura de um buraco na superfície. Após este processo de captura do buraco na superfície dois caminhos podem ser possíveis. Uma possibilidade é que um elétron foto gerado – que está ainda na banda de condução – consegue ser aprisionado na superfície e recombina não radiativamente com o buraco aprisionado na superfície. A outra hipótese é que o buraco aprisionado na superfície tunele de volta à partícula e recombinde com um elétron em um nível profundo (centro V_o^\bullet). Este passo resulta na criação do centro de recombinação para a emissão visível (centro $V_o^{\bullet\bullet}$).

Para Lima et al [80] que, em 2001, sintetizaram ZnO através da decomposição térmica de hidroxicarbonato de zinco, a emissão na região UV também se dar pela transferência de um elétron da banda de valência para a banda de condução (recombinação excitônica), enquanto que as emissões na região visível ocorrem da transição de elétrons dos defeitos presentes na banda proibida para a banca de valência ou até mesmo entre os diferentes níveis na banda proibida como mostrado na Figura 1.8.

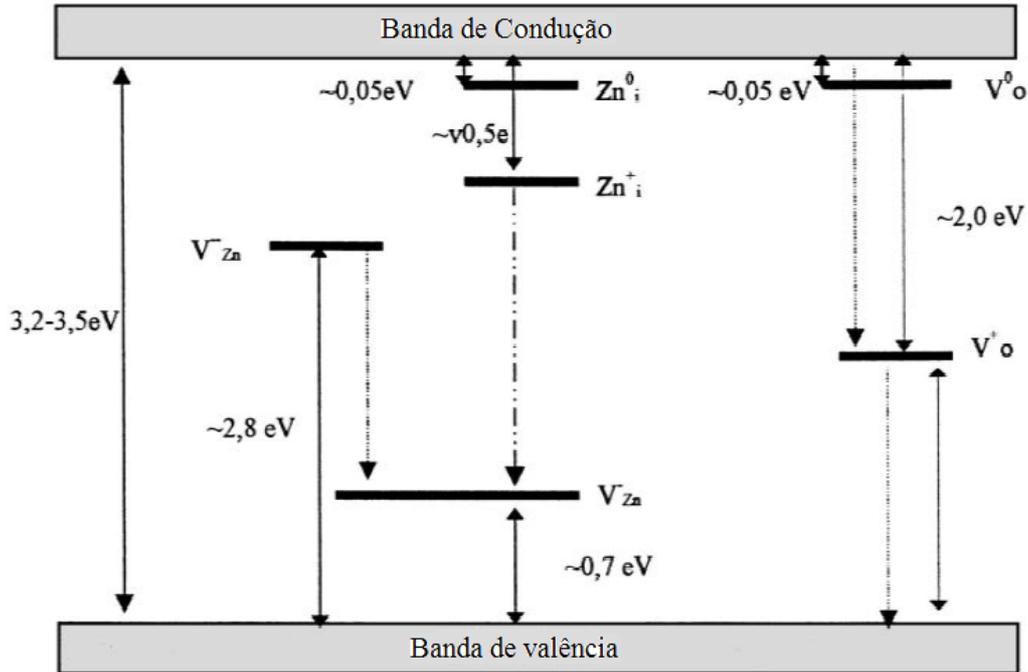


Figura 1.8. Diagrama esquemático dos níveis eletrônicos de ZnO. As setas cheias representam as transições não radiativas; as setas tracejadas representam as emissões possíveis; e a seta tracejada e cheia representa a emissão verde [80].

De acordo com a diferença de energia dos níveis, as bandas largas podem incluir as seguintes emissões: $BC \rightarrow V_o^*$ em 1,75 eV (708 nm) e/ou $V_o^* \rightarrow BV$ em 1,75 eV (708 nm), e/ou $V_{Zn}'' \rightarrow V_{Zn}'$ em 2,1 eV (590 nm), e a banda larga de emissão é o resultado da soma destes componentes. Diferentemente de outros autores que atribuíram estas emissões à presença de vacâncias de oxigênio, Lima et al [80] atribuíram a banda de emissão na região verde-amarela à presença de zinco intersticial (Zn_i), $Zn_i \rightarrow V_{Zn}'$ em 2,32 eV (533 nm).

Li et al [81], em 2004, sintetizaram nanoestruturas de ZnO pelos método químico de solução aquosa e por método de evaporação pela oxidação de Zn, e concluíram que as emissões na região do verde não estariam atribuídas a V_o^* como proposto por Vanheusden et al [79]. Tal sinal observado por EPR em $g \sim 1,96$ estaria atribuído relacionado à presença de doadores rasos e elétrons livres, enquanto que sinais em $g \sim 1,9945$ e $g \sim 1,9960$ seriam atribuídos a V_o^* paramagnético. Além disso, cálculos teóricos indicaram que os doadores rasos intrínsecos em ZnO são o Zn_i enquanto que vacância de oxigênio é um doador profundo. Além da emissão verde ele reportou,

seguindo a conclusão de Wu et al [78], que emissão amarela está relacionada com a presença de um doador profundo, o oxigênio intersticial O_i . Além disso, eles compararam as emissões fotoluminescentes do ZnO quando sintetizados com e sem adição de surfactante e observaram que a emissão verde diminui com adição de surfactante, enquanto a emissão amarela permanece, indicando que os defeitos responsáveis pela emissão verde se localizam na superfície, já a emissão amarela não, indicando que esta emissão é originada pela presença de defeitos no bulk e não na superfície.

Tam et al [73], em 2006, sintetizaram nanobastões de ZnO por método hidrotermal, e concluíram que a emissão amarela é devido à presença de grupos OH^- na superfície da partícula, o que está de acordo Norberg e Gamelin [82] que sintetizaram, em 2005, nanocristais de ZnO coloidal, e atribuíram a emissão verde e amarela à presença de $Zn(OH)_2$. Diferentemente de Norberg e Gamelin [82], Tam et al [73] relataram que a emissão verde possivelmente é originada pela presença de complexos de defeitos na superfície.

Nos últimos dois anos, Wu et al [83] sintetizaram micro e nanoestruturas do tipo flores de ZnO por tratamento térmico do precursor de $Zn(NH_3)_4^{2+}$ em meio aquoso e estudaram a fotoluminescência dessas estruturas. Eles observaram dois tipos de emissão, uma amarela e outra azul e atribuíram a emissão fotoluminescente amarela em ~ 585 nm à vacância de oxigênio monopositiva que transfere um elétron à banda de valência, enquanto a emissão azul ainda não apresenta um tipo de mecanismo definido.

Behera et al [74] estudaram a propriedade fotoluminescente de filmes finos de ZnO dopados com Al na forma de nanoestrelas, e observaram a presença de seis bandas de emissão em 390, 419, 449, 480, 525 e 574 nm como mostrado na Figura 1.9 e na Tabela 1.2.

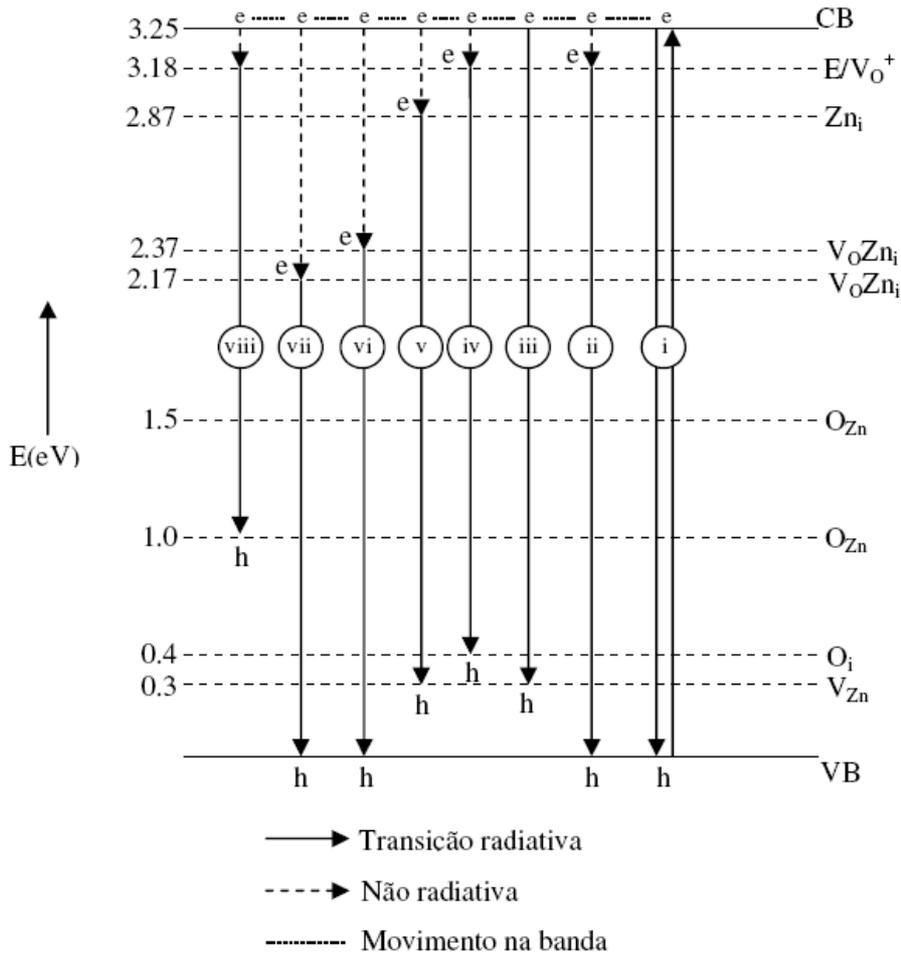


Figura 1.9. Modelo para as bandas de emissão, onde: (i) interbanda, (ii) banda excitônica – 390 nm, (iii) 419 nm, (iv) 449 nm, (v) 480 nm, (vi) 525 nm e (vii) 574 nm [74].

Tabela 1.2: atribuições das bandas presentes na Figura 1.9[74]

Bandas de emissão (nm)	Atribuições
390	Emissão excitônica
419	Transição entre a banda de condução (BC) e vacância de zinco (V_{Zn})
449	Transição entre o nível do éxciton (E) e oxigênio intersticial (O_i)
480	Transição entre doador raso (Zn_i) e acceptor profundo (V_{Zn})
525	Transição entre V_{OZn_i} e a banda de valência (BV)
574	Transição entre V_{OZn_i} e a banda de valência (BV) ou entre nível do éxciton e oxigênio no sítio catiônico (O_{Zn})

Embora o mecanismo para muitas bandas de emissão fotoluminescente do ZnO ainda continue sendo uma incógnita, Behera et al. [74] assumiram que os aceptores são os centros de defeitos V_{Zn} , O_{Zn} ou O_i .

Segundo Lima et al [58] o mecanismo que esta envolvido no processo fotoluminescente do óxido de zinco é devido a uma relação ordem/desordem estrutural que o material pode apresentar, e estaria associado com as diferentes configurações do ZnO durante a etapa de crescimento em condições hidrotermais. Esta desordem está associada com a posição do oxigênio em relação ao cluster $[ZnO_4]$ aumentando a interação entre os clusters $[ZnO_3]$ e as espécies V_o^x , V_o^\bullet , $V_o^{\bullet\bullet}$ criando clusters complexos, $[ZnO_3 \cdot V_o^x]$, $[ZnO_3 \cdot V_o^\bullet]$ e $[ZnO_3 \cdot V_o^{\bullet\bullet}]$.

Partindo dos possíveis mecanismos que estão envolvidos com a fotoluminescência do óxido de zinco, é possível que a emissão na região do visível tenha diferentes origens em diferentes amostras, pois diferentes métodos de síntese geram diferenças nas morfologias das estruturas das partículas bem como nos tipos e concentrações de defeitos resultando em diferentes espectros luminescentes. De um modo geral, acredita-se que os espectros de emissão de nanoestruturas não são dependentes do tipo de morfologia e sim do tipo de defeito que predomina [58].

Objetivos

2. OBJETIVOS DO TRABALHO

A síntese de materiais nanoestruturados realizada através dos métodos convencionais envolve altas temperaturas e longo tempo de duração, além do alto número de etapas envolvidas no preparo dos materiais. Dessa forma, o referido projeto objetiva: preparar, caracterizar e estudar as nanoestruturas de óxido de zinco da seguinte forma:

- A síntese será realizada por meio de uma rota química moderna, o Método hidrotermal promovido por energia de microondas uma vez que as microondas aumenta em até 2 ou 3 vezes a ordem de magnitude;
- A caracterização das nanoestruturas obtidas será realizada por meio de métodos físicos. As técnicas utilizadas são: Difratomia de Raio-X (DRX), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Field Emission Gun (FEG), IV, UV-vis, Raman e Fotoluminescência;
- Estudar aspectos da química relacionados à obtenção e processamento das nanoestruturas de óxido de zinco;
- Investigar a influência do meio reacional: meio aquoso, etanólico e aquoso/etanólico (1:1) na síntese desses materiais;
- Investigar a influência da base química (NaOH/NH₄OH) na síntese e na morfologia do material e em suas propriedades;
- Investigar a influência do tempo na síntese dos materiais e em suas propriedades estruturais.

André Luiz Menezes de Oliveira

Metodologia Experimental

3. METODOLOGIA

3.1. Materiais

Para a preparação das nanoestruturas de óxido de zinco foi utilizado o método hidrotermal assistido de microondas. Quantidades apropriadas de cada reagente foram misturados e transferido para um “autoclave” dentro do microondas para obtenção do material. Os reagentes utilizados são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1- Materiais utilizados na síntese das nanoestruturas.

Reagente	Fórmula química	Fornecedor	Pureza (%)
Acetato de Zinco dihidratado	$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$	Vetec	P.A
Hidróxido de Sódio	NaOH	Vetec	P.A
Hidróxido de amônio	NH_4OH	Vetec	P.A
Etanol	CH_3CH_2OH	Vetec	P.A

Primeiramente, para a preparação do ZnO foi necessário adaptar um controlador Universal da marca INCON, modelo CNT120 a um microondas doméstico de marca PANASONIC (modelo NN-ST357WRPK, 2.45 GHz e potência máxima de 800W) e este adaptado a um reator Teflon para o processamento hidrotermal. A Figura 3.1 ilustra o esquema de adaptação dos dispositivos e a Figura 3.2 mostra o forno original utilizado na preparação do material.

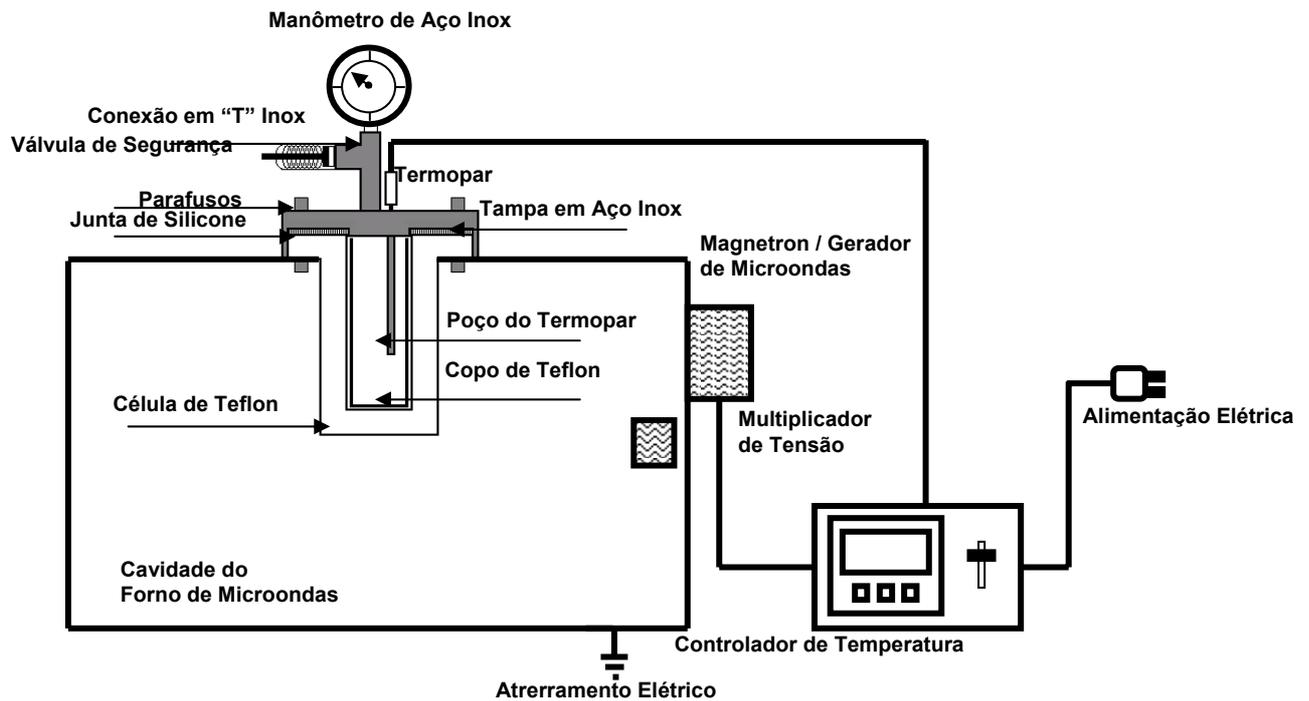


Figura 3.1. Esquema do Forno de Microondas doméstico adaptado para a síntese de materiais nanoestruturados.



Figura 3.2. Microondas hidrotermal adaptado a partir de um microondas doméstico e seu reator.



Figura 3.3. Peças utilizadas no sistema hidrotermal em microondas. (1) reator de teflon, (2) copo de teflon, (3) tampa de aço inox, (4) protetor inferior de aço inox, (5) adaptador para o termopar, (6) vedador de teflon, (7) parafusos de encaixe, (8) e (9) manômetro e (10) válvula de segurança.

3.2. Síntese

Inicialmente as amostras foram preparadas em meio aquoso. 0,0045 mol de acetato de zinco foi adicionado lentamente em 70mL de água destilada ou etanol em temperatura ambiente, sob agitação até completa dissolução. Após 10 minutos de agitação em temperatura ambiente foi adicionado mais 70mL de água ou etanol, obtendo 140mL da solução. Após esta etapa, uma certa quantidade de base (NaOH ou NH_4OH) foi adicionada afim de se obter uma suspensão. No caso do NaOH foi preparada uma solução de 2 mol.L^{-1} que foi adicionada 10 mL à solução de acetato de zinco ajustando o pH para 14, enquanto que no caso da NH_4OH foram adicionados 2mL do reagente P.A. à solução de acetato de zinco ajustando o pH para 14, obtendo assim uma suspensão branca de hidróxido de zinco $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Após a formação desta suspensão, uma alíquota de $\sim 1\text{mL}$ foi retirada da suspensão e caracterizada por PDSC, enquanto o conteúdo foi transferido para um reator de Teflon sendo hermeticamente

fechado e em seguida levado ao forno de Microondas doméstico. Dentro do reator de Teflon há um aumento de pressão que juntamente com ação das microondas, fornecem energia necessária para se obtenha um precipitado.

Cada reação foi realizada a 100 °C por 5, 15, 30, 45 e 60 min, com razão de aquecimento de 20 °C/minuto, sob a pressão de aproximadamente 3 Kgf/cm³. Após o processo, um precipitado branco foi formado e posteriormente levado por várias vezes com água e etanol em temperatura ambiente para neutralização do pH = 7. Finalmente o precipitado branco é coletado e levado a uma estufa convencional a 60 °C até que esteja completamente seco, após aproximadamente 6 h.

O tempo de reação e a temperatura, além do tipo de reagente e de sua concentração determinam o tamanho e o grau de cristalinidade das partículas, portanto, os fatores tempo e tipo de reagente foram objetos de estudo durante as sínteses. Após o processo de síntese, o material foi submetido a caracterizações estruturais, microestruturais, morfológicas e ópticas.

O fluxograma da síntese é apresentado na Figura 3.4.

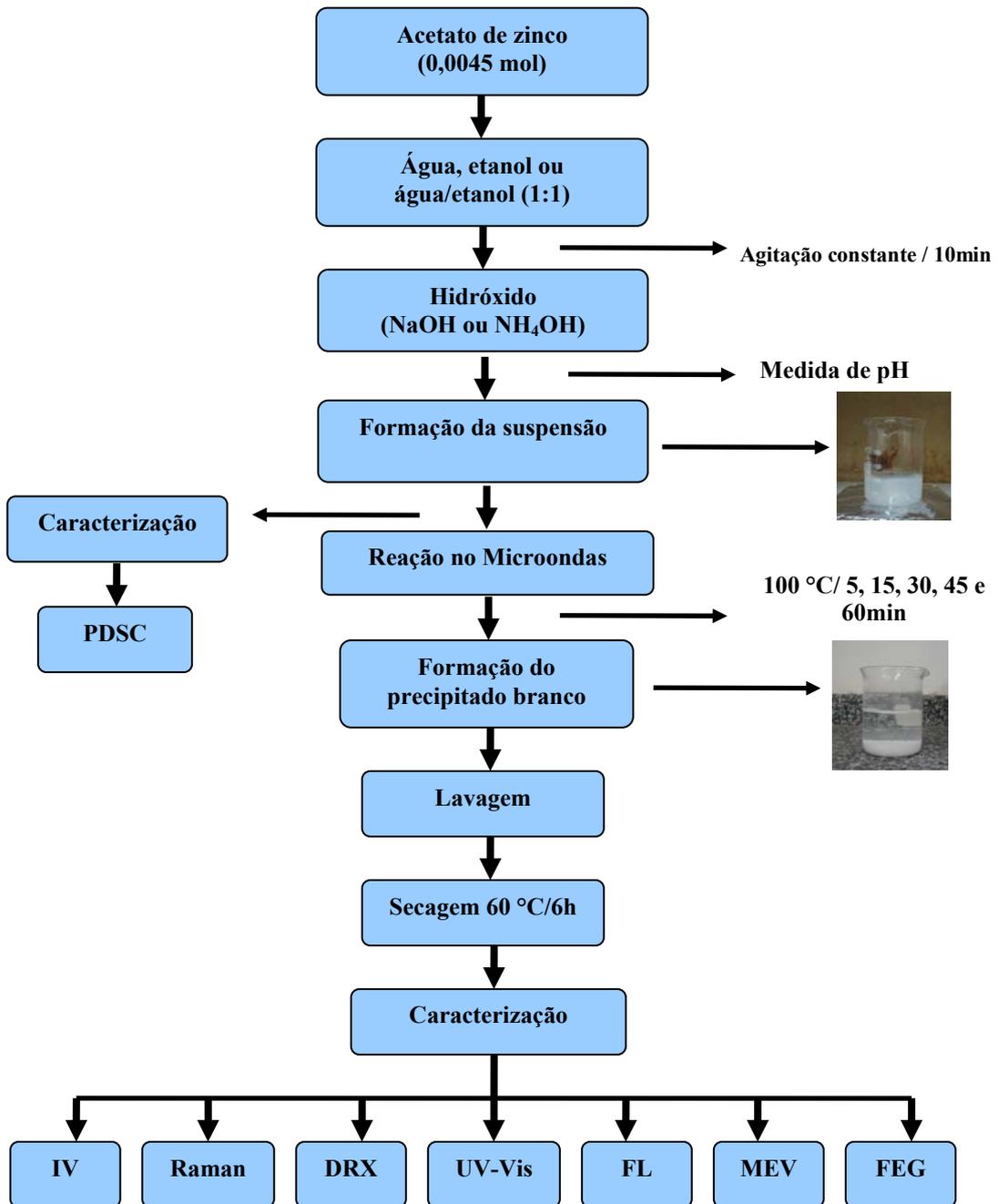


Figura 3.4. Fluxograma da síntese hidrotérmica assistida por microondas.

3.3. Técnicas de Caracterização

3.3.1. Caracterizações da suspensão

3.3.1.1. Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada (PDSC)

As análises de PDSC foram realizadas em cadinhos de alumina usando um DSC 2920 Modulado DSC (TA Instruments) com uma célula para PDSC sob aquecimento até 600 °C de modo dinâmico em atmosfera de oxigênio numa vazão de razão de 110 mL.min⁻¹ numa pressão de 350 kPa e velocidade de aquecimento de 10 °C.min⁻¹.

Embora a análise de PDSC seja uma técnica pouco comum na caracterização de materiais, ela foi aplicada a fim de simular o processo de cristalização do ZnO sob pressão bem como identificar os prováveis eventos que ocorre durante a cristalização para se definir a temperatura a ser utilizada para a obtenção do ZnO. Esta técnica ainda não tem sido aplicada para avaliar a síntese de materiais.

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.2. Caracterização das nanopartículas

3.3.2.1. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro de marca BOMEM, modelo MB-102. As amostras foram prensadas em pastilhas de KBr, e os espectros foram registrados na região entre 2000 e 400 cm⁻¹.

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho foi utilizada para identificar as unidades estruturais dos compostos, com base nas frequências vibracionais das moléculas e para verificar as possíveis espécies químicas presentes. Ela foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.2.2. Espectroscopia Raman

As análises feitas por espectroscopia Raman foram realizadas em um espectrômetro FT-Raman Bruker RFS/100/S com laser de Nd:YAG de potência 60 mW fornecendo uma luz de excitação com comprimento de onda de 1064 nm com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} na faixa de $0\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$.

A técnica de espectroscopia Raman foi empregada para determinar energias vibracionais de ligação metal-ligante. Os níveis de energia das moléculas, na espectroscopia Raman, são investigados pelo exame das frequências presentes na radiação espalhada pelas moléculas. Um feixe de radiação incidente, monocromática, passa pela amostra e observa-se a radiação difundida perpendicularmente à direção do feixe. Cerca de 1 em cada 107 fótons do feixe incidente colide com as moléculas, cede parte de sua energia e é reemitido com energia mais baixa. Esses fótons espalhados constituem a radiação Stokes (frequência mais baixa que a original).

As medidas de Espectroscopia Raman foram realizadas no CMDMC/Liec/UFSCar.

3.3.2.3. Difração de raios-X (DRX)

As caracterizações por Difractogramas de raios-X foram realizadas em um fases cristalinas em um equipamento Siemens D-5000, utilizando a radiação $K\alpha\text{Cu} = 1,5406 \text{ \AA}$, passo de varredura de $0,03 \text{ }^\circ/\text{s}$ numa região de 2θ de 15 a 75° . Esta técnica foi utilizada para a identificação de fases cristalinas do material e é muito utilizada principalmente para a análise da organização estrutural a longo alcance. Os difratogramas obtidos pelos ensaios de difração de raios-x foram comparados com os padrões do arquivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) de número 89-1397 para o ZnO.

A técnica de Difração de raios-X (DRX) foi realizada no Laboratório de Solidificação Rápida (LSC) no Centro de Tecnologia da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.2.3.1. Tamanho de cristalito (TC) e largura a meia altura (FWHM)

Os cálculos para a determinação do tamanho de cristalito foram realizados a partir do pico de difração do plano (101) para o ZnO, utilizando-se o quartzo como padrão externo e a equação de Scherrer (Equação 1):

$$TC = \frac{0,9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (1)$$

Onde:

TC: Tamanho de Cristalino

λ : comprimento de onda

θ : ângulo de difração

β : largura a meia altura (FWHM) do pico de difração, onde o β é:

$$\beta = \sqrt{(A_{obs}^2 - a^2)} \quad (2)$$

Em que:

A_{obs} : é a largura a meia altura (FWHM) relacionada à amostra e a é FWHM do padrão de quartzo.

A largura a meia altura (FWHM) dos picos foi determinada usando o programa computacional PeakFit. A equação de Scherrer é deduzida considerando as interferências construtivas e destrutivas quando a diferença entre os ângulos difratados ($\Delta 2\theta$) é muito pequena no cristalito, em relação ao próprio ângulo 2θ . Quanto menor o cristalito maior o número de ligações insatisfeitas (defeitos) que deformam a célula unitária e alargam o pico.

Da mesma forma, através da largura dos picos de difração a equação de Scherrer possibilita determinar características de uma fase cristalina. O alargamento (tamanho médio de cristalito inferior a 2000 Å) destes picos pode ter origem em fatores instrumentais ou na própria característica do material, devido à presença de micro tensões ou de cristalitos de pequeno tamanho, os quais contêm uma grande quantidade de defeitos superficiais. Sendo o tamanho médio de cristalito superior a 2000 Å, é necessária a correção de β por perder a precisão das medidas. Algumas limitações da

técnica podem estar relacionadas ao próprio equipamento, por exemplo, filtro, a radiação não é totalmente monocromática.

3.3.2.3.2. Cristalinidade Relativa (CR)

A cristalinidade relativa (CR) foi calculada a partir da relação entre as intensidades dos picos de difração de raios X, usando o programa computacional PeakFit. A fase cristalina foi obtida considerando 100 %, o pico de maior intensidade ($I_{\text{máx}}$) e a fase amorfa, com cristalinidade 0 %, o pico de menor intensidade ($I_{\text{mín}}$) das amostras estudadas. Estas medidas foram realizadas de forma qualitativa através da Equação 3:

$$CR (\%) = \left[\left(\frac{I - I_0}{I_{100} - I_0} \right) \right] \times 100 \quad (3)$$

O comportamento do tamanho do cristalino foi avaliado segundo o tempo de síntese bem como o meio reacional (aquoso, etanólico e aquoso/etanólico).

3.3.2.3.3. Parâmetros de rede (P.R) e Volume da célula unitária ($V_{\text{c.u.}}$)

A equação de Bragg (4) relaciona três variáveis e mostra que, para uma dada família de planos (h k l), a reflexão de radiação monocromática ocorre apenas em um ângulo (θ) que pode ser determinado pelo comprimento de onda dos raios X (λ) e pela distância entre planos adjacentes (d).

$$n\lambda = 2d \text{ sen}\theta \quad (4)$$

Onde:

n é a ordem de reflexão ($n = 1, 2, 3, \dots$);

λ é o comprimento de onda da radiação eletromagnética;

d é a distância entre os planos (h k l);

θ é o ângulo de Bragg (ângulo formado pela direção do feixe de raios X com os planos cristalinos, cujo espaçamento é d).

Utilizando os valores d da fichas cristalográficas JCPDS 89-1397 para o ZnO e da equação de Bragg (4) foi possível calcular o 2θ teórico e comparar com o experimental na identificação dos picos no difratograma os quais apresentaram os mesmos planos (h k l) dos picos correspondentes das fichas JCPDS. Com os dados experimentais de 2θ e respectivos índices (h k l) dos planos, juntamente com os valores de d e dos parâmetros de rede da ficha JCPDS e da equação de Geometria de Rede (5) foi dado entrada para o programa Rede 93, desenvolvido na Unesp - Araraquara, baseado no método dos mínimos quadrados, para se obter os valores experimentais dos parâmetros de rede (a e b e do volume da célula unitária hexagonal – equação 5 - , determinados a partir das reflexões dos planos).

$$V_{cu} = \frac{\sqrt{3} a^2 c}{2} \quad (5)$$

3.3.2.4. Espectroscopia óptica nas regiões ultravioleta e visível (UV-Vis)

A análise por espectroscopia óptica nas regiões das radiações ultravioleta e visível (UV-Vis) é bastante importante para estudos de bandas eletrônicas. Será possível a observação de efeitos quânticos relacionados às alterações na energia do “gap”, com a redução no tamanho das partículas, por meio de espectros de absorção.

Utilizou-se o equipamento utilizado será um espectrômetro UV-VIS- NIR (Cary) modelo 5G, que possui como 400W para medidas de reflectância (no intervalo de 190 a 900 nm) e a partir dos espectros de transmitância foi possível calcular “gap” de energia, usando o Método de Tauc [84].

É bastante comum que o modelo de Wood e Tauc [84]. seja utilizado para interpretar o espectro UV/Visível de filmes e pós cerâmicos.

Esse modelo divide o espectro em três regiões em relação ao “gap”:

- Região A: Região dos altos valores de E (energia do fóton).
- Região B: Região dos valores médios de E.

- Região C: Região dos baixos valores de E.

Normalmente apenas é levantado o valor de E_g , “Gap” Ótico expresso em eV, a partir de dados da Região A. Os termos presentes na equação (5) que descreve a região A, já foram explicitados, à exceção do termo E_g .

$$E\alpha = (E - E_g)^{1/n} \quad (5)$$

Onde: α = absorvância

E_g = “Gap” Ótico do Filme (eV)

$n = 2$

Para a determinação de E_g se deve partir da equação anterior. Ela nos leva à equação 6:

$$(E\alpha)^n = E - E_g \quad (6)$$

Assim, ao se traçar o gráfico de $(E\alpha)^n$ contra E, será possível calcular o valor de E_g como o valor de E correspondente ao valor de $(E\alpha)^n$ igual a zero. Dessa forma será traçado o gráfico de $(E\alpha)^n$, que será representado por $IT(n)$, contra E, energia do fóton. A unidade do índice $IT(n)$ é de $(eV)^n(\text{u.a.})^{-n}$.

O programa Origin 7.0 permite, ao ser feito o gráfico acima descrito se calcular a equação de correlação entre $IT(n)$ e E, assim como o coeficiente de regressão linear (r).

Calcular a raiz da equação linear recém-obtida. E_g será o valor dessa raiz, expresso em eV.

O gráfico será apresentado com as informações da equação de correlação entre $IT(n)$ e E, do valor do “gap” ótico E_g expresso em eV e com o valor de r^2 , o quadrado do coeficiente de correlação r . Em muitos casos, a determinação do “gap” ótico é suficiente. Há, no entanto, ocasiões em que também se torna necessário definir as equações das regiões B e C.

Essas informações podem ser obtidas analisando os trechos lineares dos gráficos do logaritmo neperiano da absorvância, contra E, a energia do fóton.

Esta técnica foi realizada no Laboratório de Combustíveis e Materiais (Lacom) da Universidade Federal da Paraíba.

3.3.2.5. Fotoluminescência (FL)

Todos os espectros de fotoluminescência foram obtidos em um equipamento com um monocromador duplo U1000 Jobim - Yvon acoplado a um fotomultiplicador de GaAs e um sistema convencional de contagem de fótons, pertencente ao Departamento de Física da UFSCar. Foi utilizado comprimento de onda de excitação de 488 nm de um laser de íon argônio, com potência máxima de saída de ~ 150 mW. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

3.3.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As caracterizações por MEV foram realizadas para o estudo da morfologia das partículas. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura, marca LEO, modelo 1430, pertencente ao Laboratório de Solidificação Rápida (LSR) da Universidade Federal da Paraíba. Foi feita uma suspensão bastante diluída da amostra em álcool isopropílico, em seguida, adicionou-se uma gota da suspensão no substrato de vidro, que após secagem foi recoberto com filme de carbono.

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite obter informações acerca da morfologia e tamanho dos grãos das amostras analisadas. Esta é uma técnica que fornece informações da textura, topografia e de superfície de pós ou de filmes.

3.3.2.7. Field Emission Gun (FEG) - Microscópio eletrônico (MEV) com fonte de emissão eletrostática.

Caracterizações por FEG também foram realizadas para o estudo mais minucioso da morfologia das partículas. As medidas foram realizadas utilizando um microscópio FEG-VP Zeiss Supra 35, no CMDMC/Liec/UFSCar, em que foram obtidas imagens que nos proporciona informações a respeito da morfologia e tamanho dos grãos das amostras. A resolução deste microscópio pode alcançar a ordem de 1 a 2 nm.

Resultados e Discussão

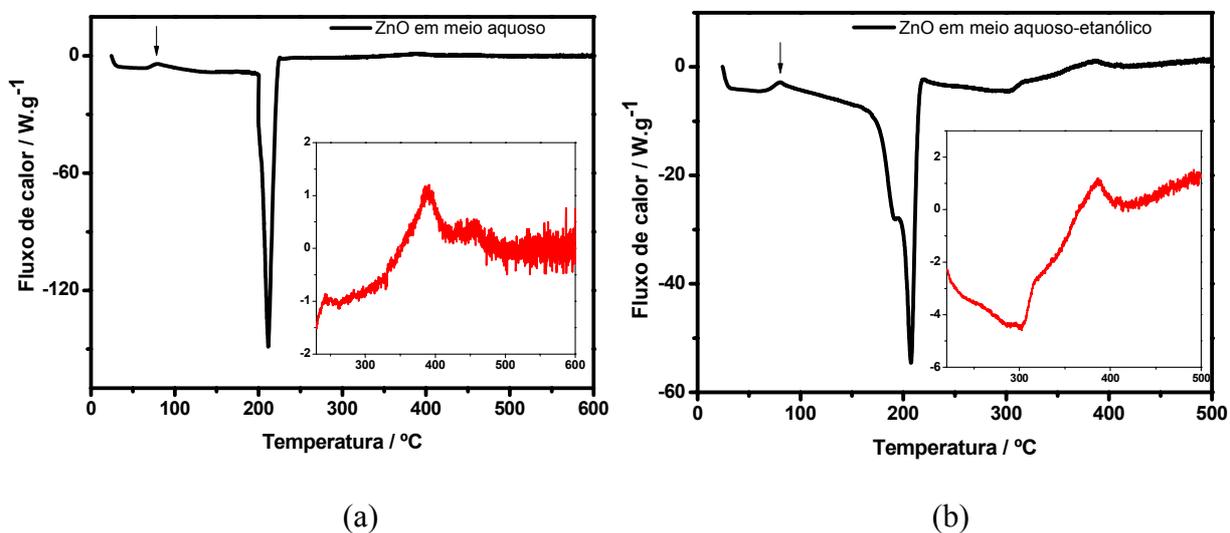
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Avaliação do Processo de Cristalização do ZnO

4.1.1. Avaliação da cristalização por PDSC

Com o intuito de estudar o processo de cristalização de ZnO em condições hidrotermais, determinando, assim, a temperatura de cristalização deste óxido, foi realizada a análise de PDSC dos diferentes sistemas reacionais utilizados na síntese hidrotermal, além da análise dos reagentes isolados. Quando analisados os sistemas e os reagentes isolados por PDSC foi possível determinar e atribuir os possíveis eventos do processo de cristalização do ZnO.

As análises dos sistemas I, II e III são mostradas na Figura 4.1. Inicialmente, elas foram feitas para que as atribuições dos eventos se tornassem mais fáceis.



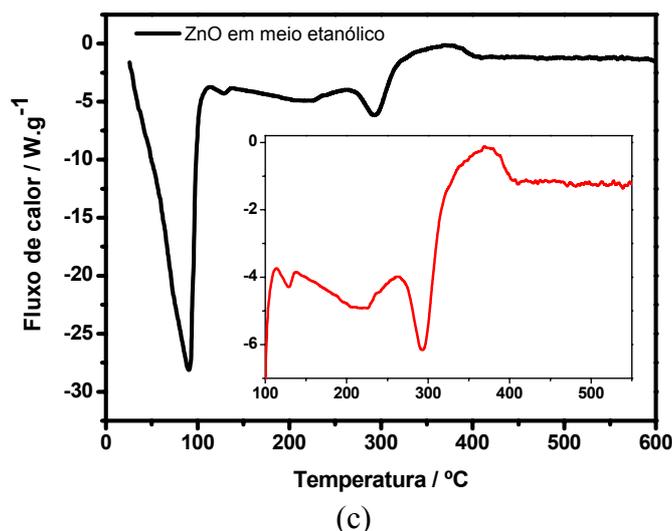


Figura 4.1. Curvas de PDSC do ZnO sintetizado em (a) água (b) em etanol/água e (c) em etanol.

As análises de PDSC das amostras de álcool puro e água mostraram picos endotérmicos, enquanto um pico exotérmico foi observado apenas nas amostras contendo álcool, acima de 250 °C (Figura 4.2). Para o etanol, o primeiro pico largo está relacionado à volatilização do álcool, enquanto que o segundo bem mais definido, atribuído a ebulição do álcool. Em 1 atm, o ponto de ebulição do álcool é observado em 78,5 °C. Como as análises foram feitas em uma panela fechada, a volatilização levou a um aumento na pressão interna provocando um aumento no ponto de ebulição.

Cálculos mostraram que o ponto de ebulição teórico nestas condições seria de 112 °C, muito perto do resultado experimental que foi de 119,8 °C. A presença de NaOH ou acetato de zinco não mudou este comportamento e as mesmas transições foram observadas (Figura 4.3). A transição exotérmica acima de 250 °C foi provavelmente devido à reação de combustão.

Para as análises da água, foram observados picos endotérmicos sobrepostos, indicando que a diferença entre a temperatura de volatilização e o ponto de ebulição da água é menor. Na amostra contendo também NaOH, picos endotérmicos entre 150 e 300 °C também foram observadas, além de uma mudança de linha base acima de 400 °C.

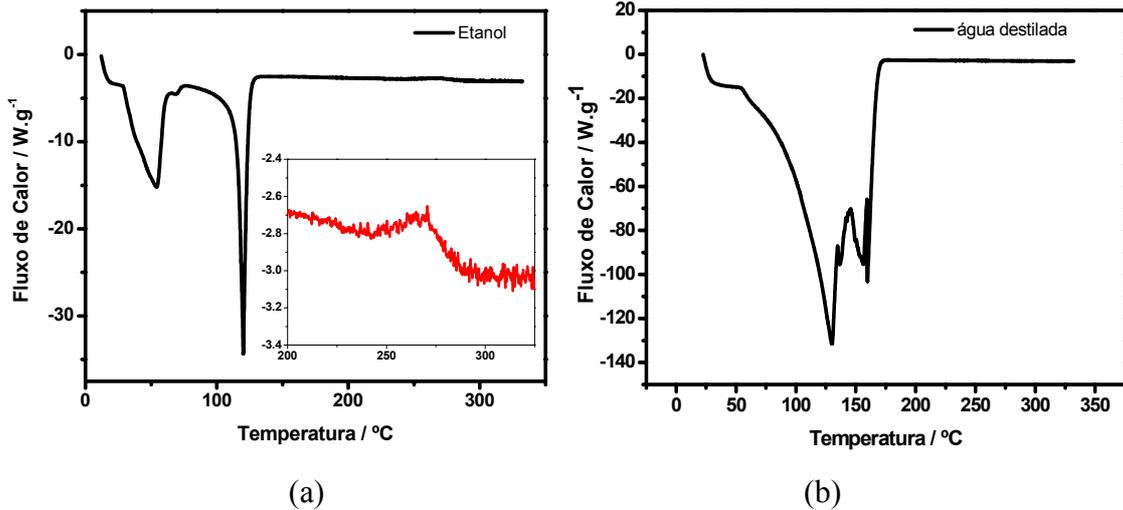


Figura 4.2. Curvas PDSC de etanol (a) e água destilada (b).

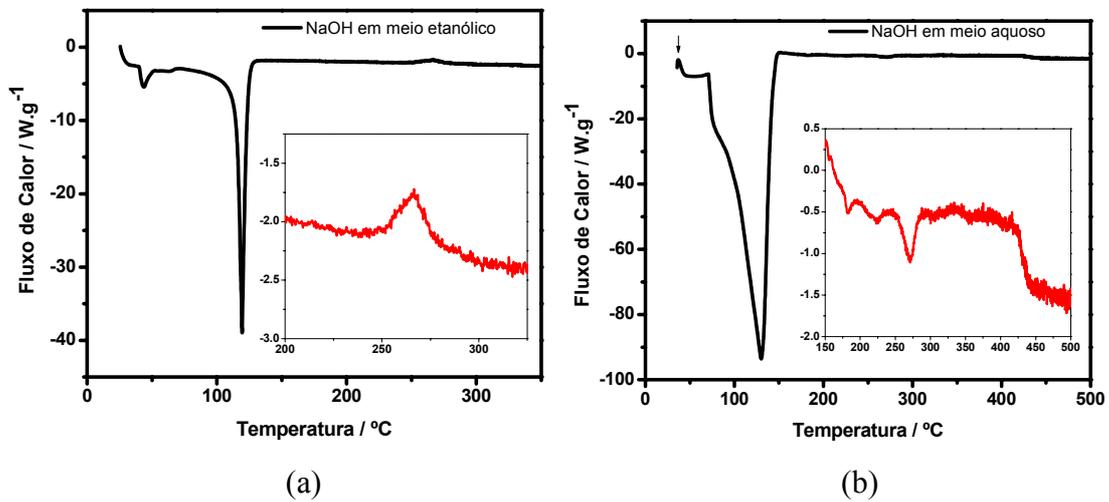


Figura 4.3. Curvas PDSC de NaOH em meio etanólico (a) e aquoso (b).

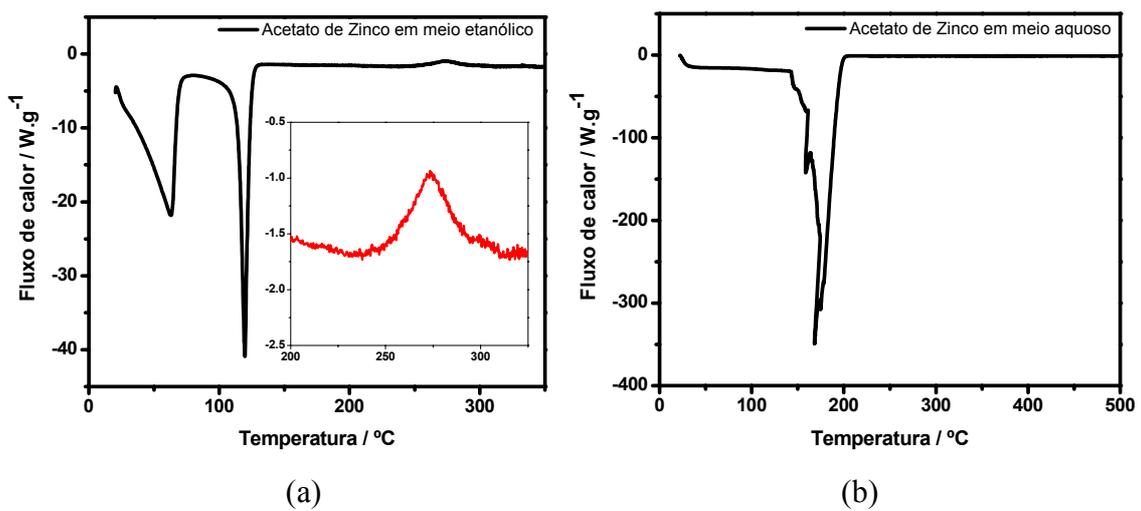


Figura 4.4. Curvas PDSC do acetato de zinco em meio etanólico (a) e aquoso (b).

Um resumo das transições observadas em todos os sistemas estudados é apresentado na Tabela 4.1.

Para as curvas mostradas na Figura 4.1, pode-se verificar que a amostra I apresentou um pico exotérmico em 79 °C (2.57 J) e a amostra II em 81 °C (2.18 J). Este pico também é observado na curva PDSC de NaOH:H₂O (Figura 4.3b), a uma temperatura de 37 °C (1.18 J), sendo provavelmente atribuído à recristalização de NaOH na presença de água.

Todas as amostras têm intensas transições endotérmicas, como apresentado na Tabela 4.1. Como observado nas curvas PDSC dos sistemas menos complexos, estas transições foram atribuídas ao processo de volatilização e ebulição dos solventes. Enquanto o sistema com água apresentou uma maior temperatura de volatilização/ebulição (211 °C) comparando aos sistemas menos complexos (120-170 °C), o efeito oposto foi observado para o sistema etanólico (90 °C para a amostra III, comparado à temperatura de 119 °C para os sistemas menos complexos). Este comportamento pode ser relacionado às interações na solução. Nas amostras A, B e C, uma maior quantidade de cátions e ânions estava presente em solução, levando a uma maior interação. Como a água tem uma maior polaridade que o etanol, estas interações foram mais fortes.

Tabela 4.1. Resultados das análises de PDSC.

Amostras	Picos (°C)	Energia (J)	Atribuições	Fig.
Amostra I	79 (exo)	2.57	Recristalização do NaOH	4.1.a
	211 (endo)	96.8	Volatilização e ebulição de H ₂ O	4.1.a
	~300 (endo)	-	Decomposição do Intermediário	4.1.a
	385 (exo)	2.17	Cristalização do ZnO	4.1.a
Amostra II	81 (exo)	2.18	Recristalização do NaOH	4.1.b
	192, 207 (endo)	59.37	Volatilização e ebulição de H ₂ O/C ₂ H ₆ O	4.1.b
	300 (endo)	2.21	Decomposição do Intermediário	4.1.b
	378 (exo)	3.64	Cristalização do ZnO	4.1.b
Amostra III	90 (endo)	59.69	Volatilização e ebulição de C ₂ H ₆ O	4.1.c
	129, 226, 296 (endo)	0.45, 1.22, 5.67	Decomposição do Intermediário	4.1.c
	356 (exo)	4.85	Cristalização do ZnO	4.1.c
C₂H₆O	54, 71 (endo)	14.88	Vaporização de C ₂ H ₆ O	4.2.a
	120 (endo)	14.22	Ebulição de C ₂ H ₆ O	4.2.a
	271 (exo)	0.28	Reação de Combustão	4.2.a
H₂O	130, 160 (endo)	357.51	Volatilização e ebulição H ₂ O	4.2.b
NaOH:C₂H₆O	44 (endo)	1.06	Volatilização de C ₂ H ₆ O	4.3.a
	119 (endo)	15.71	Ebulição de C ₂ H ₆ O	4.3.a
	267 (exo)	0.37	Reação de Combustão	4.3.a
NaOH:H₂O	37 (exo)	1.18	Recristalização de NaOH	4.3.b
	80, 130 (endo)	186.15	Volatilização e ebulição de H ₂ O	4.3.b
	273 (endo)	1.99	-	4.3.b
C₄H₆O₄Zn:C₂H₆O	63 (endo)	26.47	Volatilização de C ₂ H ₆ O	4.4.a
	119.8 (endo)	16.49	Ebulição de C ₂ H ₆ O	4.4.a
	273.4 (exo)	12.36	Reação de Combustão	4.4.a
C₄H₆O₄Zn:H₂O	147, 159, 168 (endo)	369.81	Volatilização e ebulição de H ₂ O	4.4.b

Quando o solvente foi completamente evaporado, cátions e ânions ficaram mais próximos, favorecendo a formação de compostos intermediários. Essa formação de compostos intermediários é reportada na literatura. Arii et al estudaram a decomposição de acetato de zinco e observaram que dois compostos diferentes foram formados quando o sistema foi aquecido com uma razão rápida. Os autores relataram a formação de acetato de zinco anidro oligomerizado na sublimação, para formar o acetato de zinco básico $ZnO_4(CH_3CO_2)_6$, com um pico endotérmico na curva DTA em 248 °C atribuído à decomposição do acetato de zinco e formação do composto intermediário [85]. Duan et al [86] reportaram que a completa decomposição de acetato de zinco ocorreu em torno de 300 °C levando à formação de ZnO. Usando DSC, Lin et al observaram que o acetato de zinco é fundido em 243 °C, de acordo com Pedersen [87] que encontrou uma temperatura de 244 °C [87]. JIAO et al reportaram que o composto intermediário, $Zn(Thr)(AcO)_2 \cdot 2H_2O$, é decomposto em ZnO entre 224 e 773 ° [88].

No presente trabalho, os picos endotérmicos foram observados depois da evaporação do solvente, seguido de um pico exotérmico. O perfil do pico endotérmico foi diferente de acordo com o solvente. Enquanto uma baixa definição do pico foi observada no sistema aquoso (amostra I), dois ou três picos bem definidos foram observados quando o etanol estava presente em solução. Em todas as amostras, a temperatura do pico com mais alta intensidade foi em torno de 300 °C (Tabela 4.1). Por outro lado, as análises dos sistemas menos complexos mostraram que o pico endotérmico depois da evaporação do solvente não foi apresentado nas soluções de acetato de zinco (Figura 4.4). Este resultado indicou que o NaOH teve um importante papel na formação do intermediário. Além disso, dados da literatura indicam que na síntese hidrotermal ocorre a formação de $Zn(OH)_2$ como composto intermediário antes da cristalização de ZnO [89,90]. Baseado nisto, acredita-se que o composto intermediário é $Zn(OH)_2$, formado quando íons OH^- estão presentes em solução.

Depois da formação do composto intermediário, um pico endotérmico foi observado sendo atribuído à cristalização de ZnO. Este pico foi observado em 385 °C (2,17 J) para a amostra I, em 378 °C (3,64 J) para a amostra II e em 356 °C (4,85 J) para a amostra III, que apresentou a mais baixa temperatura de cristalização e a maior energia liberada. Isto pode ser atribuído a mais baixa polaridade do etanol, que pode favorecer a rápida evaporação e conseqüentemente a formação de pequenos núcleos que levam a uma cristalização em temperatura mais baixa.

Um ponto importante é que a síntese, no presente trabalho, ocorreu a uma temperatura de 100 °C. Sendo assim, na síntese realizada em etanol, uma maior parte solvente já se encontrava na fase vapor durante o processo de cristalização, aumentando a pressão de vapor do sistema, e favorecendo o processo de cristalização.

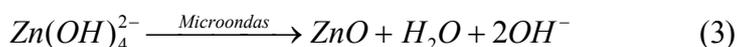
4.1.2. Efeito das microondas e um possível mecanismo de cristalização do óxido de zinco

De acordo com dados da literatura, as microondas favorecem uma homogeneidade de sítios de nucleação durante o processo, e rápida supersaturação pela dissolução rápida de hidróxidos precipitados, conduzindo assim a uma menor temperatura e tempo de cristalização [59] do óxido de zinco. Dessa forma as microondas agem hidrolizando o $Zn(OH)_4^{2-}$ formado devido a ação das bases, sendo este complexo de Zn presumivelmente útil para a nucleação e posterior crescimento dos nanocristais de ZnO. Além disso, o rápido aquecimento promovido pelas microondas no processamento hidrotermal pode levar partículas sólidas a se movimentarem em alta velocidade, promovendo colisões interpartículas e assim promover fusão efetiva no ponto de colisão, promovendo uma sinterização entre as partículas. Posteriormente, outras colisões de partículas adjacentes, fazem-nas sinterizarem às outras primárias dando forma às nanoestruturas de ZnO [58].

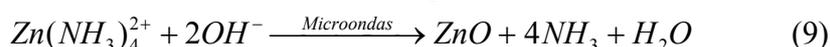
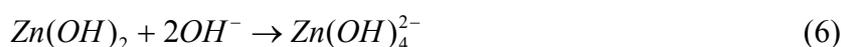
Com base na literatura, são descritos os processos de formação dos sítios de nucleação e crescimento das nanoestruturas (Figuras 4.5. e 4.6).

No caso da síntese usando o NaOH como agente alcalinizante, o acetato de zinco ($C_4H_6O_4Zn.2H_2O$), inicialmente dissolvido no solvente, se ioniza formando $2CH_3COO^- + Zn^{2+}$. Ao adicionar NaOH à solução de acetato de zinco, o Zn^{2+} reage com os grupos OH^- provenientes da base, formando o precipitado de $Zn(OH)_2$. Quanto mais a reação prossegue, o pH aumenta devido ao excesso de OH^- em solução, o que faz com que o precipitado $Zn(OH)_2$, que é instável em pH alto, se dissolva e reaja com OH^- formando o íon $Zn(OH)_4^{2-}$ estável em $pH > 12$ [90]. As microondas irradiadas podem ser absorvidas pelas ligações polares das moléculas de água, enfraquecendo as interações entre as esferas de hidratação e os íons Zn^{2+} e conseqüentemente, facilitando a reação de

hidrólise [91] do íon $Zn(OH)_4^{2-}$, formando assim os primeiros núcleos de ZnO, levando ao crescimento do cristal. O processo é descrito segundo as equações 1,2 e 3 [90,92,93]:



Para a síntese que ocorre em meio alcalinizado por NH_4OH , o mesmo precursor de zinco é formado, $Zn(OH)_4^{2-}$. Além disso, em pH alto uma outra espécie também é formada na solução, o $Zn(NH_3)_4^{2+}$ [94,95]. Assim, estes dois tipos de precursores presentes na solução podem dar origem aos primeiros núcleos de ZnO. No caso do $Zn(OH)_4^{2-}$ ocorre uma hidrólise, enquanto o $Zn(NH_3)_4^{2+}$ reage com o excesso de OH^- , formando o núcleo de ZnO, como mostrado nas seguintes equações:



Entretanto, de acordo com as condições de síntese, tais como o uso de diferentes solventes, bases, e diferentes concentrações que alteram o pH da solução, além do tempo de síntese influenciam na forma e tamanho das partículas de ZnO (Figura 4.6). Assim sendo, um possível controle da morfologia das mesmas pode ser facilmente alcançado variando-se os parâmetros acima citados [90-95].

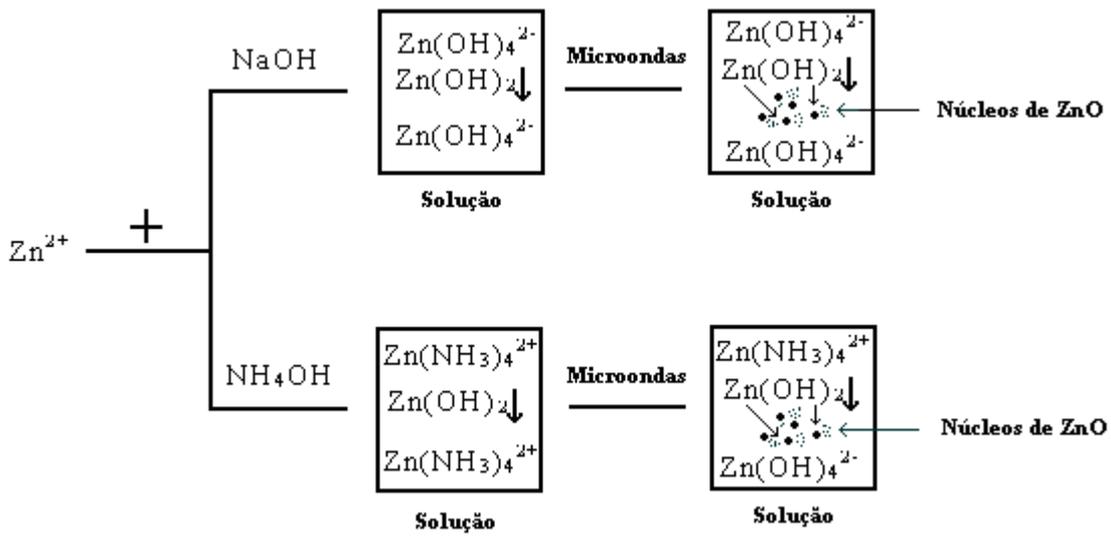


Figura 4.5. Visão esquemática da síntese de ZnO em microondas.

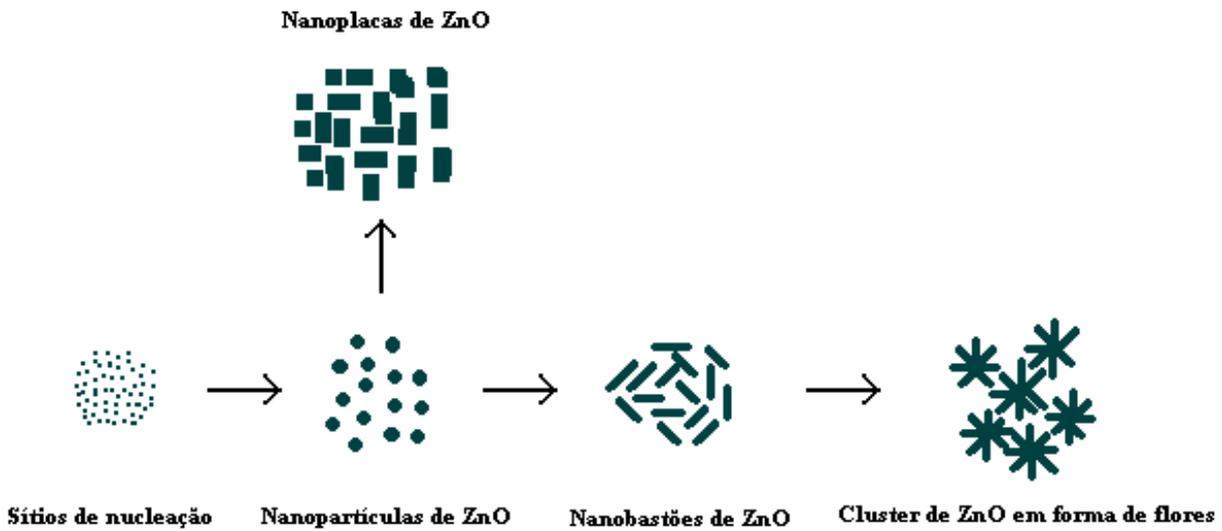


Figura 4.6. Visão esquemática do crescimento das nanoestruturas de ZnO.

4.2. Avaliação Morfológica das Nanopartículas

As Figuras 4.97 à 4.12 ilustram as morfologias obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para o óxido de zinco sintetizado a temperatura de 100 °C por 15 e 60 min, utilizando diferentes solventes e alcalinizado com NaOH e NH₄OH. Esta análise foi realizada apenas para se ter uma idéia da morfologia das partículas, e assim ser feita a análise de FEG (MEV de alta resolução).

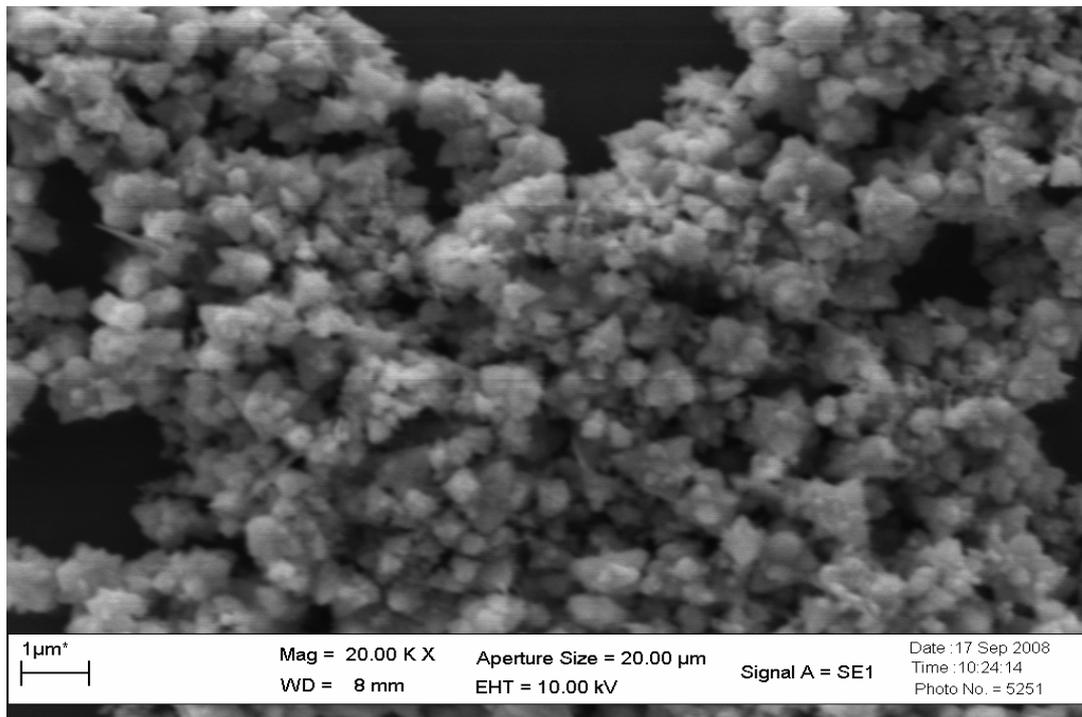


Figura 4.7. Imagem MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso em 15 min e alcalinizado por NaOH.

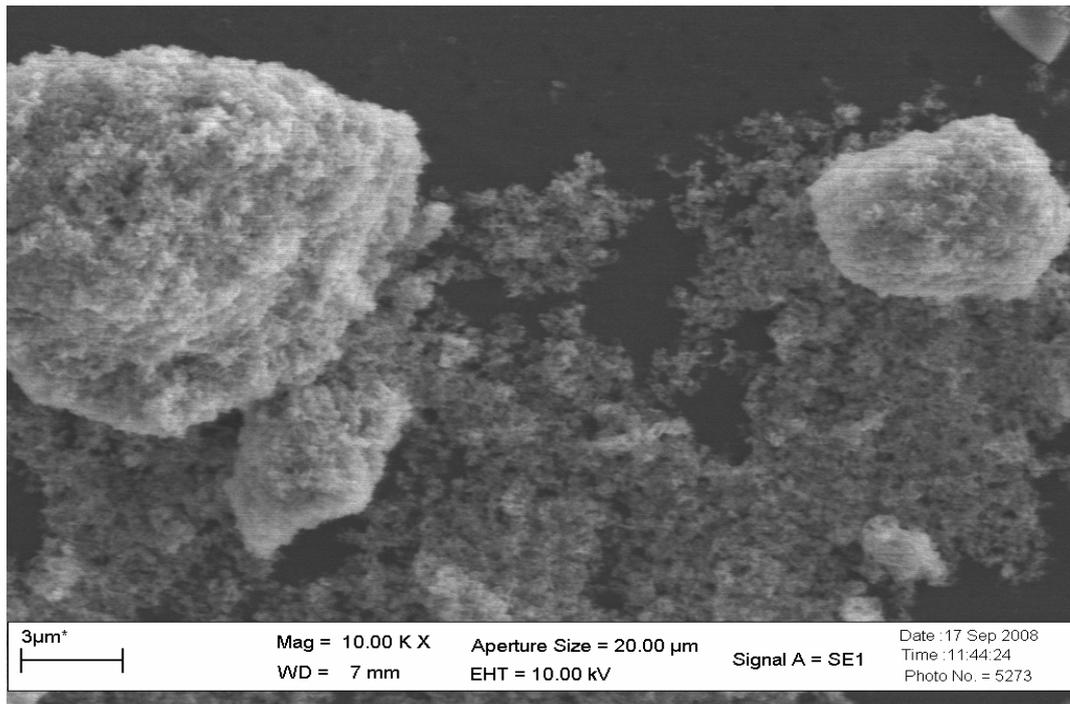


Figura 4.8. Imagem MEV do ZnO sintetizado em meio etanólico em 15 min e alcalinizado por NaOH.

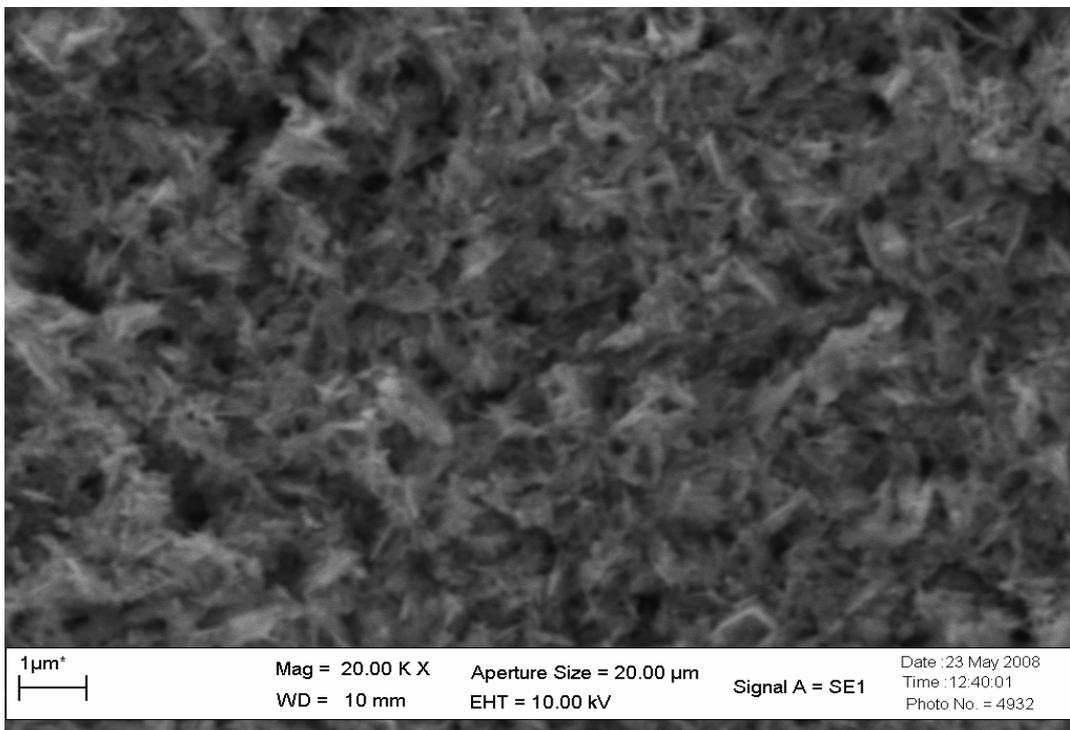


Figura 4.9. Imagem MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico em 15 min e alcalinizado por NaOH.

As análises de MEV das amostras revelam que a mudança do meio reacional, do tempo de síntese e da base utilizada na síntese conduz a grandes mudanças na morfologia e tamanho das partículas.

De acordo com as imagens, o aumento do tempo de síntese conduz à formação de partículas maiores, com morfologias melhor definidas. Para as amostras preparadas em 15 min, morfologias não muito bem definidas foram obtidas em meio etanólico, enquanto que morfologias do tipo flor já começaram a aparecer em meio aquoso e do tipo placas em meio aquoso/etanólico. Para 60 min de síntese, as partículas formam clusters na forma de flores quando a água ou etanol estão presentes no meio. Porém, estas estruturas se tornam mais óbvias quando a síntese ocorre no meio aquoso, pois para o outro meio há uma coexistência de clusters na forma de flores e de bastões o que não é observado na amostra obtida em meio aquoso. Diferentemente destas amostras, estruturas na forma de bastões são obtidas somente quando o meio reacional é aquoso/etanólico e o comprimento médio das estruturas varia normalmente de 300 a 800 nm.

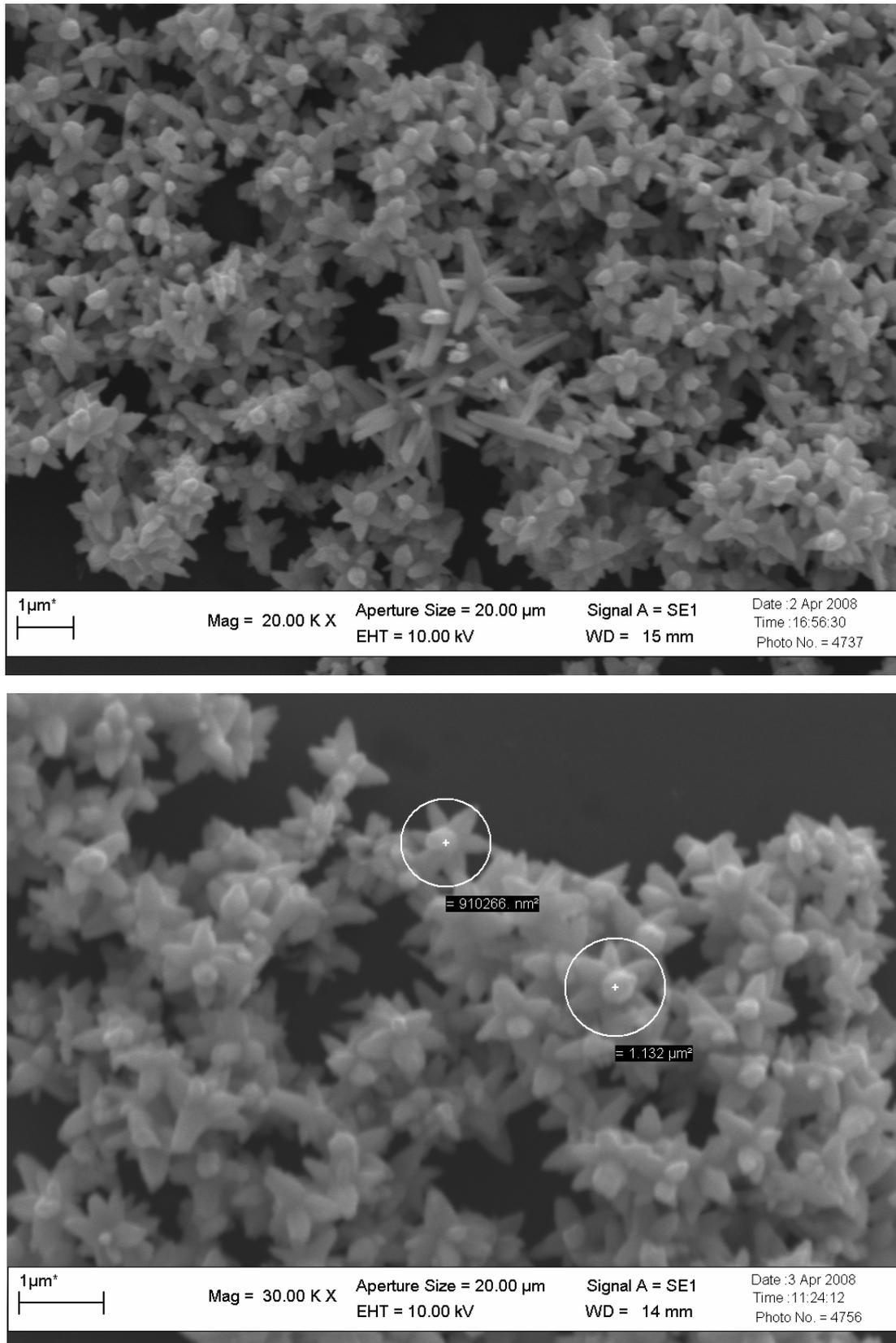


Figura 4.10. Imagens MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso em 60 min e alcalinizado por NH_4OH .

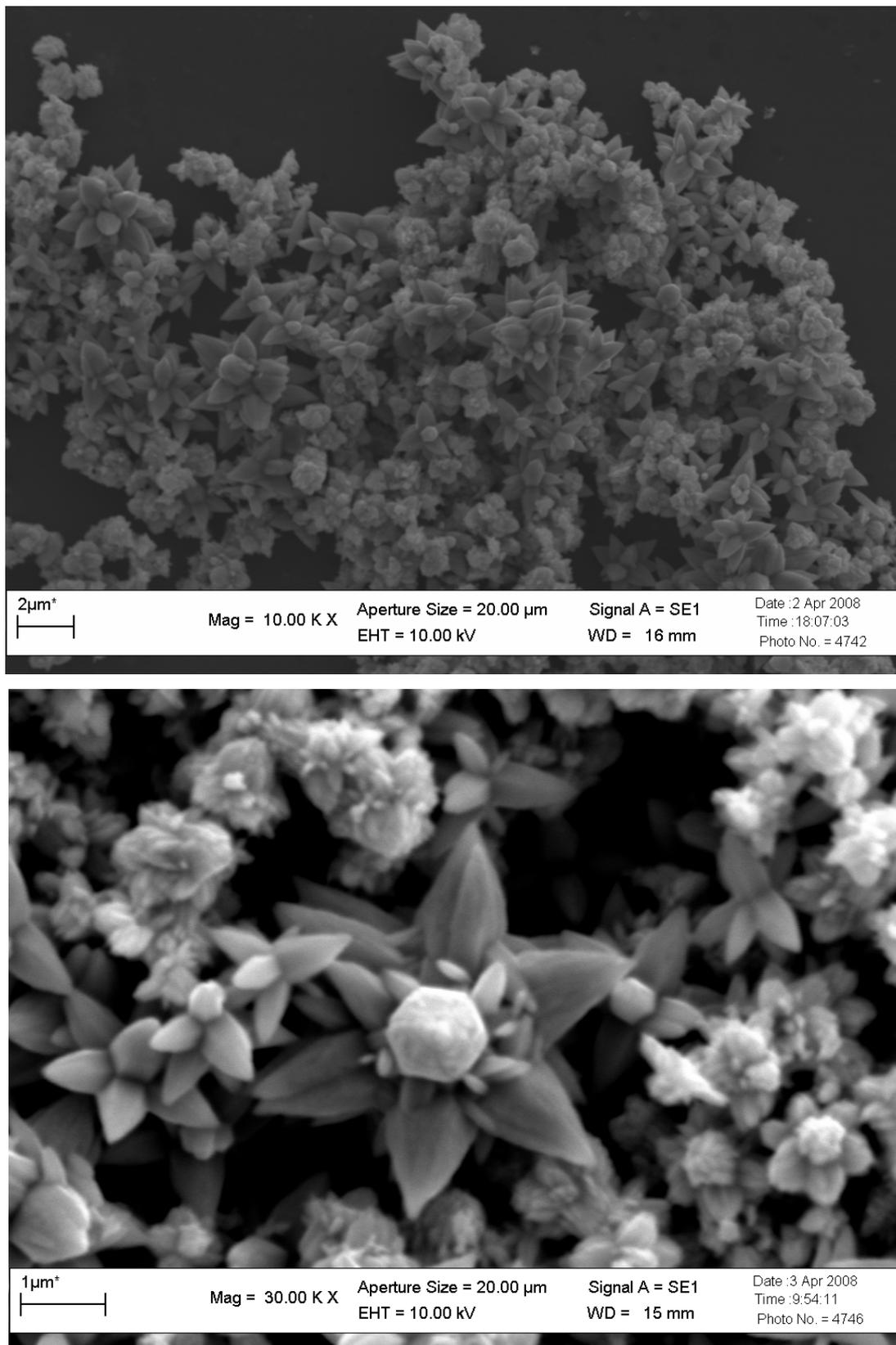


Figura 4.11. Imagens MEV do ZnO sintetizado em meio etanólico em 60 min e alcalinizado por NH_4OH .

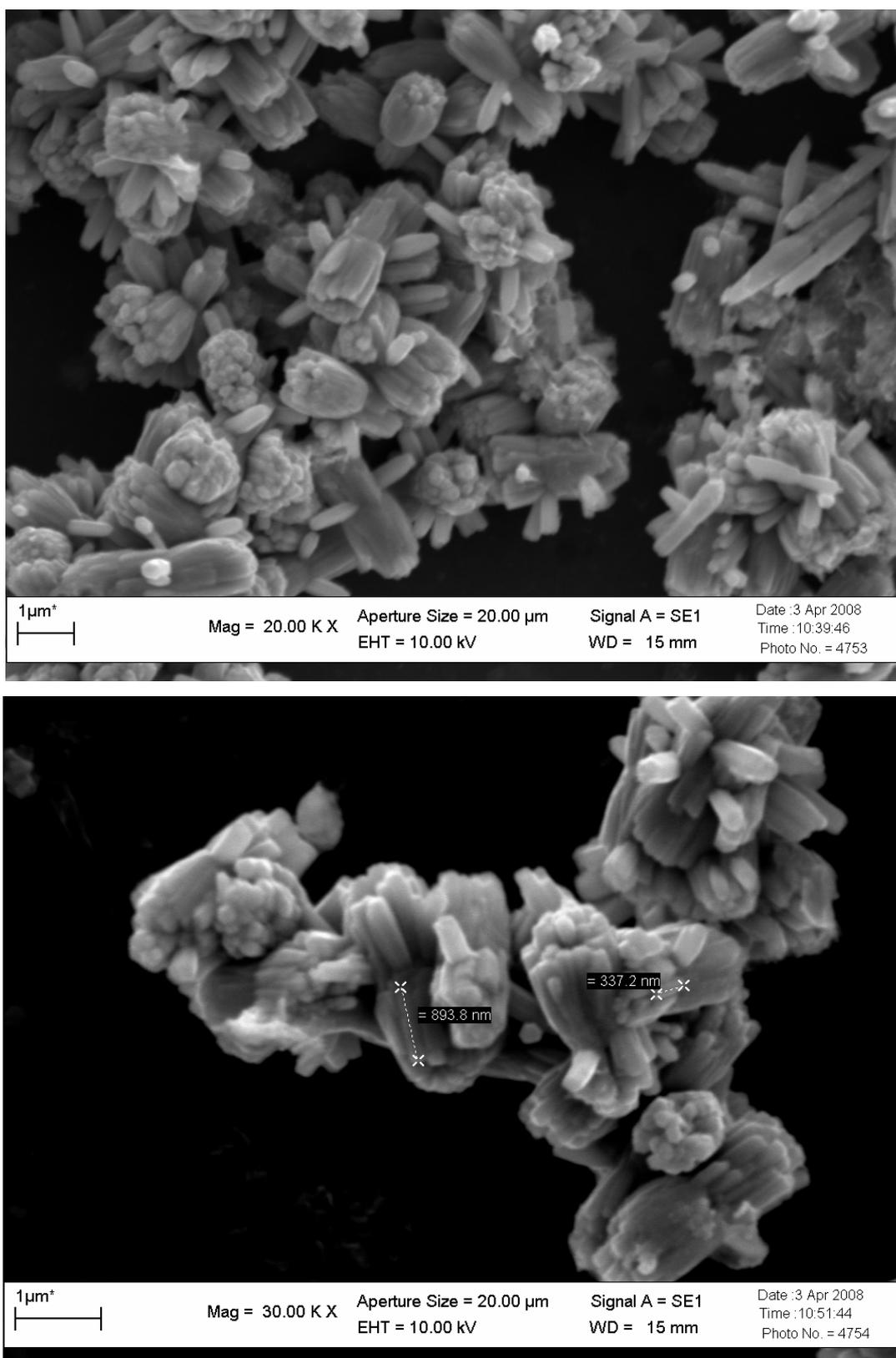


Figura 4.12. Imagens MEV do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico em 60 min e alcalinizado por NH₄OH.

Para se ter um melhor detalhamento da morfologia das partículas do óxido de zinco e observar as de menor tamanho, não visualizadas por MEV, foi realizado o FEG (MEV de alta resolução), avaliando-se cada meio separadamente.

4.3.1. ZnO alcalinizado com NaOH

As **Erro! Fonte de referência não encontrada.** à 4.15 ilustram as morfologias obtidas por FEG para o óxido de zinco sintetizado a temperatura de 100 °C, em diferentes solventes e alcalinizado com NaOH. As micrografias das amostras obtidas em meio aquoso são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**3.

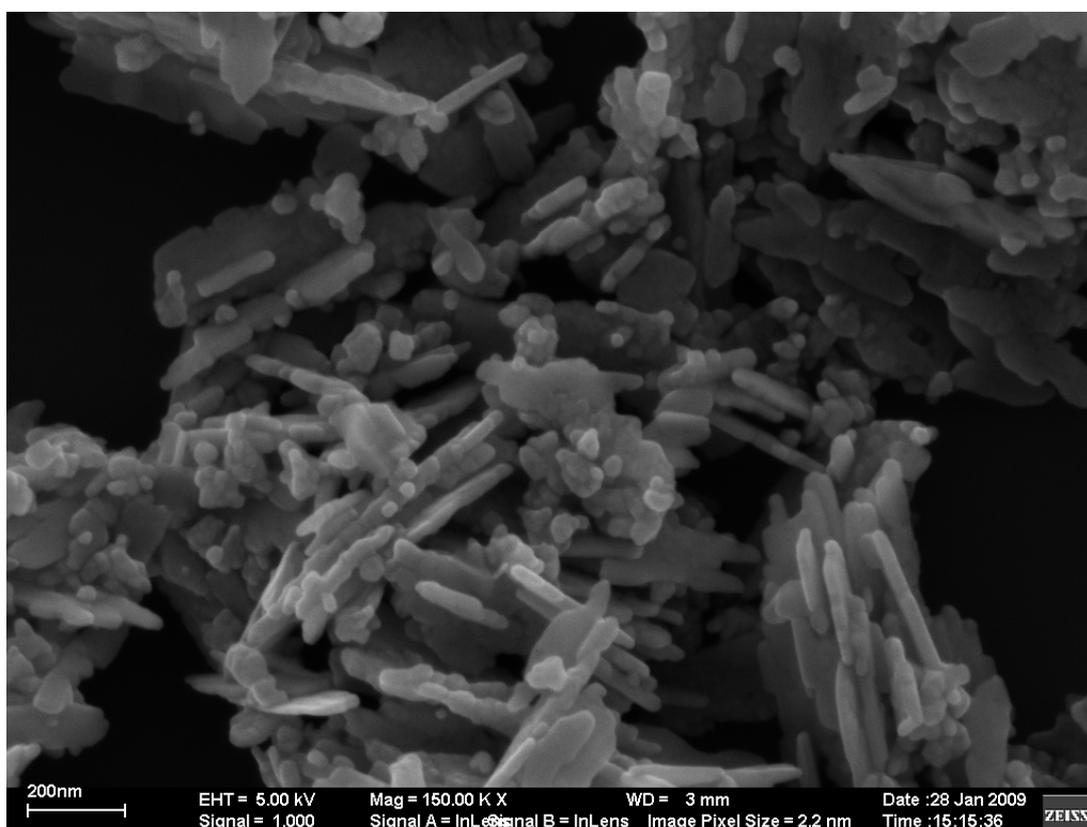


Figura 4.13. (a) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NaOH durante 15 min.

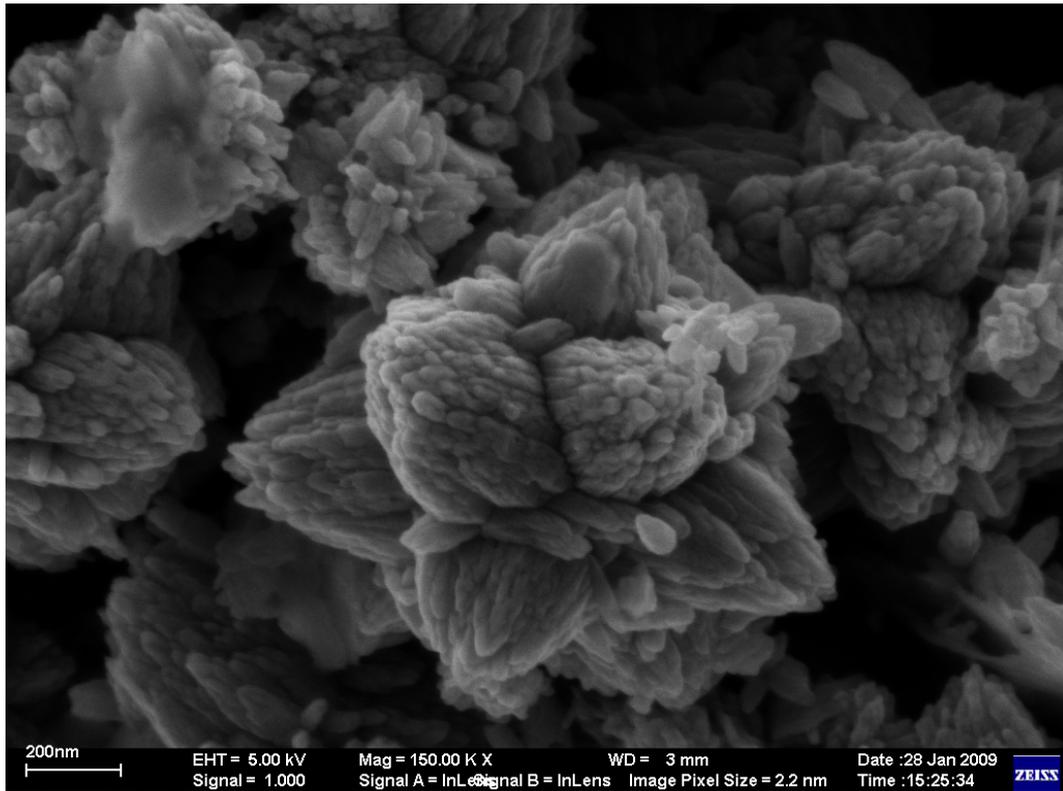


Figura 4.13. (b) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NaOH durante 30 min.

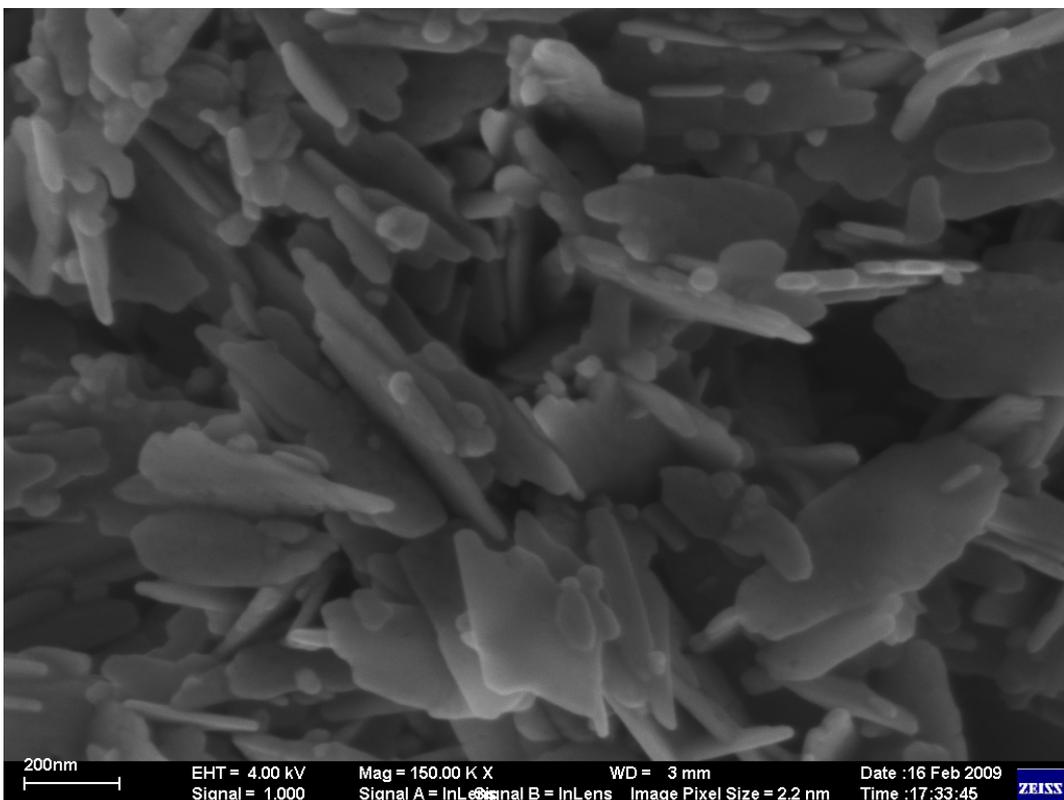


Figura 4.13. (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NaOH durante 45 min.

As micrografias das amostras sintetizadas em meio aquoso mostram que neste meio as nanoestruturas diferenciadas podem ser formadas com o aumento do tempo de síntese. Quando a síntese ocorre em baixo tempo, as nanopartículas formadas crescem a partir do núcleo de ZnO formando nanobastões e nanoplacas cujos tamanhos variam. As nanopartículas esféricas formadas apresentam diâmetros entre 20 e 30 nm e aglomerados esféricos com diâmetros entre 50 e 100 nm. Por outro lado, as nanoplacas e nanobastões formados pela deposição das nanopartículas esféricas apresentam grandes tamanhos, as nanoplacas variam de 150 e 450 nm e os nanobastões com comprimento entre 150 e 300 nm e diâmetros de 30 e 40 nm. Enquanto que as nanoplacas são formadas pela deposição das nanopartículas esféricas, os nanobastões são formados a partir do núcleo de ZnO.

Com o aumento do tempo de síntese, grandes clusters na forma de flores cujos comprimentos estão na faixa 515 nm a 1.3 μm tendem a serem formados que tendem a se dissolverem formando novamente as placas. Essa organização com o aumento do tempo de síntese pode ter se dado por um mecanismo denominado de amadurecimento de Ostwald. Este mecanismo explica que partículas imperfeitas e floculosas após certo tempo tornam-se definidas através da dissolução dos vértices e arestas dos cristais ou ainda por deposição em outras partículas que funcionam como sítios de nucleação [96].

Outro mecanismo pode estar envolvido no crescimento das partículas, este é um processo natural que ocorre com o aumento do tempo de síntese, em sínteses hidrotermais sob ação das microondas. A energia cedida por muito tempo induz a nucleação e em seguida a cristalização dos clusters na forma de flores, entretanto após certo tempo o ambiente reacional satura desses cristais, pois os mesmos possuem elevada área superficial que aumentam a energia do sistema o qual volta a dissolvê-las tendendo ao equilíbrio. Após a dissolução, se o fornecimento de energia é mantido as partículas passam a formar novos núcleos e posteriormente se cristalizam. Segundo LUO et al [96] este processo é descrito como “cristalização-dissolução-recristalização-auto-montagem” e foi observado na síntese de BaMoO_4 pelo método hidrotermal [96].

No presente caso, foi possível observar que uma melhor organização das partículas ocorreu em maior tempo de síntese, ou seja, maior tempo de exposição às microondas.

As micrografias das amostras sintetizadas em meio etanólico são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.4.**

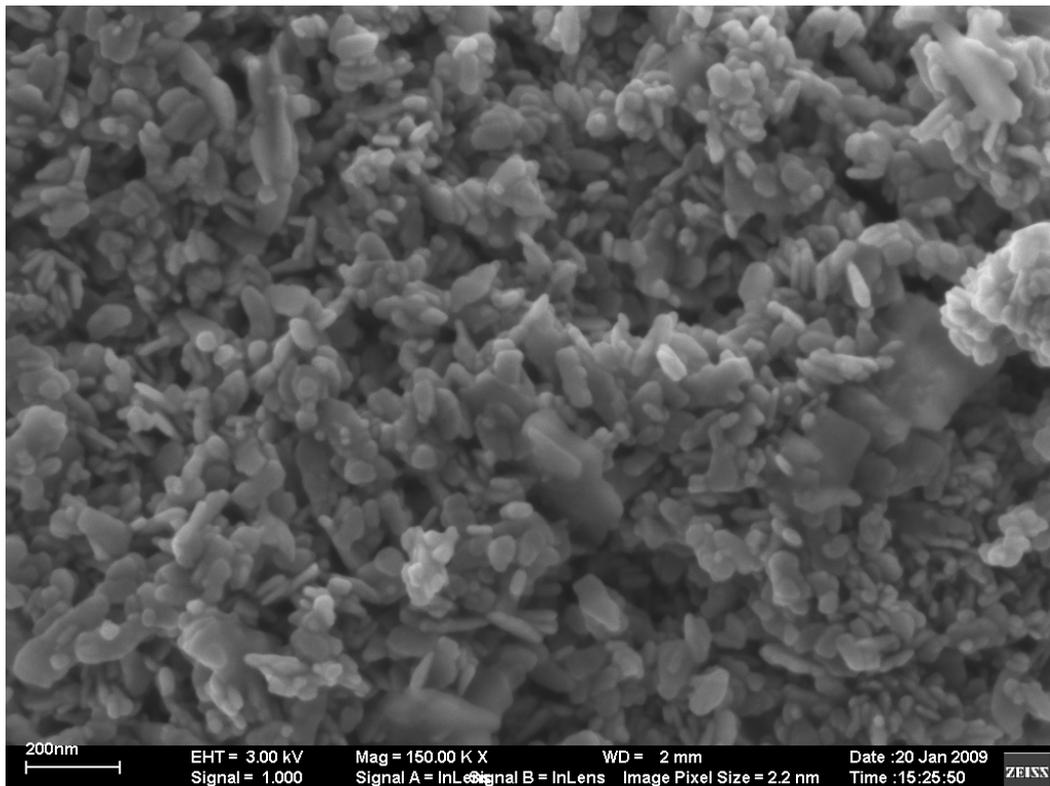


Figura 4.14. (a) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NaOH durante 15 min.

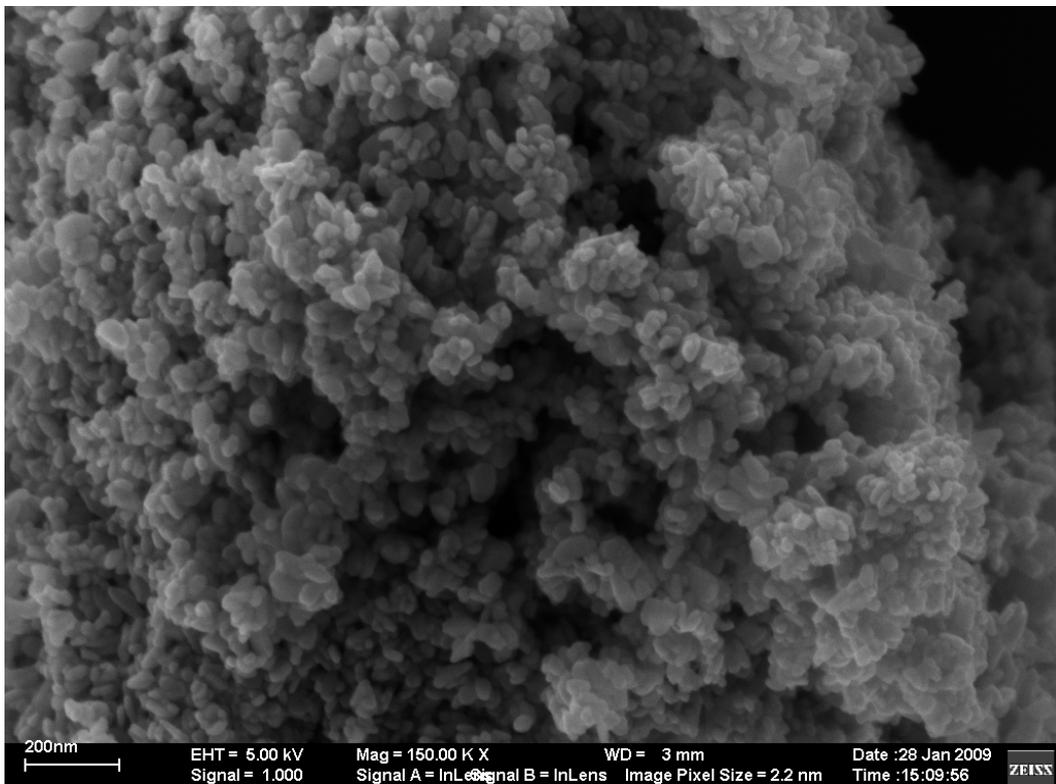


Figura 4.14. (b) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NaOH durante 30 min.

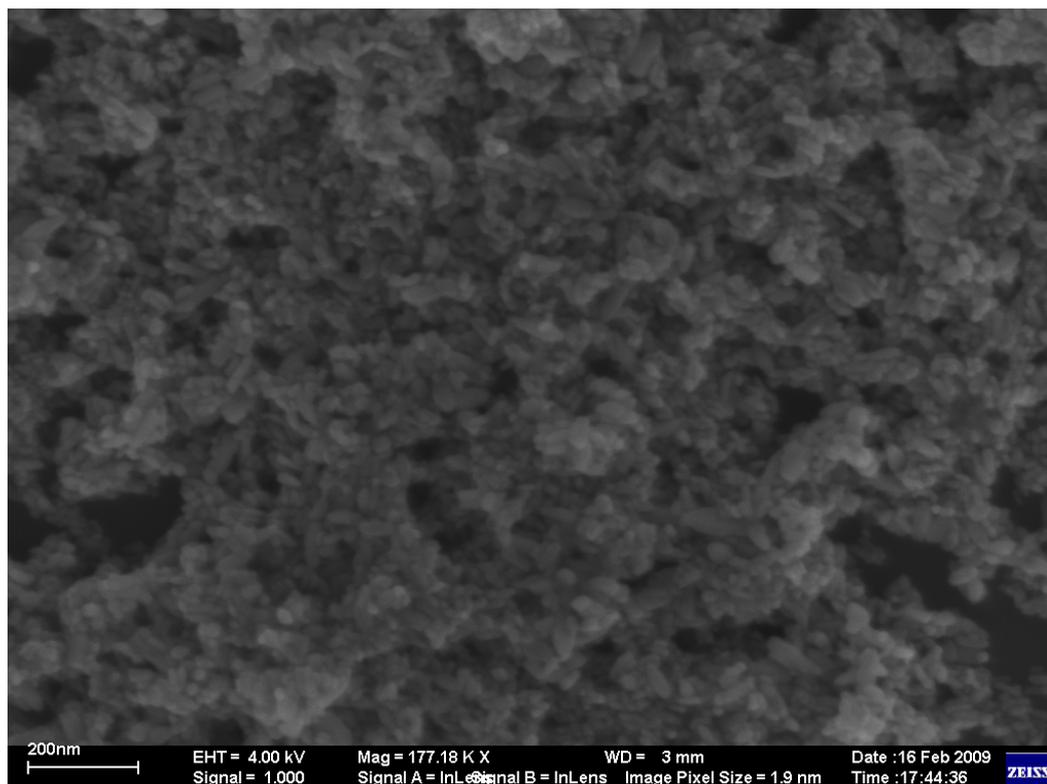


Figura 4.14. (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NaOH durante 45 min.

Para a síntese em meio etanólico, observa-se que a amostra sintetizada em menos tempo apresenta a formação de grandes aglomerados. Estes são formados pela deposição de nanopartículas e nanoplacas de diferentes tamanhos. Enquanto que as nanopartículas variam de 20 a 100 nm, as nanoplacas maiores têm tamanhos variando de 80 a 300 nm. Com o aumento do tempo as nanopartículas e nanoplacas que formam os aglomerados tendem a se dissolver e em seguida cristalizam-se com uma morfologia mais homogênea, e com partículas menores.

As micrografias das amostras sintetizadas em meio aquoso/etanólico são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.15**.

Para as amostras sintetizadas em meio aquoso/etanólico, observa-se a mesma morfologia nos dois tempos de síntese, com a formação de placas, que aumentam de tamanho de 85 para 335 nm. Estas estruturas são favorecidas pela maior formação de núcleos de óxido de zinco durante a síntese, onde nanopartículas crescem e se depositam umas às outras, levando a clusters na forma de placas. Por outro lado, devido ao grande número de núcleos formados, muitas destas nanopartículas permanecem isoladas com tamanhos que variam de 20 a 60 nm e/ou tendem a crescer em uma única

direção formando nanobastões com comprimentos de 80 a 335 nm e diâmetros de 20 a 30 nm.

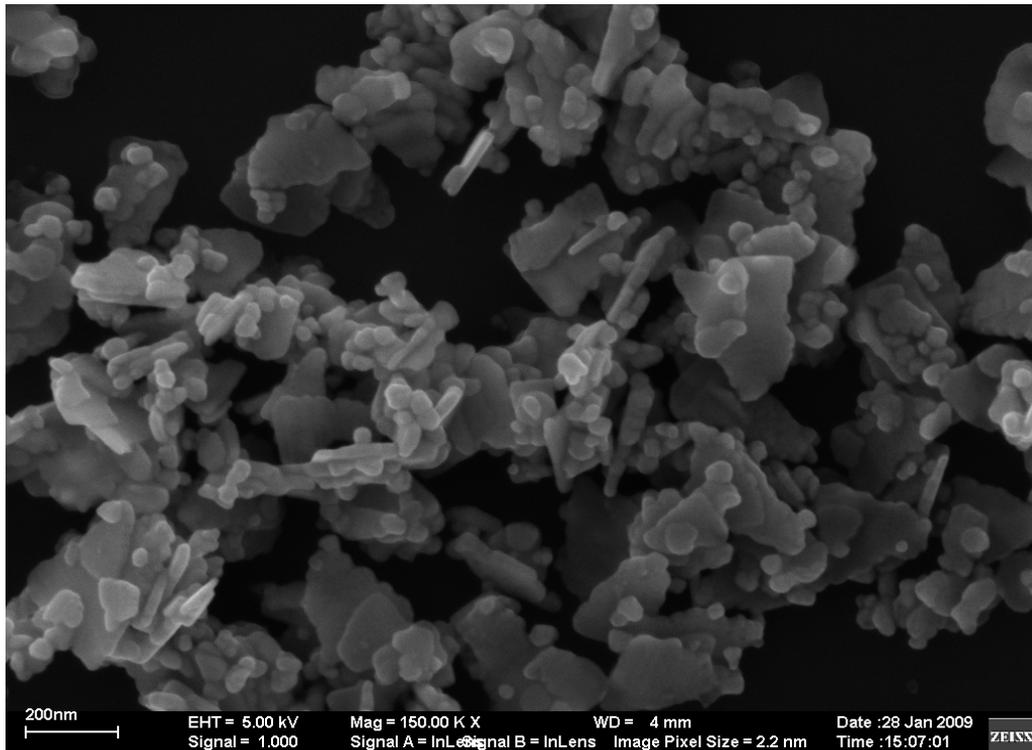


Figura 4.15. (a) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NaOH durante 15 min.

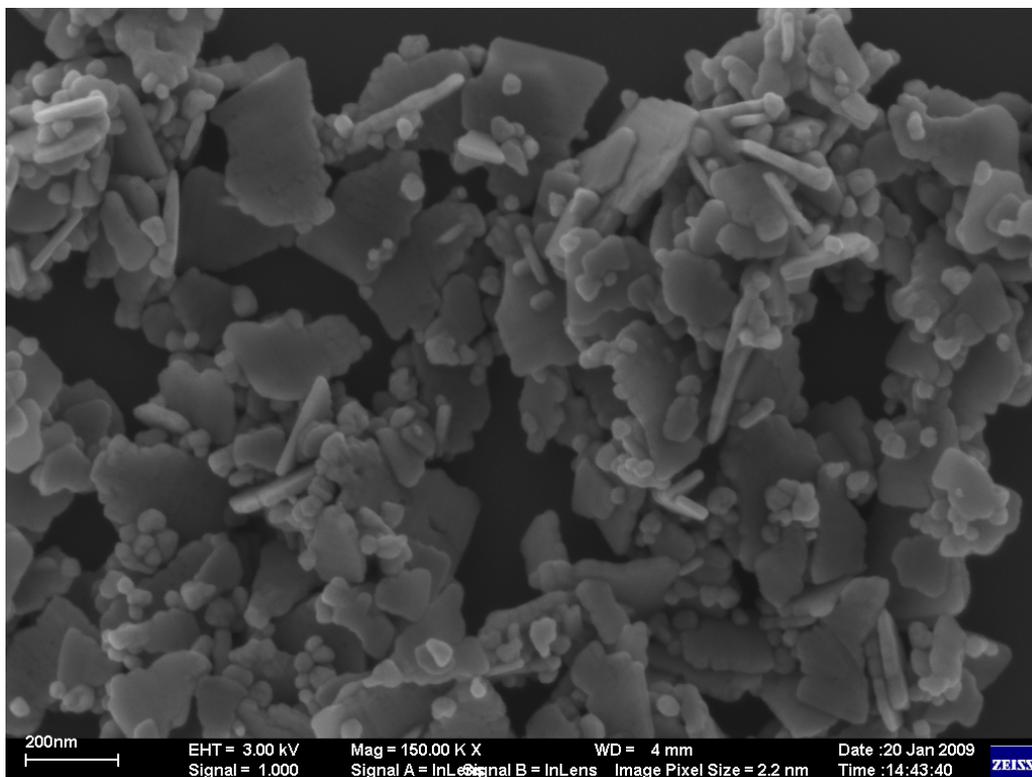


Figura 4.15. (b) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NaOH durante 30 min.

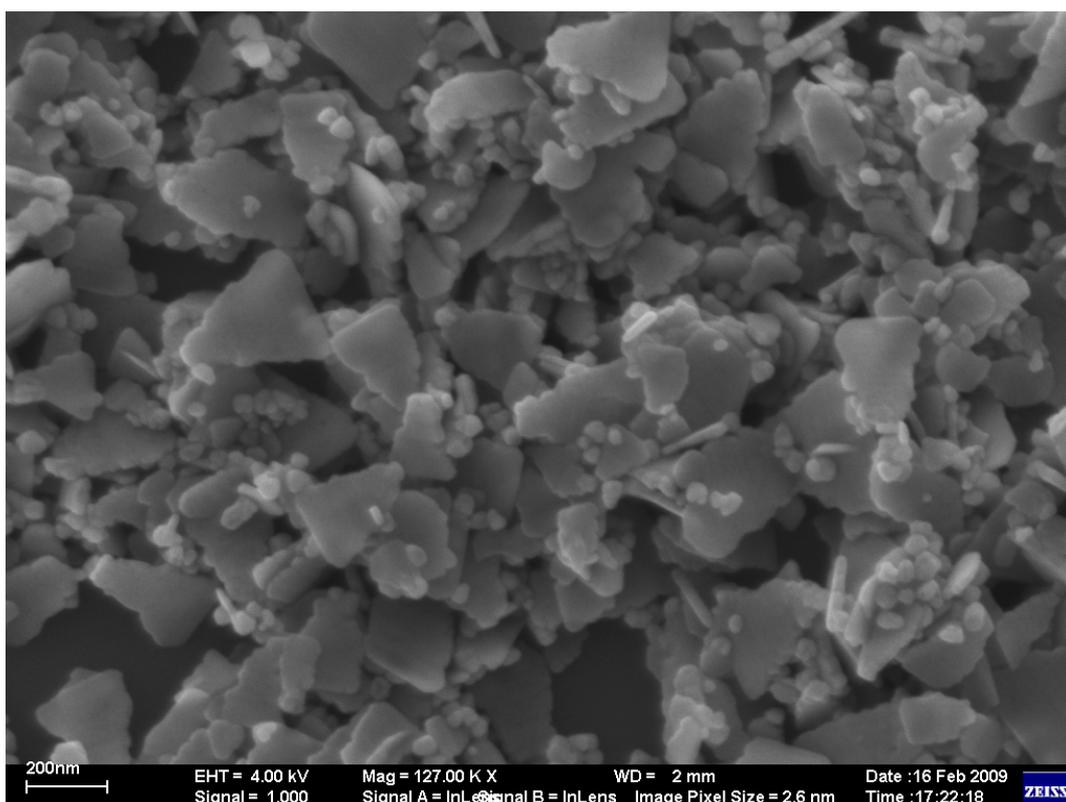


Figura 4.15. (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NaOH durante 45 min.

Comparando os diferentes meios, observa-se que a formação de flores só ocorre em meio aquoso, indicando que a mobilidade dos íons é fundamental para o processo de formação das nanoestruturas. Por sua vez, o aumento da pressão torna as partículas mais isoladas, no caso do etanol e permite a formação de placas em situações intermediárias (meio aquoso/etanólico)

4.3.2 ZnO alcalinizado com NH_4OH

Diferente das amostras de óxido de zinco alcalinizadas com NaOH, as amostras alcalinizadas com NH_4OH , apresentam comportamento de crescimento mais visível e bem definido (**Erro! Fonte de referência não encontrada. a Erro! Fonte de referência não encontrada.**).

As micrografias das amostras sintetizadas em meio aquoso são apresentadas na
Erro! Fonte de referência não encontrada..

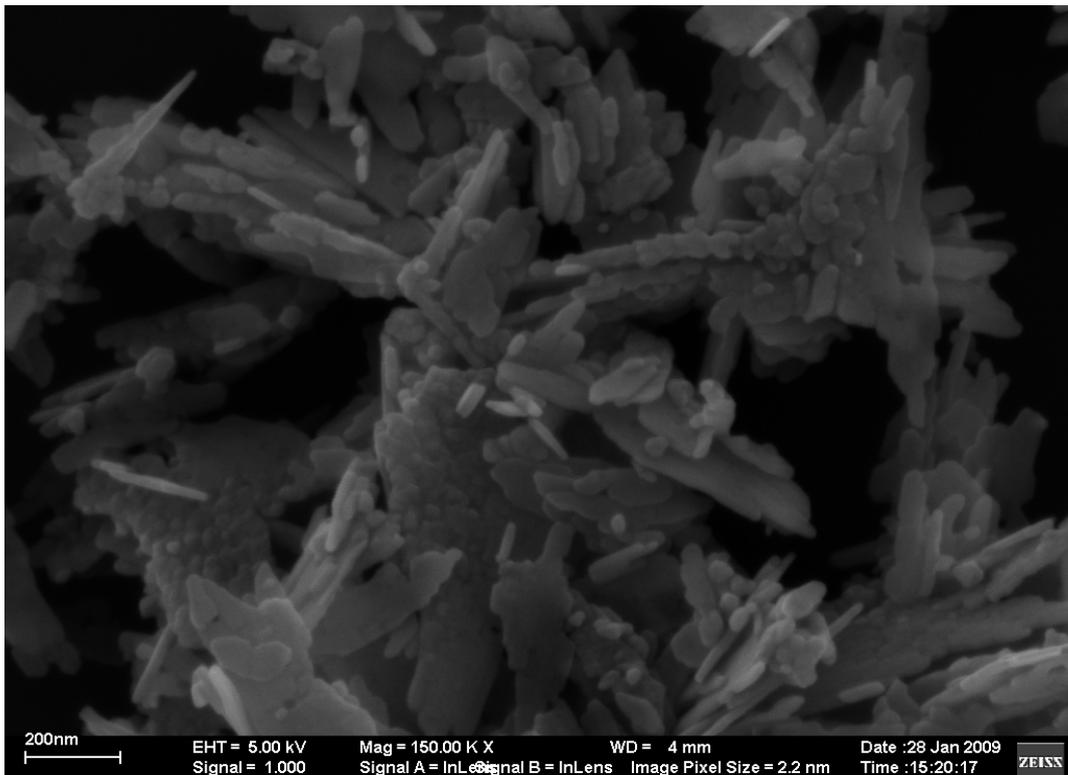


Figura 4.16. (a) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NH_4OH durante 5 min.

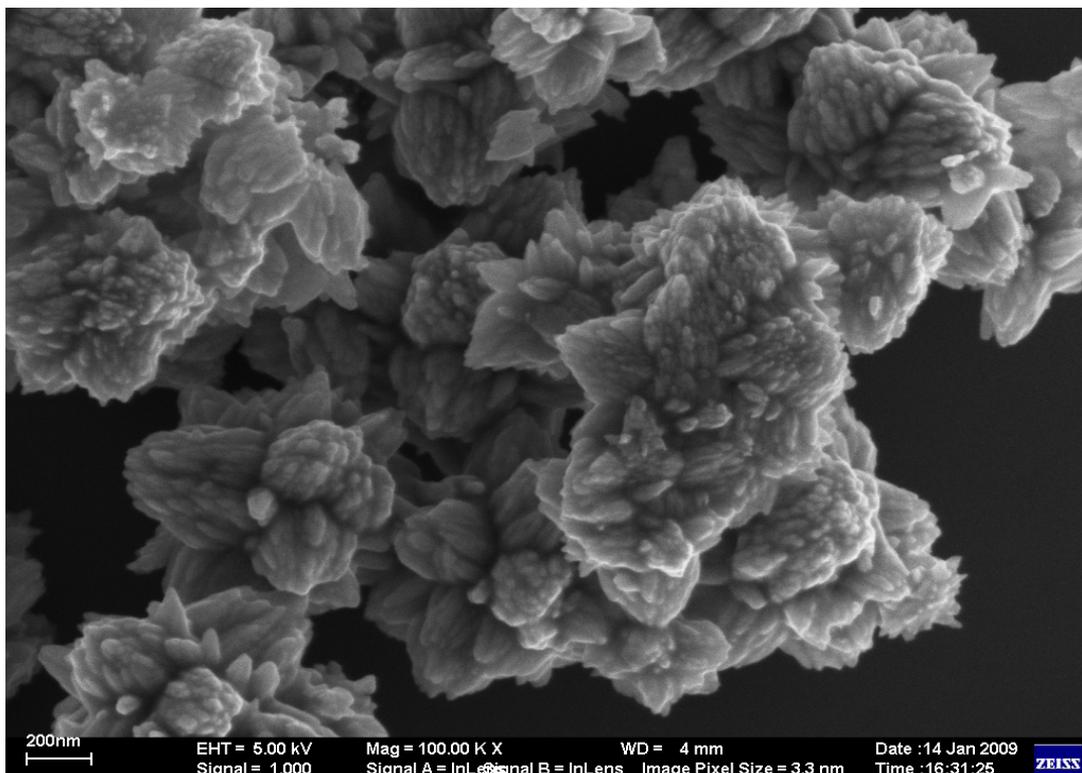


Figura 4.16. (b) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NH_4OH durante 15 min.

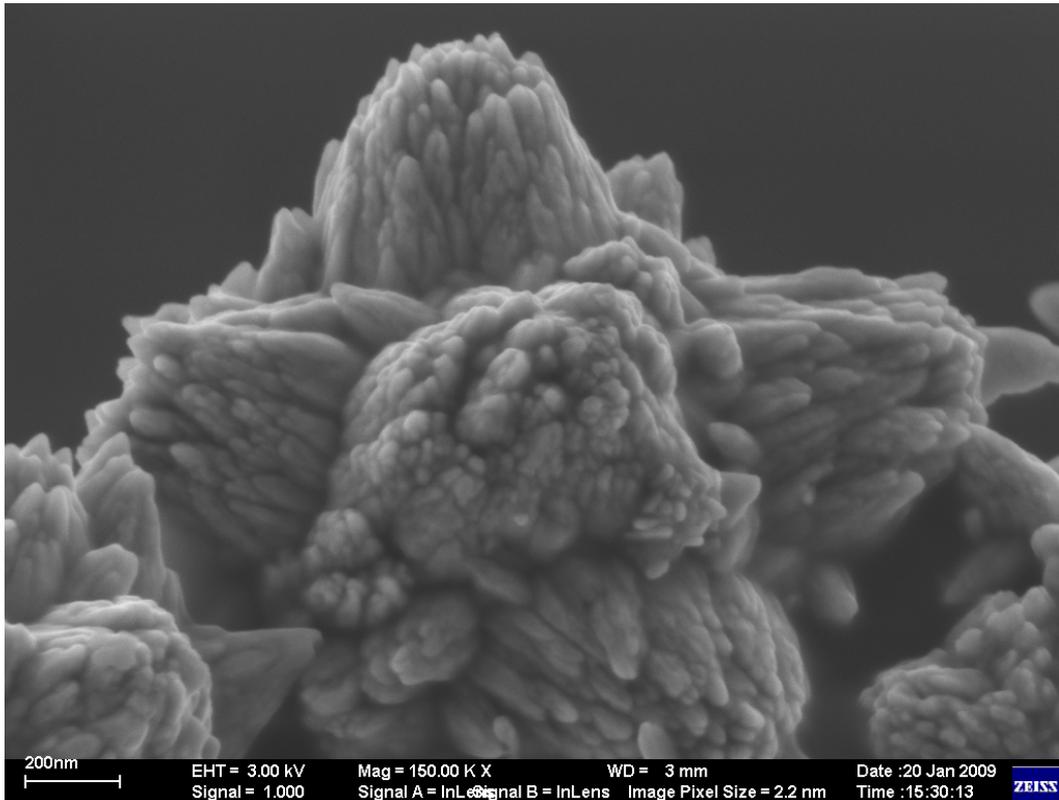


Figura 4.16. (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NH_4OH durante 30 min.

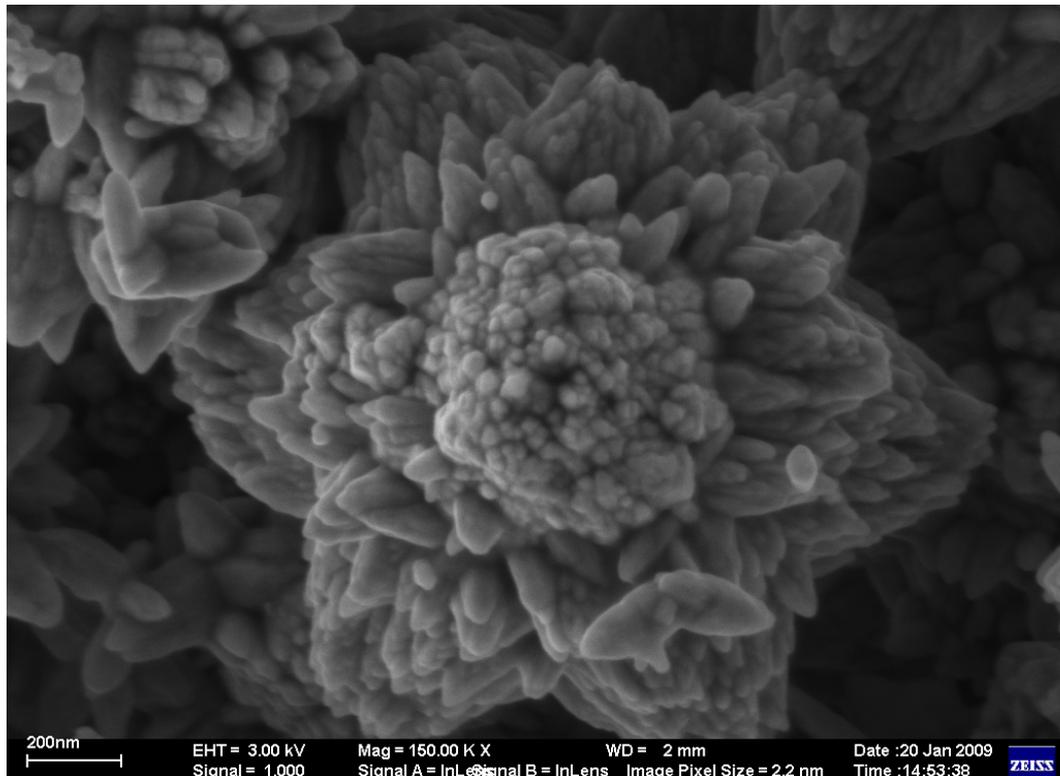


Figura 4.16. (d) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso e alcalinizado por NH_4OH durante 45 min.

Para as amostras sintetizadas em meio aquoso e em menor tempo, ou seja, em 5 min, as partículas são dispostas na forma de nanobastões com comprimentos entre 20 e 240 nm, e nanoplacas com comprimentos variando de entre 100 e 570 nm, porém com nanopartículas de tamanhos entre 20 e 40 nm se depositando para formar as placas. Com o aumento do tempo síntese para 15, 30, 45 e 60 min, estas estruturas tendem a se organizar formando clusters na forma de flores, onde nanopartículas esféricas se aglomeraram no centro do cluster formando o miolo da flor, enquanto que as suas pétalas com tamanhos entre 140 a 240 nm são formadas pela junção de múltiplos nanobastões.

As micrografias das amostras sintetizadas em meio etanólico são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

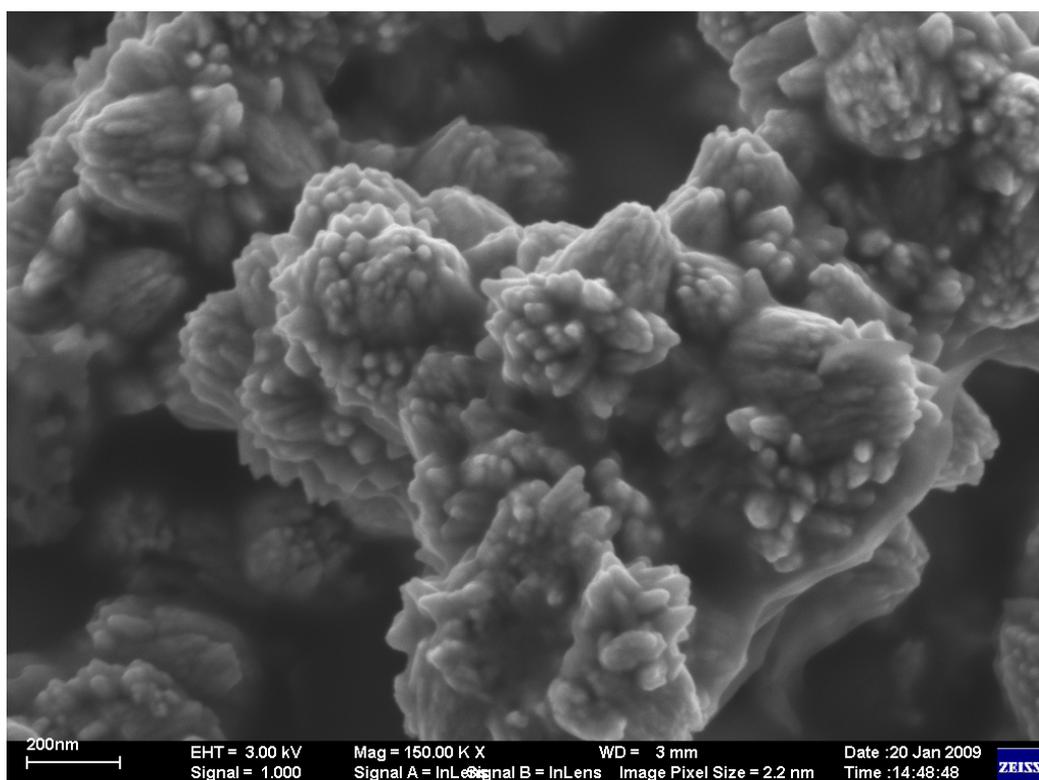


Figura 4.17. (a) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 5 min.

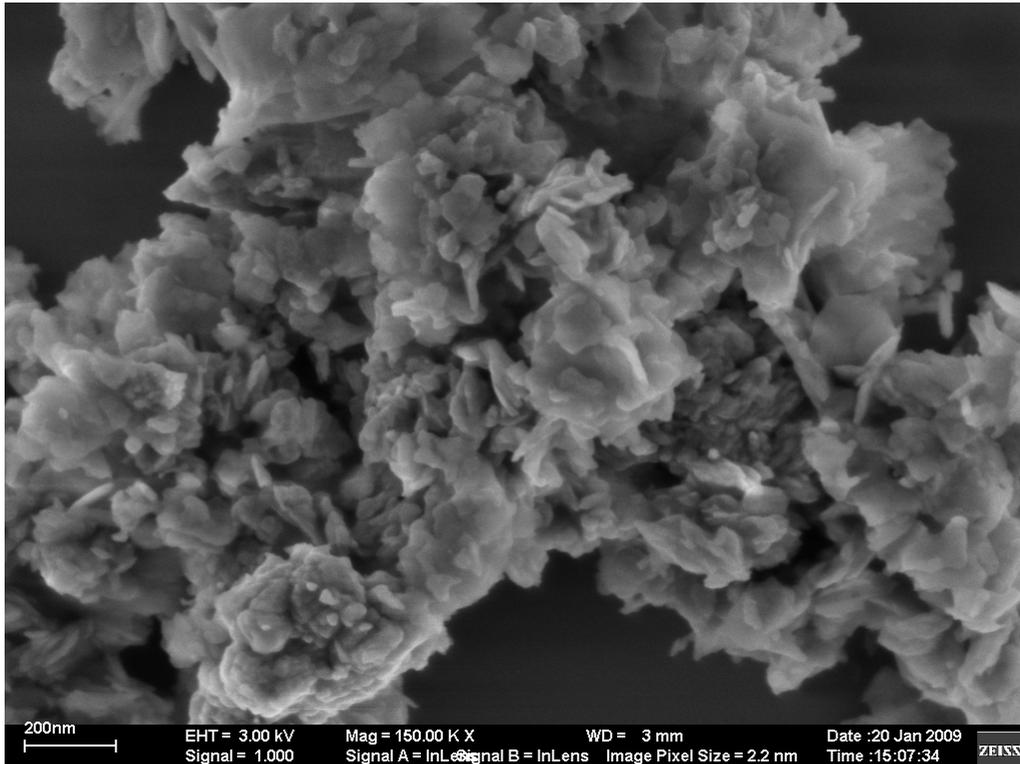


Figura 4.17. (b) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 15 min.

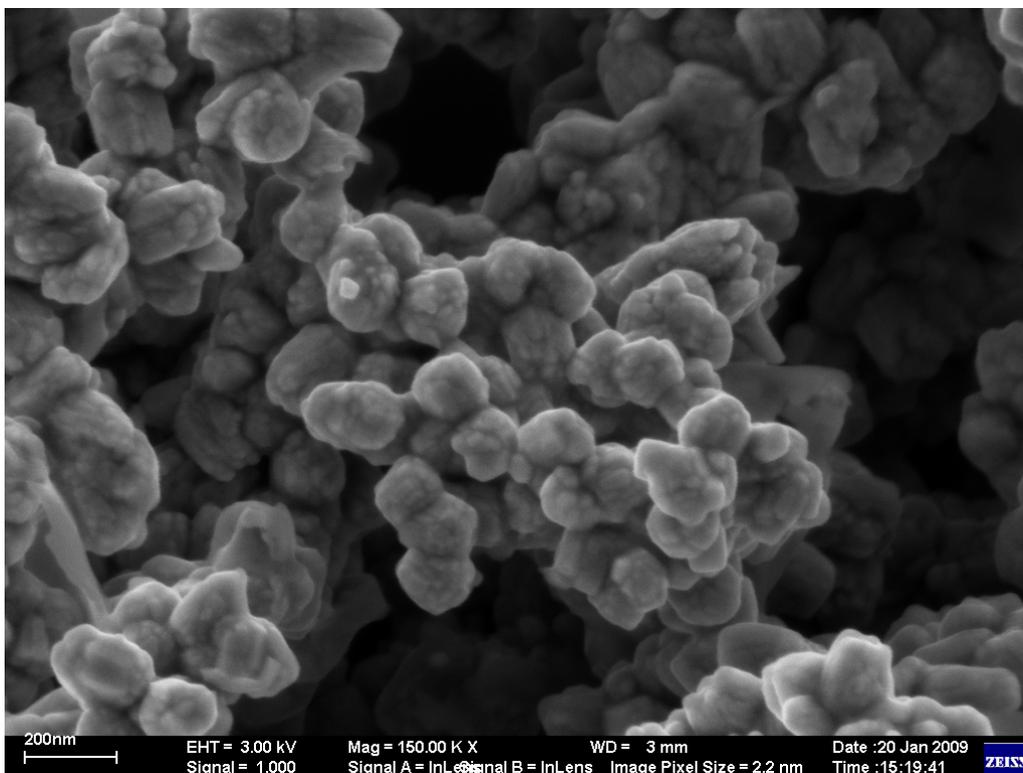


Figura 4.17. (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 30 min.

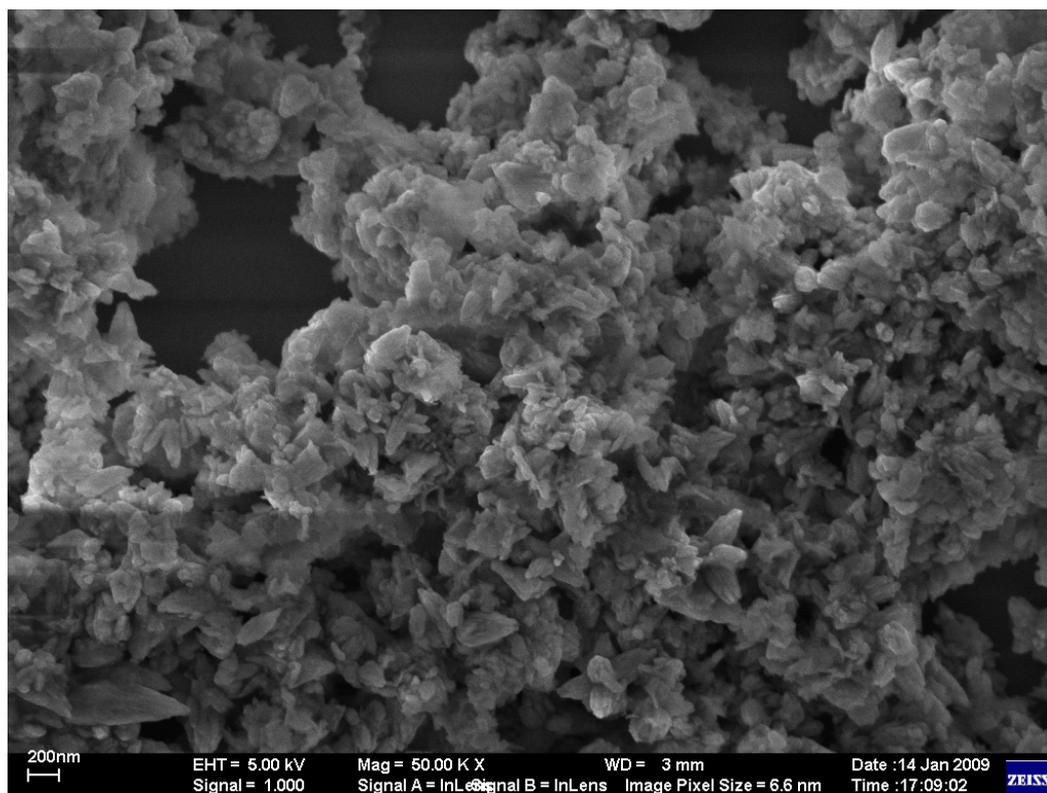


Figura 4.17. (d) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 45 min.

As partículas das amostras sintetizadas em meio etanólico apresentam um mecanismo de crescimento via “cristalização-dissolução-recristalização-auto-montagem” [96]. As partículas se aglomeram sem organização e sem forma definida, se dissolvem em 15 min e se recristalizam e sofrem auto-montagem dando a forma de nanoesferas (30 min), indicando uma maior organização a longo alcance, já durante 45 min de síntese as partículas voltam a se dissolver formando uma morfologia não tão bem definida quanto as outras. Acredita-se que esse efeito também pode estar relacionado com a energia fornecida durante o processo, uma vez que a energia de fornecida pelas microondas seria mais que suficiente para organizar o material. Dessa forma, o excesso de energia é armazenado provocando a desorganização do material com o aumento de tempo de síntese, ou seja, maior tempo de exposição às microondas.

As micrografias das amostras sintetizadas em meio aquoso/etanólico são apresentadas na **Erro! Fonte de referência não encontrada.**

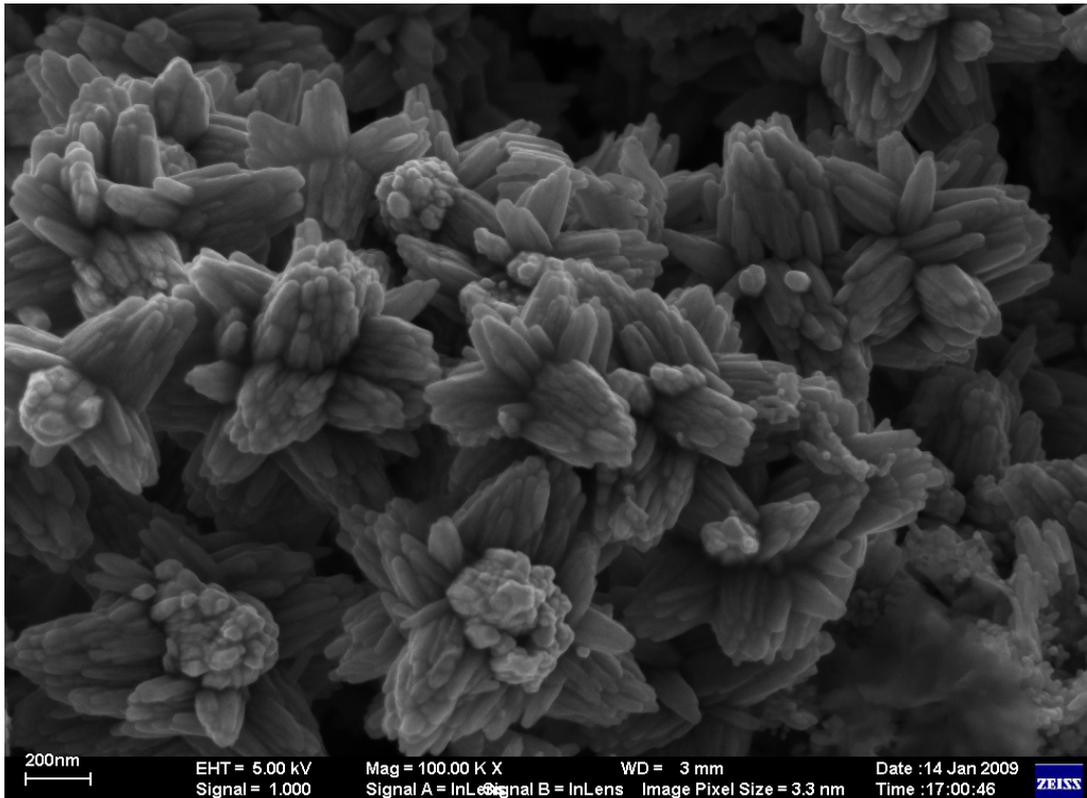


Figura 4.18. (a) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 5 min.

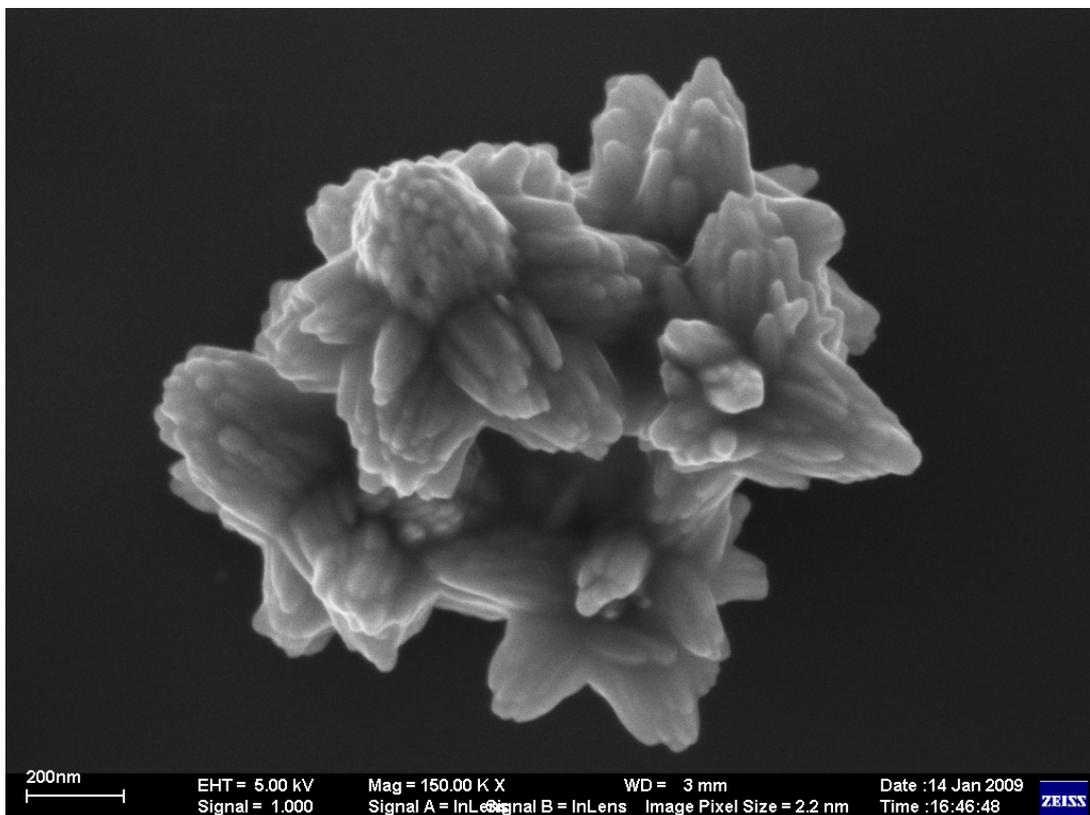


Figura 4.18. (b) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 15 min.

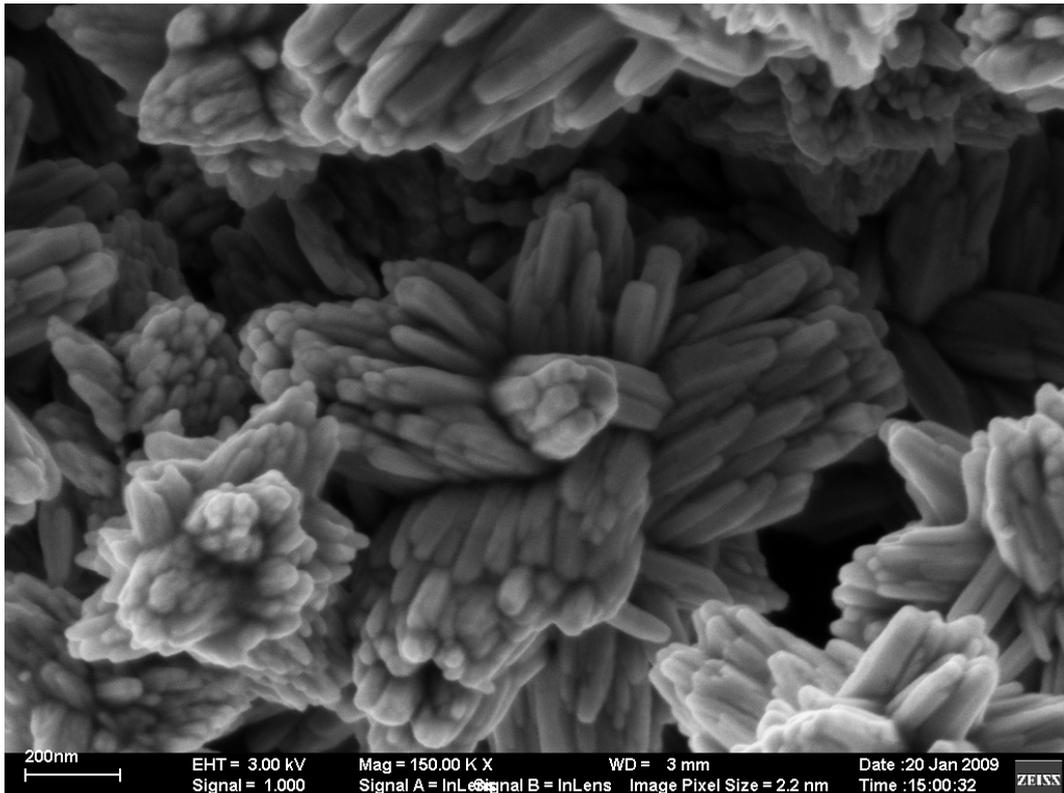


Figura 4.18. (c) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 30 min.

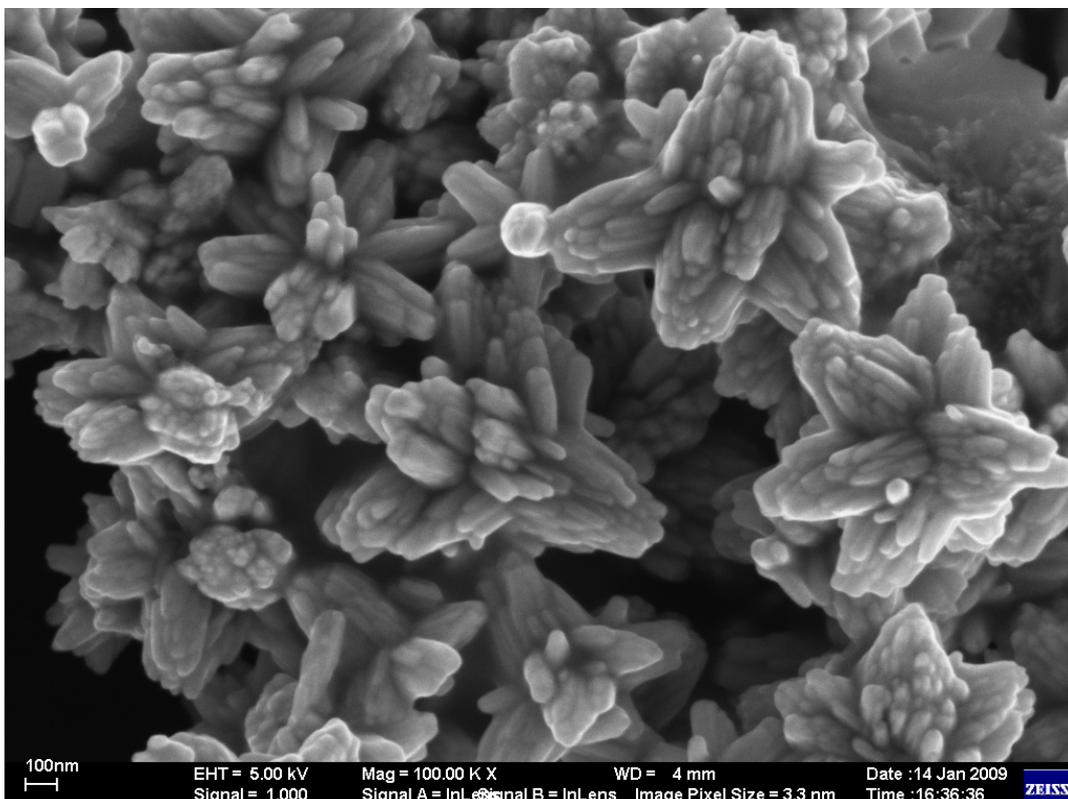


Figura 4.18. (d) Imagem FEG do ZnO sintetizado em meio aquoso/etanólico e alcalinizado por NH_4OH durante 45 min.

As amostras sintetizadas em meio aquoso/etanólico apresentam suas nanopartículas organizadas numa estrutura do tipo bastões. Estes múltiplos bastões crescem a partir de um mesmo sítio de nucleação e se juntam formando um aglomerado na forma de pétalas que compõem os clusters em forma de flores, estrutura de forma não tão bem definida como observada para a amostra sintetizada em meio aquoso em 45 min. O comprimento dos nanobastões varia de 100 a 130 nm para a amostra sintetizada em 5 min, aumentando de tamanho para 150-300 nm e diâmetro entre 30 e 70 nm, quando o tempo de síntese é elevado.

A síntese em meio alcalinizado por NH_4OH favorece a formação de flores quando há água no meio. Acredita-se que este fato está relacionado à atração entre íons de zinco com sinais opostos, como já apresentado anteriormente. Por sua vez, a presença de etanol como único solvente leva a um maior aumento da pressão que impede a formação das flores.

As diferentes imagens de FEG revelam diferentes tamanhos e formas das partículas. Segundo Lima et al [58], no crescimento de partículas durante o método de síntese hidrotermal convencional e assistido por microondas, diferentes configurações da estrutura wurtzita podem ser formadas durante o processo. Os anéis hexagonais Zn_3O_3 são arranjados em configurações cadeira e barco (Figura 4.19). Assim, tais configurações levam à formação de defeitos estruturais, V_{Zn} e V_{O} e defeitos de superfície, que podem ser responsáveis pelas diferentes distribuições de tamanhos de partículas.

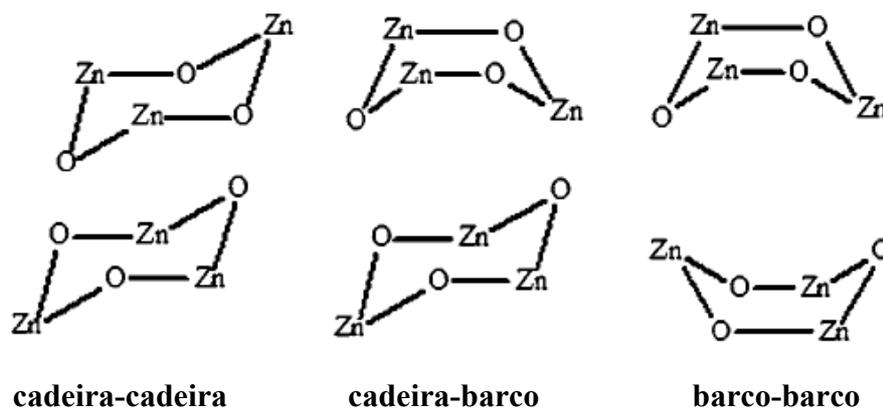


Figura 4.19. Configurações da estrutura hexagonal do tipo wurtzita.

4.3. Avaliação da Organização a Curto e Longo Alcance

4.3.1. Difração de Raios-X

As amostras de ZnO sintetizadas a 100 °C foram analisadas por difração de raios-X, sendo os difratogramas apresentados nas Figura 4.20 e Figura 4.21.

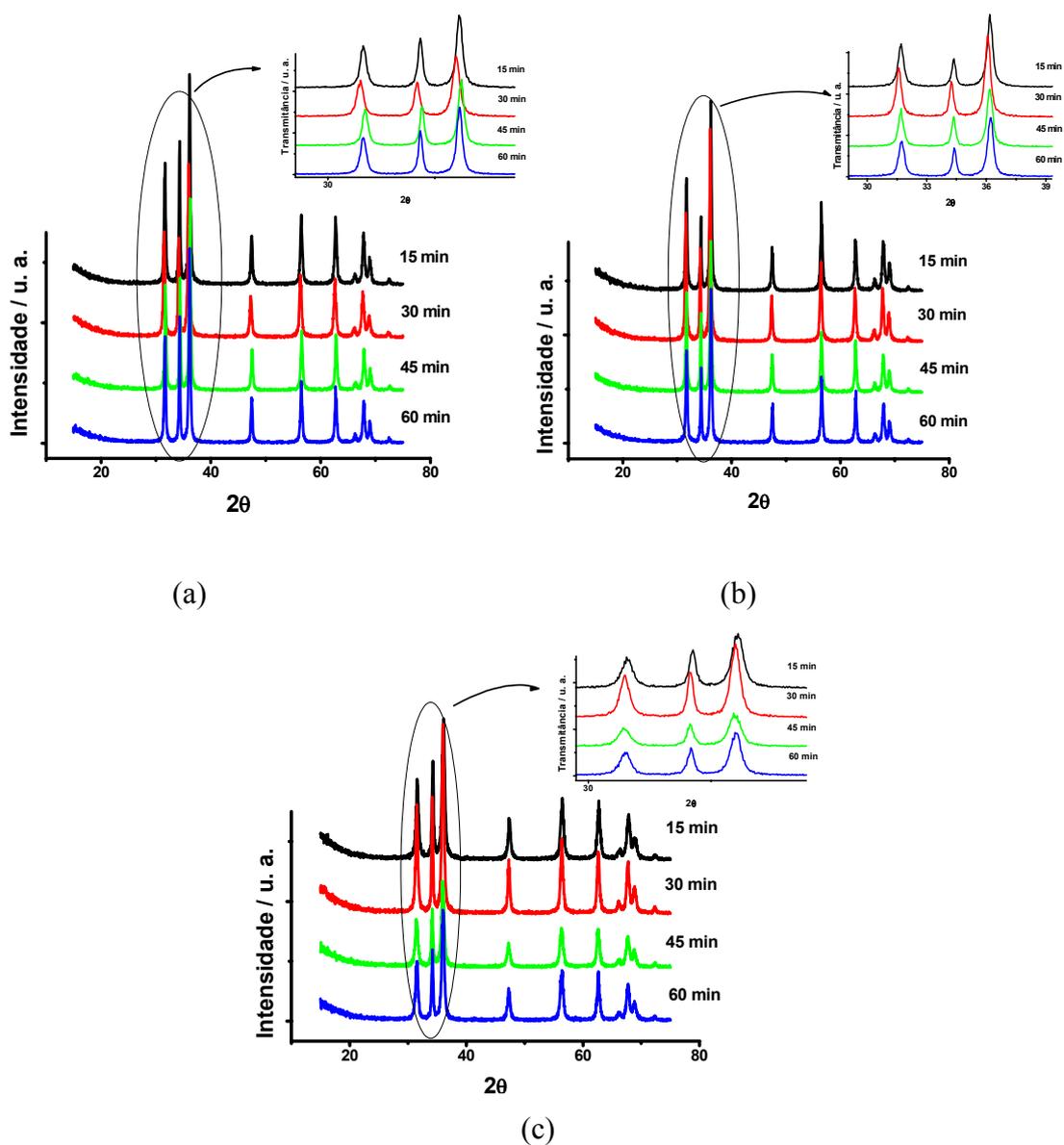


Figura 4.20. Difratogramas de Raios-X do ZnO sintetizado em 100 °C e alcalinizado por NaOH. (a) meio aquoso; (b) meio aquoso/etanólico; (c) meio etanólico.

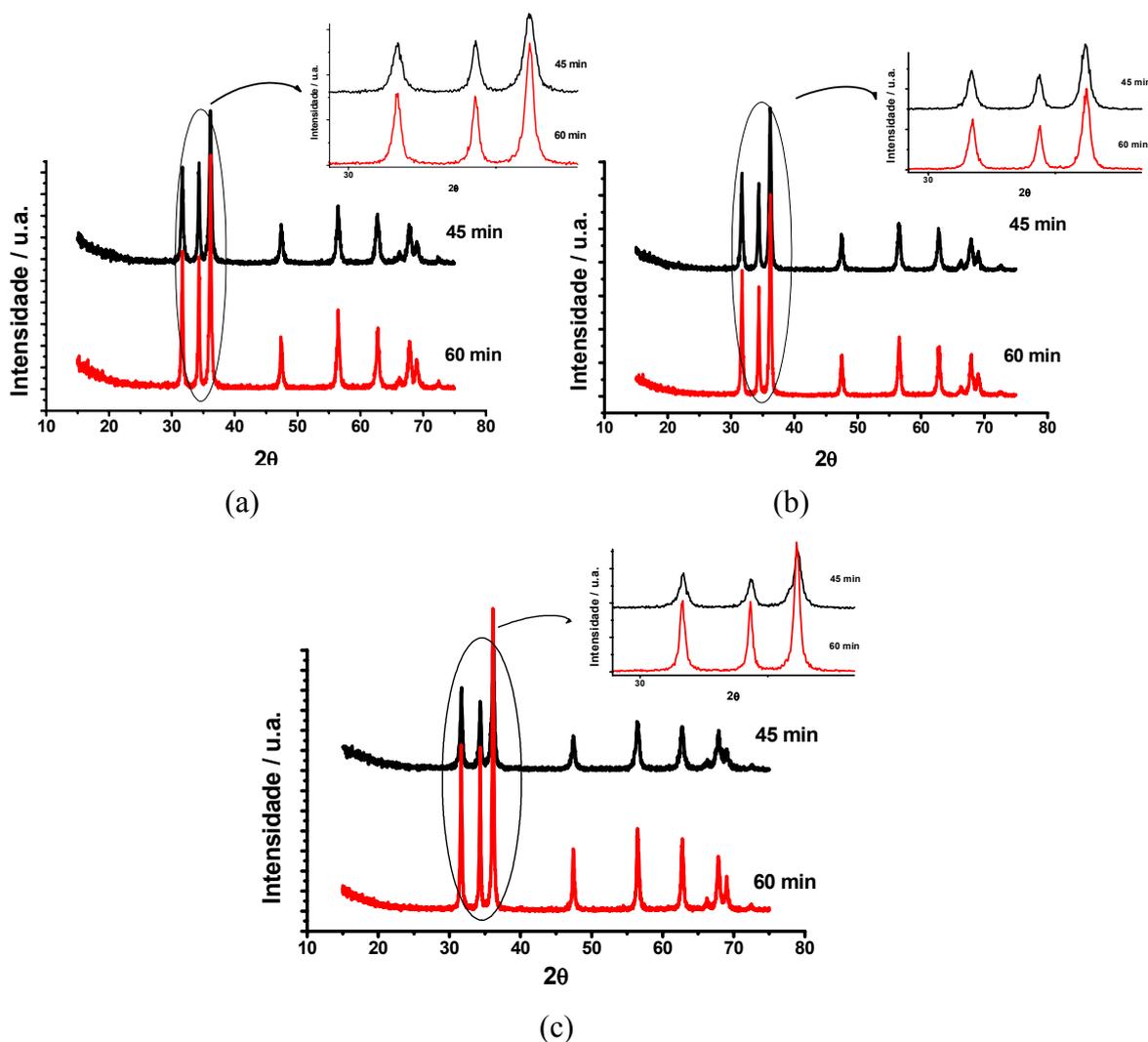


Figura 4.21. Difratoogramas de Raios-X do ZnO sintetizado em 100 °C e alcalinizado por NH_4OH . (a) meio aquoso; (b) meio aquoso/etanólico; (c) meio etanólico.

Todos os difratogramas indicam a formação de óxido de zinco tanto para as amostras sintetizadas em meio alcalinizado com NH_4OH e em meio alcalinizado com NaOH . Todos os picos de difração são bem definidos indicando a formação da fase cristalina com uma alta organização a longo alcance. Esse resultado indica que o ZnO pode ser obtido facilmente em baixo tempo pelo método hidrotérmal assistido por microondas.

Os picos de difração foram indexados à célula unitária hexagonal do tipo wurtzita, com grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4), segundo a ficha cristalográfica JCPDS 89-1397 para o ZnO. As posições dos picos de difração da fase de ZnO sofrem uma pequena alteração apenas para as amostras sintetizadas por 30 min. Tais picos possuem

um pequeno deslocamento para uma região de menor θ , como pode ser observado pelas ampliações da região compreendida entre 30 e 40 °.

4.2.1.1. Cristalinidade Relativa (CR)

Na Figura 4.22, são ilustrados a cristalinidade relativa para as amostras sintetizadas em diferentes meios e alcalinizadas com NaOH e NH_4OH .

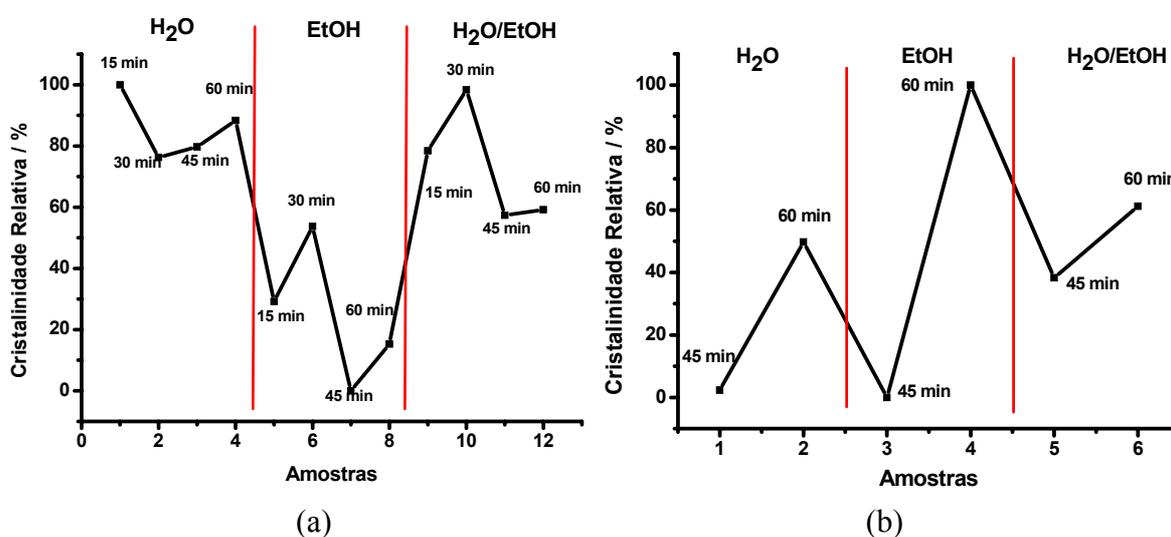


Figura 4.22. Cristalinidade Relativa dos picos de difração de plano (110) das amostras de óxido de zinco sintetizados em diferentes solventes e diferentes intervalos de tempo. (a) alcalinizadas com NaOH; (b) alcalinizadas com NH_4OH .

Para a síntese em NaOH, as amostras em meio etanólico são as que apresentam menor cristalinidade, enquanto que as obtidas em meio aquoso são as mais cristalinas. No aquecimento com microondas, as moléculas polares têm sua cinética elevada, aumentando a mobilidade dos íons em solução e assim favorecendo a cristalização do ZnO.

No caso específico do aquecimento em etanol, os resultados de PDSC indicaram que, na temperatura de síntese, uma boa parte do solvente já se encontrava em estado vapor, aumentando a pressão do sistema e favorecendo a formação de clusters de ZnO_4 , e conseqüentemente o processo de nucleação. Com isso, são formados mais núcleos, com mais região de contorno de grão e, conseqüentemente, mais regiões desordenadas.

Observa-se um comportamento semelhante das amostras obtidas a partir dos meios contendo água. Acredita-se que, no meio água/etanol, parte do etanol se encontra no estado vapor, de modo que o comportamento dos íons no solvente se aproxima do sistema contendo apenas água.

Sendo assim, na síntese com NH_4OH , a cristalização é favorecida no meio contendo etanol. Esse resultado indica que, na presença de NH_4^+ , o aumento da pressão de vapor se torna mais importante que o aumento da mobilidade promovida pela água, provavelmente devido à coexistência de dois íons de cargas opostas, o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e o $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, cuja atração é favorecida por uma maior pressão.

As variações observadas em função do tempo são relacionadas a processos de cristalização-dissolução-recristalização, como já reportado na literatura [96].

4.2.1.2. Largura a meia altura (FWHM)

Para se ter uma melhor discussão dos resultados de DRX e observar e avaliar os efeitos de organização do material a longo alcance, foi calculada a largura a meia altura (FWHM) dos picos de maior intensidade (plano (101)) dos difratogramas de raios-X. As curvas de FWHM em função do tempo de síntese do material são mostradas na Figura 4.23.

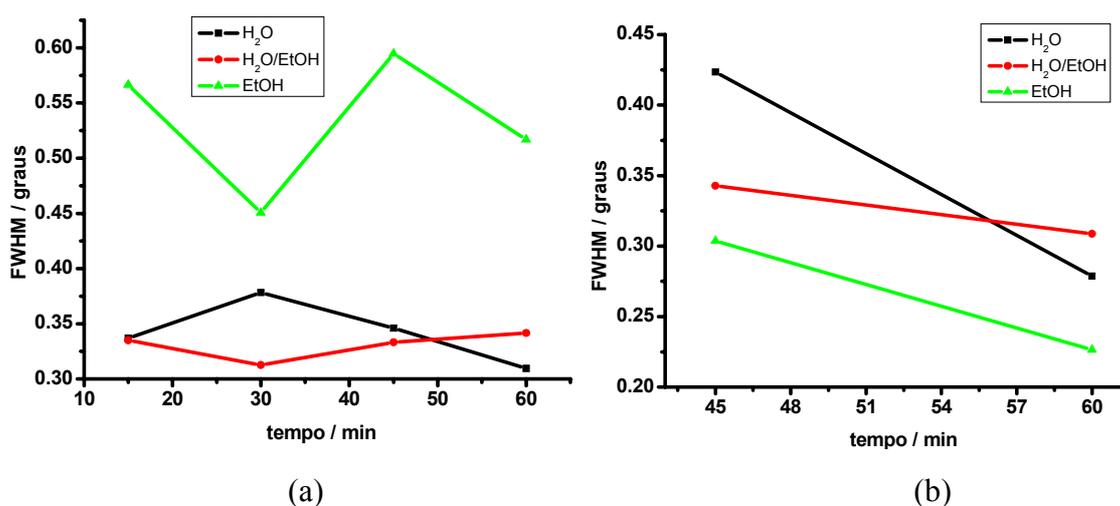


Figura 4.23. Largura a meia altura (FWHM) de ZnO em função do tempo de síntese. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizadas com NH_4OH

Nestas curvas observa-se de um modo geral, que o solvente utilizado durante o processo influencia na organização dos cristais, pois o pico de difração (101) tem sua largura diminuída ou aumentada de acordo com o solvente utilizado na síntese. A amostra sintetizada em meio etanólico apresenta uma maior largura do pico de plano (101) que as sintetizadas em meio aquoso ou em meio aquoso/etanólico, na presença de NaOH. Efeito contrário é observado na presença de NH_4OH . Esse alargamento pode ser relacionado à uma desordem a longo alcance, muitas vezes como consequência da redução no tamanho de cristalito. Sendo assim, o tamanho de cristalito foi calculado usando a equação Scherrer, como mostrado na Figura 4.24.

O comportamento observado é inverso ao da largura a meia altura. Para o NaOH, a amostra sintetizada em meio aquoso apresentou um crescimento do cristalito com o aumento do tempo de síntese, para tempos acima de 30 min. Diferentemente desta, a amostra em meio aquoso/etanólico apresentou uma diminuição do tamanho do cristalito com o aumento do tempo de síntese, também acima de 30 min, provavelmente devido à maior pressão de vapor. Por outro lado, quando a síntese ocorre apenas na presença de etanol o tamanho do cristalito é menor que em outros meios e varia aleatoriamente com o tempo. Este resultado indica que a maior evaporação do solvente, quando a síntese ocorre em meio etanólico, favorece a nucleação, levando a cristalitos menores e a uma menor cristalinidade relativa.

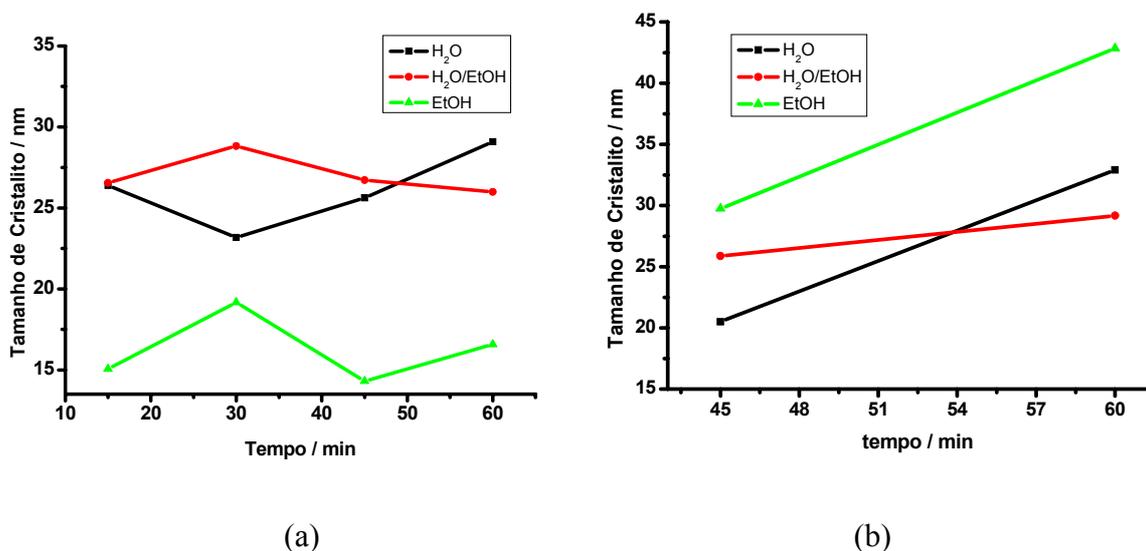


Figura 4.24. Tamanho de Cristalito de ZnO em função do tempo de síntese. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizadas com NH_4OH

No caso da síntese em NH_4OH , o crescimento do cristalito é favorecido pela presença de etanol, ou seja, em sistemas com maior pressão. Novamente, esse fator pode ser relacionado à atração entre os íons $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e o $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$, que favorece o crescimento dos cristais.

4.2.1.3. Parâmetros de rede e Volume da célula unitária

Os valores dos parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do tipo wurtzita do ZnO - a e c - e o volume desta célula unitária foram calculados e são ilustrados nas Tabelas 4.2. e 4.3, em função do tempo de síntese das amostras. Estes valores são comparados com os valores reais teóricos obtidos através da ficha JCPDS 89-1397, onde $a = 3.2530 \text{ \AA}$, $c = 5.2130 \text{ \AA}$ e $V_{\text{cu}} = 47,77 \text{ \AA}^3$.

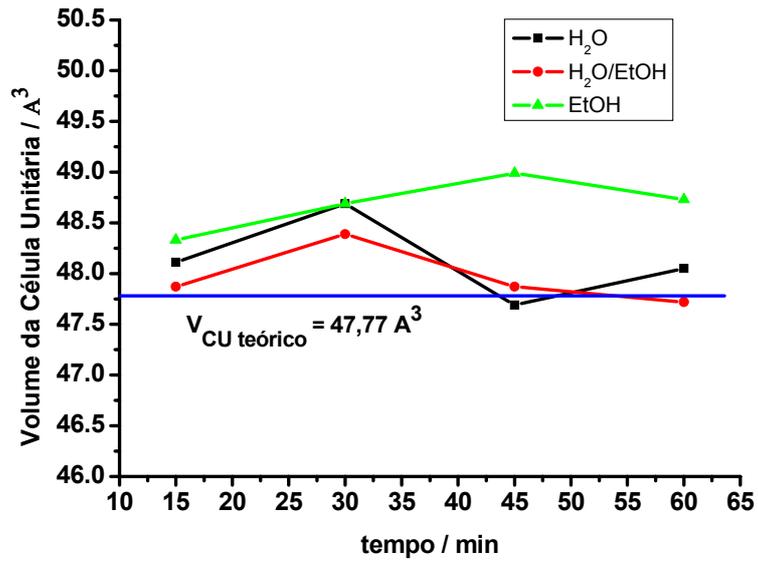
Todos os valores calculados mostram que há pouca variação no tamanho da célula unitária. As mudanças do meio reacional e variação no tempo de síntese não provocam mudanças significativas nos parâmetros de rede a e c que venha influenciar no volume da célula unitária. Porém, se compararmos todas as amostras as que apresentam uma maior variação no volume da célula unitária são as sintetizadas em NaOH (Figura 4.25). Provavelmente, a presença dos íons de cargas opostas, favorecida pelo NH_4OH leva a um sistema mais homogêneo.

Tabela 4.2. Valores calculados dos Parâmetros de rede e volume da célula unitária (V_{cu}) de ZnO em função do tempo de síntese.

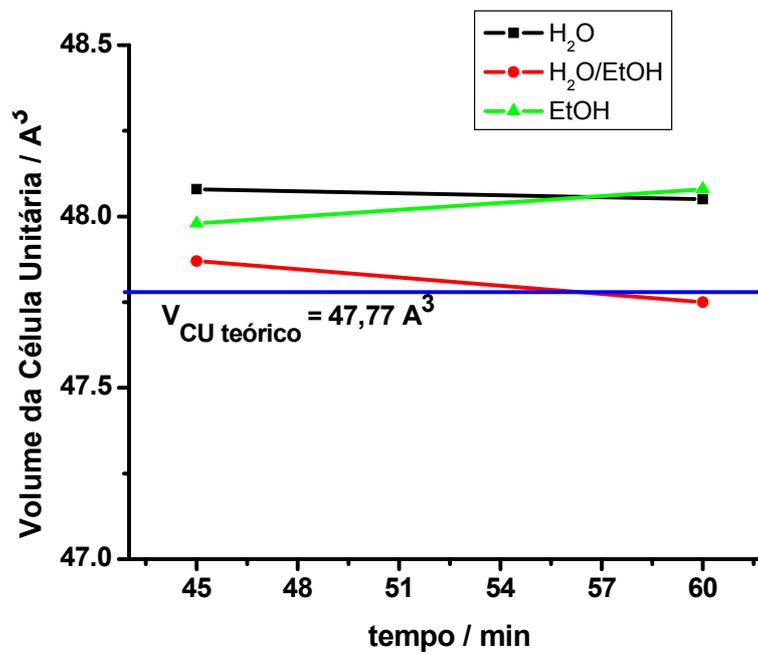
ZnO alcalinizado com NaOH					
Meio	Tempos de síntese				
H₂O	Parâmetros de rede	15 min	30 min	45 min	60 min
	a (Å)	3,26	3,27	3,25	3,26
	c (Å)	5,22	5,24	5,20	5,22
	V_{cu} (Å³)	48,1	48,7	47,7	48,1
H₂O/EtOH	Parâmetros de rede	15 min	30 min	45 min	60 min
	a (Å)	3,26	3,27	3,26	3,25
	c (Å)	5,21	5,23	5,21	5,21
	V_{cu} (Å³)	47,9	48,4	47,9	47,7
EtOH	Parâmetros de rede	15 min	30 min	45 min	60 min
	a (Å)	3,27	3,27	3,28	3,28
	c (Å)	5,23	5,25	5,25	5,24
	V_{cu} (Å³)	48,3	48,7	49,0	48,7

Tabela 4.3. Valores calculados dos Parâmetros de rede e volume da célula unitária (V_{cu}) de ZnO em função do tempo de síntese.

ZnO alcalinizado com NH₄OH			
Meio	Tempos de Síntese		
H₂O	Parâmetros de rede	45 min	60 min
	a (Å)	3,26	3,26
	c (Å)	5,22	5,23
	V_{cu} (Å³)	48,1	48,1
H₂O/EtOH	Parâmetros de rede	45 min	60 min
	a (Å)	3,26	3,25
	c (Å)	5,21	5,21
	V_{cu} (Å³)	47,9	47,8
EtOH	Parâmetros de rede	45 min	60 min
	a (Å)	3,26	3,26
	c (Å)	5,22	5,22
	V_{cu} (Å³)	48,0	48,1



(a)



(b)

Figura 4.25. Volume da célula unitária de ZnO em função do tempo de síntese. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizadas com NH₄OH.

4.2.2. Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (IV)

A análise do espectro de IV na região compreendida entre 400-4000 cm^{-1} , para todas as amostras (Figura 4.26), mostra a presença de bandas largas características de ZnO indicando uma certa organização a curto alcance. As vibrações entre 4000 e 1000 cm^{-1} estão relacionadas principalmente a grupos orgânicos e água e as vibrações em frequências menores que 1000 cm^{-1} estão relacionadas principalmente a grupos inorgânicos, envolvendo o Zn na rede.

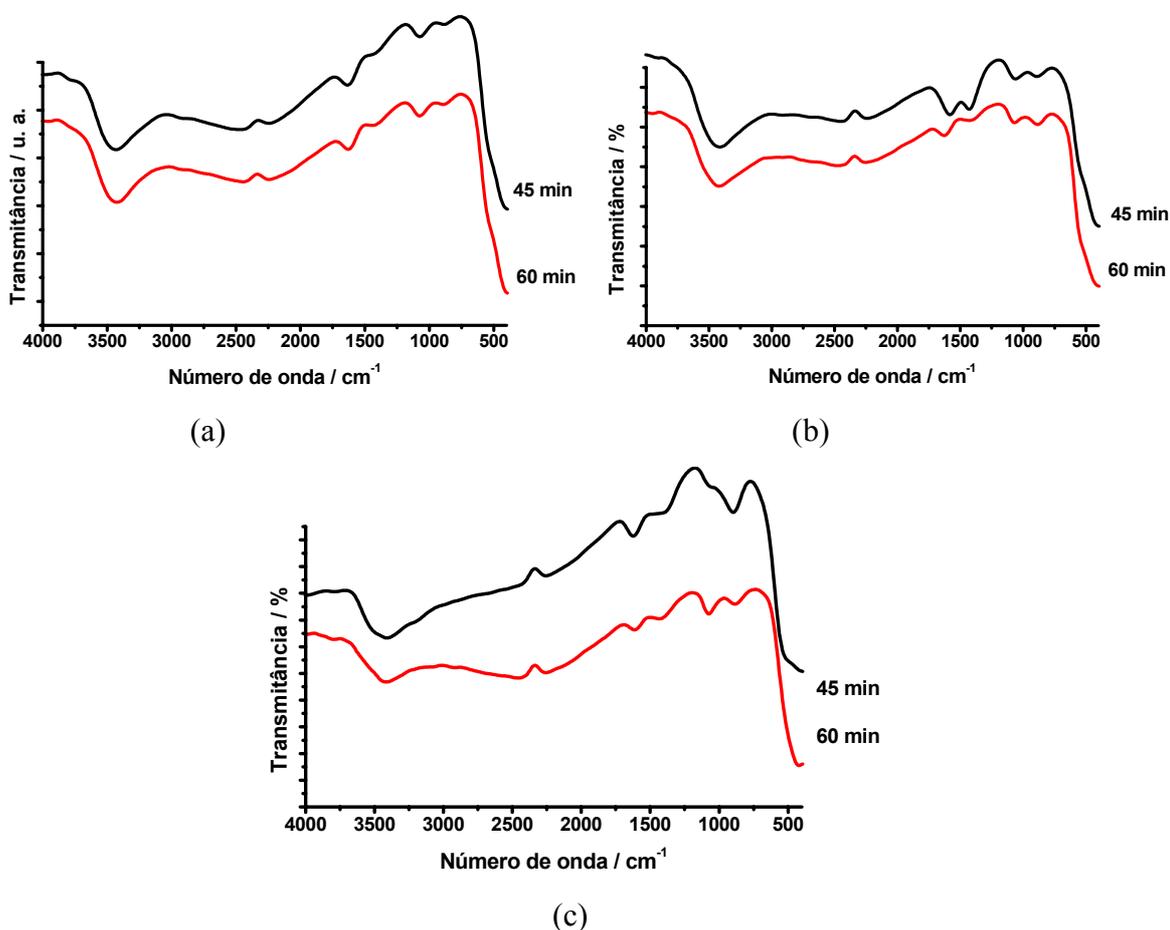


Figura 4.26. Espectro vibracional na região do IV do ZnO sintetizado em 100 °C, alcalinizado por NaOH. (a) meio aquoso; (b) meio aquoso/etanólico; (c) meio etanólico.

Nos espectros vibracionais das amostras obtidas em meio aquoso (Figura 4.26.a), aquoso etanólico (Figura 4.26.b) ou etanólico (Figura 4.26.c), pode-se observar a presença de uma banda larga em torno de 3425-3433 cm^{-1} que corresponde a

estiramento de grupos OH⁻ devido à presença de água de hidratação nas amostras. Os modos de vibração das ligações C=O e C-O do grupo acetato (CH₃COO⁻) são observados em 1627-1635 e 1426-1428 cm⁻¹, respectivamente. As bandas em torno de 1072 e 1074 cm⁻¹ são atribuídas às ligação Me-OH⁻. Estes grupos foram observados devido ao excesso de íons acetato e OH⁻ em solução, que permanecem ligados ao metal devido ao aumento de pressão durante a síntese ou que durante o processo de lavagem e secagem não foram eliminados. Outros picos na região de 880 e em torno de 400-430 cm⁻¹ são atribuídos ao estiramento da ligação Zn-O, mostrando assim a formação desta, indicando um certo grau de ordem a curto alcance do material [91,93,97].

Um ponto importante a ser observado é a maior definição da banda em torno de 880 cm⁻¹, à medida que se aumenta a quantidade de etanol no sistema. No sistema contendo apenas etanol, observa-se ainda que um tempo maior de síntese favorece a incorporação de grupos hidroxila ao sistema, ao mesmo tempo que aumenta a desordem a curto alcance.

4.2.3. Espectroscopia vibracional Raman

A técnica de espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais nanocristalinos. Ela fornece informações importantes para a complementação do estudo das mudanças estruturais no material, além de adicionar informações a respeito dos parâmetros estruturais de ordem a curto alcance, por ser muito sensível à qualidade do cristal, à microestrutura da rede cristalina e aos defeitos estruturais. Esta técnica é sensível à ordem a curto alcance, na ordem de aproximadamente 5 células unitárias, de modo que os espectros Raman para sólidos cristalinos têm um comportamento particular, uma vez que toda a rede cristalina sofre vibração produzindo um efeito macroscópico cujos modos são chamados de fônons.

As frequências dos fônons e a intensidade de espalhamento determinados pela espectroscopia Raman pode levar a conclusões a respeito de parâmetros tais como ligação e estrutura bem como aos desvios da idealidade cristalina.

A célula unitária do ZnO, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Com base nestes dados e na teoria de grupo, o ZnO apresenta oito conjuntos de modos Raman ópticos (modos fônons) no ponto Γ da zona de Brillouin no monocristal de ZnO e pode ser escrito da seguinte forma:

$$\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2$$

Os modos A_1 e E_1 e E_2 são ativos no Raman e esperados no espectro [91,98]. Além disso, os A_1 e os E_1 são polares e se separam em fônons ópticos longitudinais (LO) e ópticos transversais (TO) com frequências diferentes [98] devido aos campos elétricos macroscópicos associados com os fônons LO. As forças interatômicas a curto alcance causam uma anisotropia, e os modos A_1 e E_1 têm frequências diferentes. Devido às forças eletrostáticas dominarem a anisotropia nas forças a curto alcance, a separação de TO-LO é maior do que a A_1 - E_1 . Para as vibrações da estrutura com simetria A_1 e E_1 , os átomos se movem paralela e perpendicularmente ao eixo central c , respectivamente. Os modos A_1 e E_1 são ativos no Raman e no Infravermelho. Os dois modos não-polar E_2 [$E_2^{(1)}$, $E_2^{(2)}$] inativos no Infravermelho, são ativos no Raman. O modo B_1 é inativo tanto no Infravermelho quanto no Raman (modos silenciosos) [99].

Alguns pesquisadores como Gao et al [98], Mohajerani et al [90], Ashkenov et al [99], Windisch, Jr. et al. [100], Cuscó et al. [101] e Lima et al [58] têm relatado os modos vibracionais ativos no Raman e suas regiões para o ZnO, como descrito na Tabela 4.4.

Tabela 4.4. Modos Raman e suas atribuições segundo diferentes autores.

Modos Raman (cm^{-1})						
Modos	GAO et al	Mohajerani et al	Ashkenov et al	Windisch, Jr. et al	Cuscó et al.	Lima et al
E_2^{baixo}	-	-	102	-	99	-
$2E_2^{\text{baixo}}$	-	-	-	-	203	-
$B_1^{\text{alto}} - B_1^{\text{baixo}}$	-	-	-	-	284	-
$E_{2H} - E_{2L}$	-	345	-	-	333	330
(multifônon)						
A_{1T}	392	280	379	380	378	380
E_{1T}	428	-	410	-	410	-
E_2^{alto}	438	440	437	437	438	435
E_{1T}	584	577	591	540, 584	590	537
E_{1L}	-	-	-	1000	1158	1095

No presente trabalho, os espectros Raman do ZnO sintetizados em diferente tempos são ilustrados nas **Erro! Fonte de referência não encontrada.** e 4.28. Os picos observados e suas atribuições são descritos na Tabela 4.5 e Tabela 4.6 são comparados com os modos reportados pelos referidos autores.

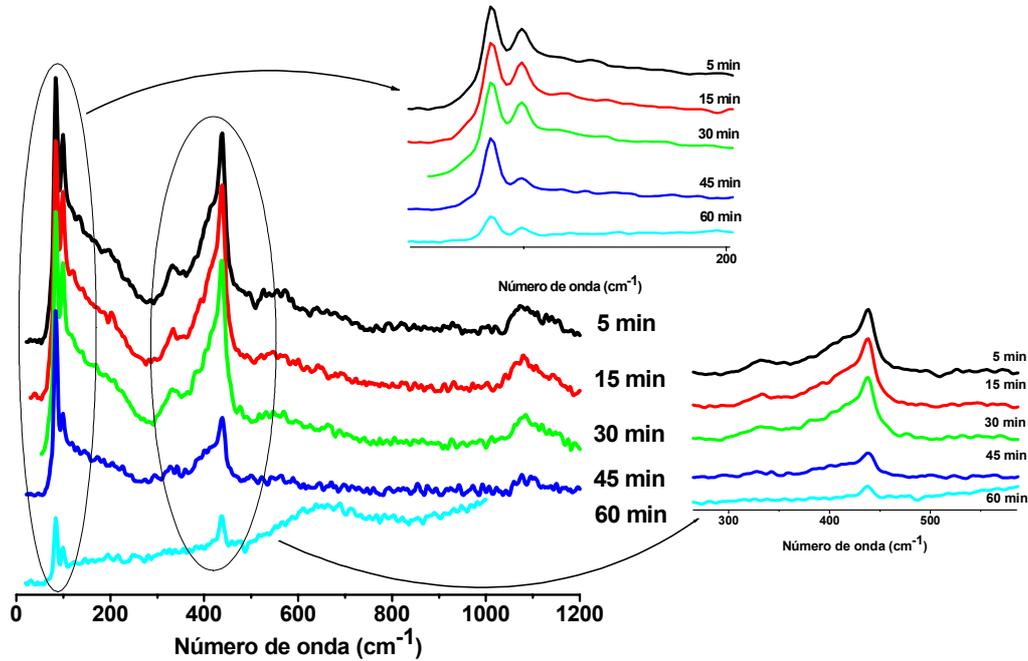


Figura 4.27. (a) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NH_4OH , a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em meio aquoso.

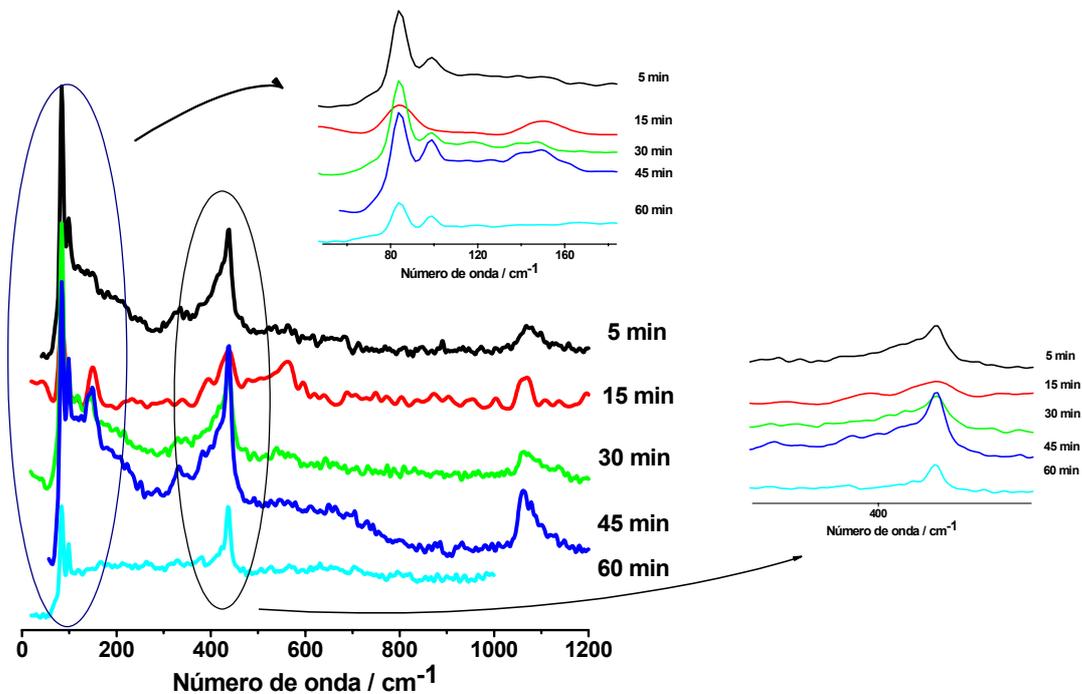


Figura 4.27. (b) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NH_4OH , a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em meio etanólico.

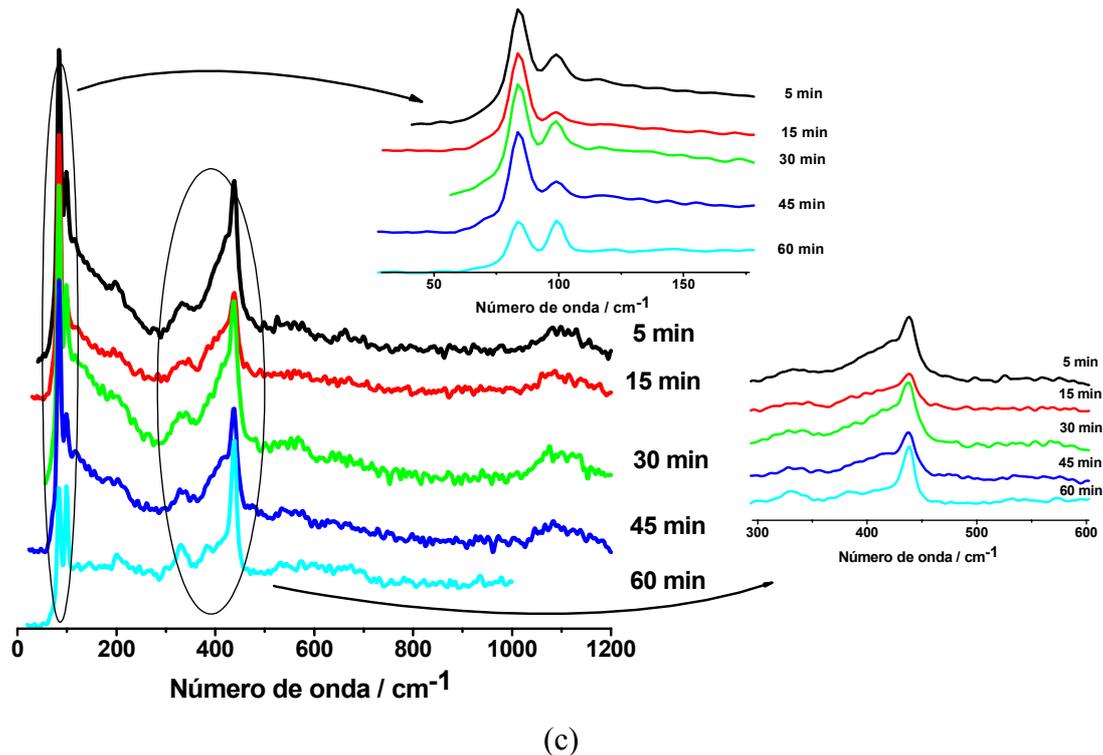


Figura 4.27. (c) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NH_4OH , a $100\text{ }^\circ\text{C}$ em meio aquoso/etanólico

Partindo da região de menor e de média energia, pode-se observar picos de vibração Raman em torno de $99\text{-}102\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao modo E_2^{baixo} , em torno de $185\text{-}203\text{ cm}^{-1}$ atribuído a $2E_2^{\text{baixo}}$ e em $437\text{-}440\text{ cm}^{-1}$ que é atribuído ao modo E_2^{alto} , sendo todos estes modos envolvidos principalmente com a movimentação de Zn na rede [58,91,98-101]. O modo E_2^{alto} é o principal da fase wurtzita do ZnO. Na região de maior energia, é possível observar a presença de um pico em torno de $1061\text{-}1098\text{ cm}^{-1}$ atribuído ao modo E_{1L} está associado à overtones e/ou combinação de bandas [58].

Os picos de vibração em torno de $537\text{-}584\text{ cm}^{-1}$ são atribuídos aos modos $E_1(\text{LO})$ envolvidos com defeitos estruturais formados por vacâncias de oxigênio, Zn_i e portadores de carga livres [58,91,98]. A baixa intensidade desses picos indica uma pequena densidade de vacâncias de oxigênio. Esse fato é confirmado pela presença de um modo E_2 mais forte e de um modo $E_1(\text{LO})$ mais fraco [58]. Além disso, a banda A_{1T} , em torno de 380 cm^{-1} , indica a presença de um grau de ordem-desordem no sistema, e é observada para as amostras sintetizadas em 60 min. Na presença de NH_4OH tal modo é observado para as amostras sintetizadas em meio etanólico e aquoso/etanólico, enquanto que com NaOH , o modo A_{1T} é observado para as amostras sintetizadas em meio aquoso e em aquoso/etanólico. Dessa maneira, no geral, as amostras sintetizadas em meio

etanólico mostram-se mais desordenadas a curto alcance com uma maior quantidade de vacâncias de oxigênio na estrutura.

Tabela 4.5. Modos Raman das amostras de óxido de zinco sintetizada em diferentes solventes e alcalinizada com NH_4OH , e suas atribuições segundo dados da literatura.

ZnO alcalinizado com NH_4OH						
Meio	Modos Raman (cm^{-1})					
	5 min	15 min	30 min	45 min	60 min	Atribuições
H₂O	83,60	83,60	83,60	83,60	83,60	-
	99,02	99,02	99,02	99,02	99,02 _f	E_2^{baixo}
	332,38	334,31	332,38	331,95 _f	-	$E_{2H}-E_{2L}$ (MF)
	438,45	438,45	438,45	438,45	436,52 _f	E_2
	571,52 _f	546,47 _f	545,49 _f	563,80 _f	-	$E_1(LO)$
	1072,94	1078,72	1084,51	1076,80 _f		E_{1L}
EtOH	83,60	83,60	83,60	83,60	83,60	-
	99,02	99,02	99,02	99,02	99,02	E_2^{baixo}
	-	-	-	149,17	149,17	
	335,51	-	330,45	332,38	-	$E_{2H}-E_{2L}$ (MF)
	-	-	-	-	380,58	A_{1T}
	438,45	438,45	438,45	438,45	436,52	E_2
	-	560,28	538,73 _f	538,47 _f	-	$E_1(LO)$
	1069,08	1065,11	1063,30	1061,37		E_{1L}
EtOH e H₂O	83,60	83,60	83,60	83,60	83,60 _f	-
	99,02	99,02	99,02	99,02	99,02 _f	E_2^{baixo}
	197,38	196,12	189,67	185,81	201,23	$2E_2^{\text{baixo}}$
	332,38	334,06	340,09	340,09	330,45	$E_{2H}-E_{2L}$ (MF)
	-	-	-	-	383,21	A_{1T}
	438,45	438,45	436,52	438,45	382,52	E_2
	566,79 _f	565,73 _f	563,60 _f	535,90 _f	573,45 _f	$E_1(LO)$
	1098,01	1086,44	1076,80	1084,51		E_{1L}

Legenda: f – fraco; MF - multifônon

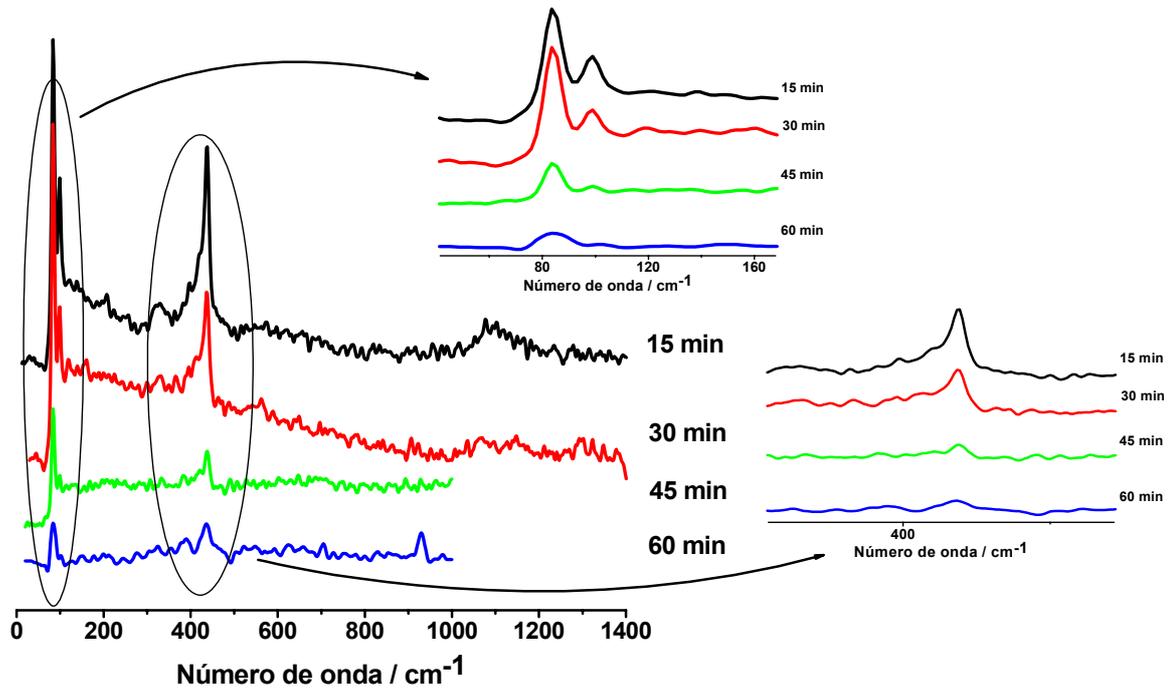


Figura 4.28. (a) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NaOH, a 100 °C em meio aquoso.

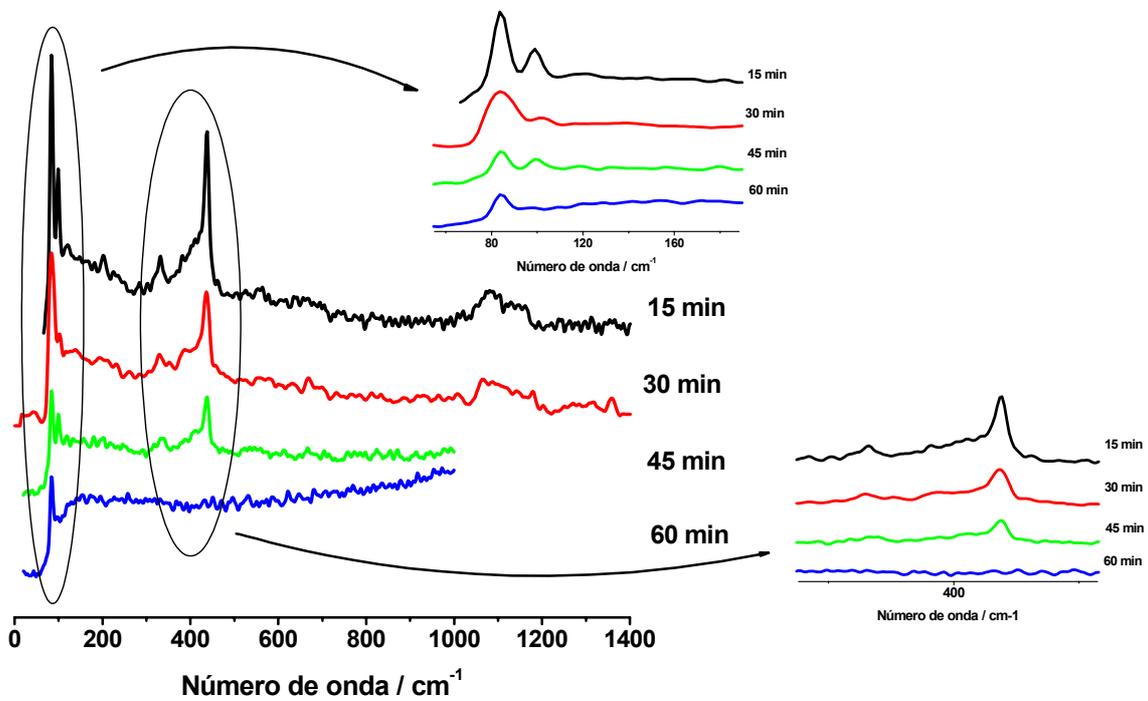


Figura 4.28. (b) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NaOH, a 100 °C em meio etanólico.

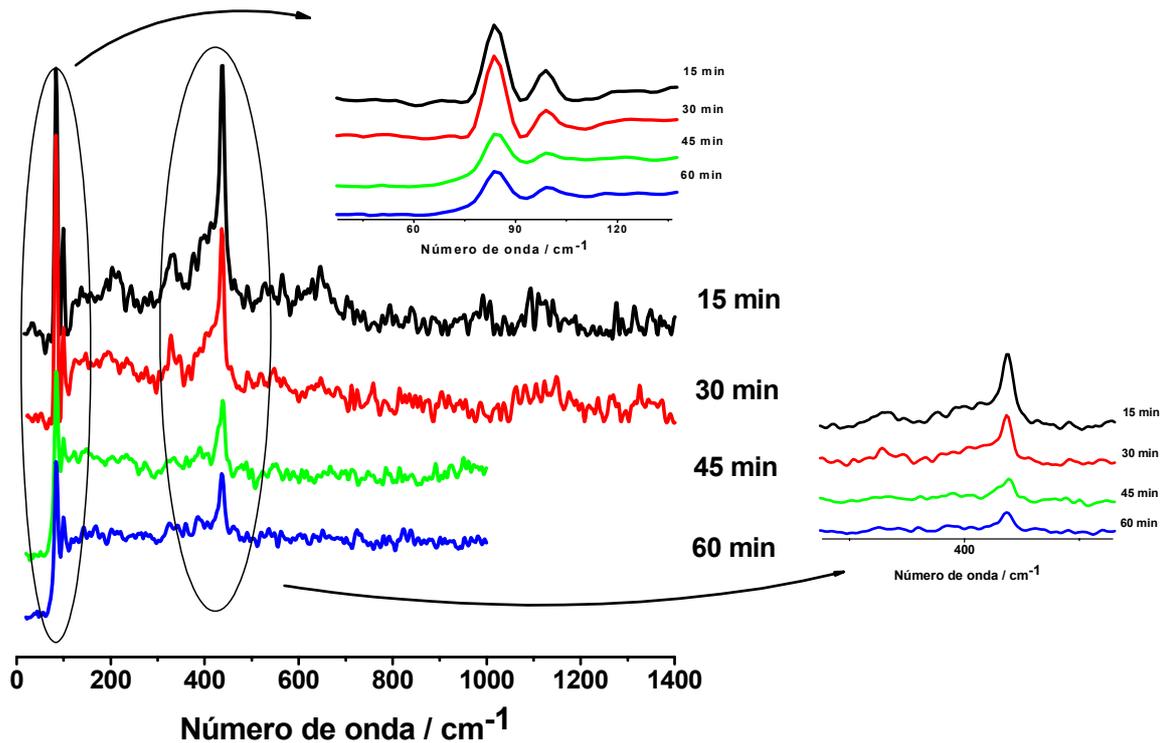


Figura 4.28.. (c) Espectro Raman do ZnO alcalinizado por NaOH, a 100 °C em meio aquoso/etanólico.

Analisando os espectros Raman e as ampliações das regiões compreendidas entre 0 e 220 cm^{-1} , pode-se observar que ocorre uma diminuição das intensidades dos picos sem deslocamento com o aumento do tempo de síntese, da mesma forma ocorre na região entre 300 e 700 cm^{-1} . Por outro lado, a região entre 800 a 1200 cm^{-1} dos espectros de todas as amostras apresenta uma diminuição de intensidade dos picos não tão significativa quanto a das outras regiões, mas, pequenos deslocamentos dos picos podem ser observados o que indica que os materiais se desorganizam a curto alcance quando se eleva o tempo de síntese, de modo que um certo grau de organização estrutural do material pode ser conseguida facilmente em baixo tempo de síntese e sob o efeito das microondas.

Tabela 4.6. Modos Raman das amostras de óxido de zinco sintetizada em diferentes solventes e alcalinizada com NaOH, e suas atribuições segundo dados da literatura.

ZnO alcalinizado com NaOH					
Meio	Modos Raman (cm ⁻¹)				
H ₂ O	15 min	30 min	45 min	60 min	Atribuições
	83,6	83,6	83,6	83,6	-
	99,0	99,0	99,0 _f	-	<i>E</i> ₂ ^{baixo}
	203,2	193,5 _f	-	-	2 <i>E</i> ₂ ^{baixo}
	334,3	328,5	332,0 _f	-	<i>E</i> _{2H} - <i>E</i> _{2L} (MF)
	-	-	-	384,2	<i>A</i> _{1T}
	438,4	436,5	438,4 _f	436,5	<i>E</i> ₂
	-	548,4 _f	-	-	<i>E</i> ₁ (<i>LO</i>)
1094,2	1118,2	-	-	<i>E</i> _{1L}	
EtOH	15 min	30 min	45 min	60 min	Atribuições
	83,6	83,6	83,6	83,6	-
	99,0	101,7 _f	99,0 _f	-	<i>E</i> ₂ ^{baixo}
	201,2	200,8 _f	-	-	2 <i>E</i> ₂ ^{baixo}
	332,4	330,4	332,4 _f	-	<i>E</i> _{2H} - <i>E</i> _{2L} (MF)
	438,4	436,5	438,4 _f	-	<i>E</i> ₂
	556,2 _f	667,9 _f	-	-	<i>E</i> ₁ (<i>LO</i>)
	1082,3	1085,7	-	-	<i>E</i> _{1L}
H ₂ O/ EtOH	15 min	30 min	45 min	60 min	Atribuições
	83,6	83,6	83,6	83,6	-
	99,0	99,0	99,0 _f	99,0 _f	<i>E</i> ₂ ^{baixo}
	203,2	193,5	185,8	-	2 <i>E</i> ₂ ^{baixo}
	333,5	328,5	340,1 _f	-	<i>E</i> _{2H} - <i>E</i> _{2L} (MF)
	-	-	-	382,34	<i>A</i> _{1T}
	438,4	436,5	438,4 _f	436,5 _f	<i>E</i> ₂
	646,7 _f	647,1 _f	-	-	<i>E</i> ₁ (<i>LO</i>)
1094,2	1148,2	-	-	<i>E</i> _{1L}	

Legenda: f – fraco; MF - multifônon

Quando todos os resultados das amostras alcalinizadas com NaOH são comparados com os das amostras sintetizadas usando o NH_4OH como alcalinizante, pode-se observar que muitos dos modos vibracionais presentes nas amostras alcalinizadas com NH_4OH não são observados nas amostras alcalinizadas com NaOH. Durante a síntese de ZnO em condições hidrotermais usando NH_4OH como alcalinizante, há formação de dois precursores envolvendo o íon Zn^{2+} , o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e o $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ que podem facilitar a cristalização de ZnO.

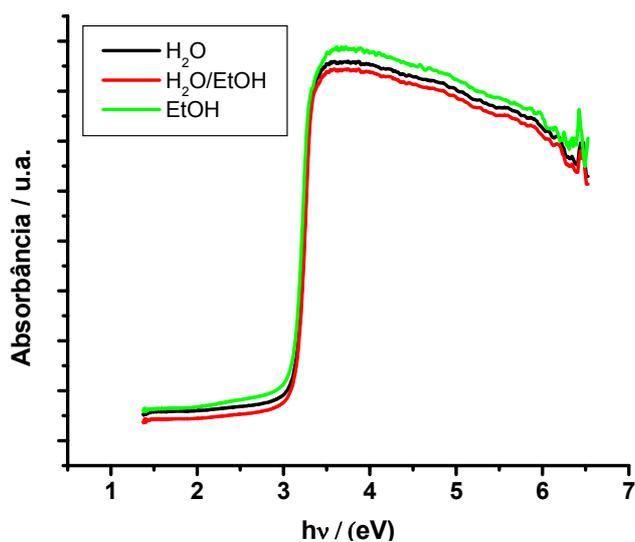
Conforme já foi discutido, como estes dois precursores apresentam cargas opostas, eles, em solução e sob ação das microondas, tendem a se movimentarem mais livremente em solução de modo a sofrerem uma atração mais forte, o que favorece a formação de núcleos de ZnO levando a sua cristalização.

Por outro lado, quando o NaOH é usado como alcalinizante, apenas um precursor é formado, o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$. Este, por estar rodeado por moléculas de água, tendem a sofrerem repulsão por outros precursores de $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ vizinhos, impedindo que os núcleos de ZnO sejam formados e assim leve a cristalização do mesmo. Dessa forma, pode-se dizer que as amostras quando sintetizadas na presença de NH_4OH têm uma cristalização favorecida, de modo que elas apresentam um grau de ordem a curto alcance maior do que na presença de NaOH.

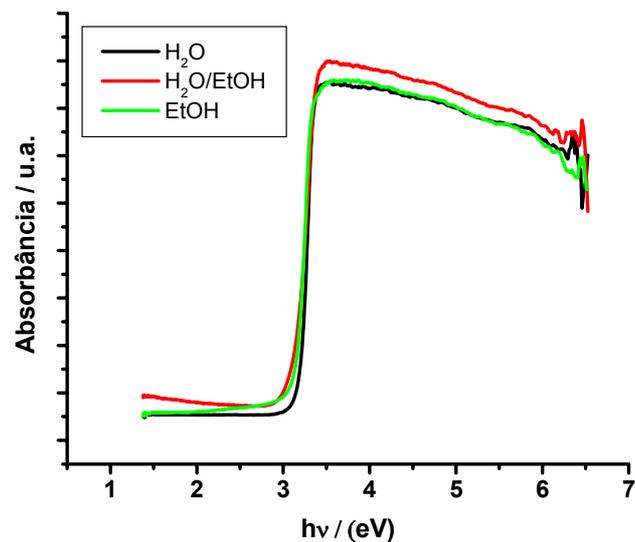
O modo vibracional Raman A_{1T} em torno de 380 cm^{-1} , que indica a relação ordem-desordem no sistema, é observado apenas para as amostras sintetizadas em maior tempo, no caso 60 min. Porém ele depende do meio e da base utilizada no processo. Quando se utiliza NH_4OH o modo A_{1T} só é observado para as amostras sintetizadas em meio etanólico e aquoso/etanólico, enquanto que para as amostras contendo NaOH, as que apresentam tal modo são as sintetizadas em meio aquoso e em aquoso/etanólico, indicando que estas amostras apresentam um certo equilíbrio de ordem-desordem a curto alcance.

4.2.4. Espectroscopia de Absorção na Região do Ultravioleta-Visível (UV-vis)

Os resultados de espectroscopia de UV-visível são apresentados na Figura 4.29. Foram calculados valores de “gap” de 3,1 eV, o que está em boa concordância com a literatura, que indica um gap de 3,2 eV [102]. Observa-se pouca diferença na cauda de Urbach, que está relacionada ao grau de desordem a curto alcance em um semicondutor.



(a)

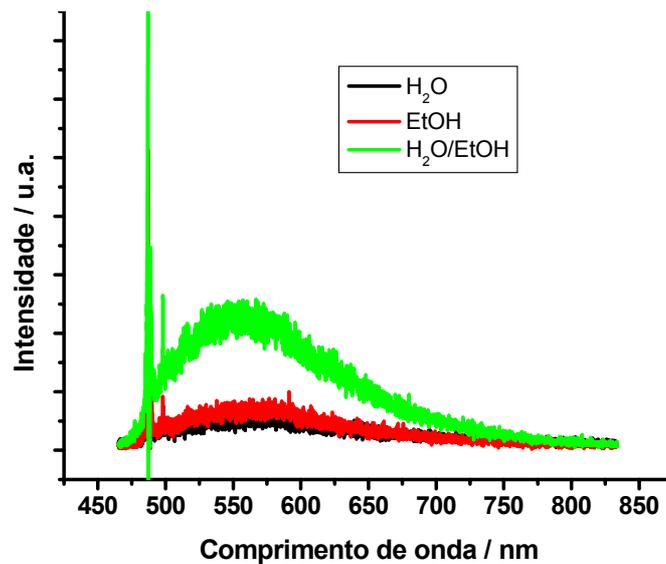


(b)

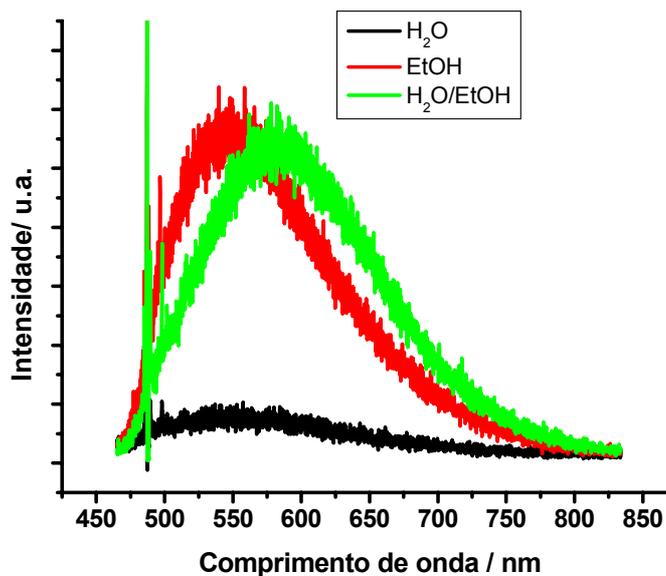
Figura 4.29. Espectro de reflectância do óxido de zinco sintetizado em diferentes solventes por 60 min. (a) alcalinizado com NH_4OH ; (b) alcalinizado com NaOH .

4.2.5. Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência está diretamente relacionada à presença de defeitos na estrutura cristalina, como vacâncias de oxigênio e distorções estruturais que levam à presença de clusters com diferentes coordenações. Em função disso, nesse trabalho, os espectros fotoluminescentes foram utilizados como uma indicação da organização a curto e médio alcance. Os resultados são ilustrados na Figura 4.30.



(a)

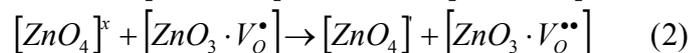
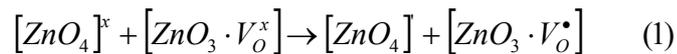


(b)

Figura 4.30. Espectro fotoluminescente de ZnO, sintetizado em 100 °C por 60 min, em diferentes meios. (a) alcalinizado com NaOH; (b) alcalinizado com NH₄OH.

Pode-se observar que todas as amostras apresentaram bandas largas de emissão na região verde do espectro eletromagnético, características de materiais desordenados, apesar dos picos bem definidos observados nos difratogramas de raios-X. Este resultado está de acordo com o que foi relatado na literatura a respeito do óxido de zinco, quando sintetizado em condições hidrotermais com ou sem microondas, que indica uma banda de emissão fotoluminescente deste material quando excitado usando um comprimento de onda de 488 nm, predominantemente na região verde [58].

De acordo com Lima et al. [58], a síntese hidrotermal leva à formação de defeitos, que distorcem os tetraedros ZnO_4 , ou levam à formação de poliedros de ZnO_3 , favorecendo a emissão fotoluminescente. Este grau de ordem/desordem segundo Lima et al [58] está associada com a modulação de oxigênio em relação ao cluster $[ZnO_4]$ aumentando a interação entre os clusters $[ZnO_3]$ e as espécies V_O^x , V_O^\bullet , $V_O^{\bullet\bullet}$ criando clusters complexos, segundo as equações (1) e (2), utilizando a notação de Kroger-Vink:



Assim, com a criação destes clusters complexos pelas vacâncias de oxigênio, são formados novos níveis intermediários no band gap, que podem ser atribuídos aos centros de zinco - vacâncias de oxigênio.

No presente trabalho, as bandas observadas são diferentes dependendo do meio em que as amostras foram sintetizadas. Este comportamento pode estar relacionado com os diferentes tipos de defeitos formados durante a síntese hidrotermal.

Dentre todas as amostras de óxido de zinco sintetizadas por 60 min, as que apresentam uma maior energia de emissão na região do verde são as alcalinizadas com NH_4OH quando comparadas com as amostras com $NaOH$. Estes resultados estão mostrados na Tabela 4.7

Tabela 4.7. Bandas de emissão fotoluminescentes.

Amostras		Deconvolução das bandas de emissão fotoluminescente							
Alcalinizadas com NH ₄ OH	Meio	1°		2°		3°		4°	
		Pico (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Área (%)
	H ₂ O	506	6	549	60	650	18	755	16
	EtOH	501	2,5	544	61	616	22	689	12,5
	H ₂ O/EtOH	516	12	579	54	654	26	744	8
Alcalinizadas com NaOH	Meio	1°		2°		3°		4°	
		Pico (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Área (%)	Pico (nm)	Área (%)
	H ₂ O	506	15	566	46	658	21	757	18
	EtOH	506	14	553	47	614	18	679	21
	H ₂ O/EtOH	514	8	553	55	614	18	683	19

Para as amostras com NaOH, as principais bandas de emissão estão localizadas em 566 (46%), 553 (47%) e 553 nm (55%) quando estas amostras são sintetizadas em meio aquoso, etanólico e aquoso/etanólico, respectivamente. Da mesma forma ocorre para as amostras alcalinizadas com NH₄OH onde tais emissões se localizam em 549 (60%), 544 (61%) e 579 nm (54%) para os mesmos meios. Comparando-se os meios, observa-se que as bandas de emissão das amostras sintetizadas em meio aquoso alcalinizada com NaOH e em meio aquoso/etanólico com NH₄OH são deslocadas para uma região de maior comprimento de onda – menor energia. Isso mostra que estas amostras apresentam uma maior quantidade de defeitos em níveis mais profundos no band gap (Figura 4.29). Estes resultados estão diretamente relacionados aos dados de espectroscopia Raman (**Erro! Fonte de referência não encontrada. e Erro! Fonte de referência não encontrada.**). A presença do modo ativo, A_{1T}, em torno de 380 cm⁻¹ indica um maior grau de ordem/desordem estrutural para a amostra sintetizada em meio aquoso/etanólico em NH₄OH. Para o meio aquoso, alcalinizado com NaOH, observa-se uma maior intensidade relativa dessa banda do que em outros meios.

Comparando as bandas de emissão de todas as amostras com NH₄OH e NaOH pode-se observar, claramente, que as amostras alcalinizadas com NH₄OH apresentam

uma energia de emissão mais alta, com exceção da amostra em meio aquoso/etanólico. Nos meios aquoso ou etanólico, a mais alta energia de emissão observada é caracterizada pela presença de uma maior quantidade de defeitos em níveis rasos, características de sistemas mais ordenados. Conforme já discutido, com o NH_4OH presente na solução, o processo de cristalização do ZnO ocorre é favorecido devido à formação dos íons $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ que se atraem em solução.

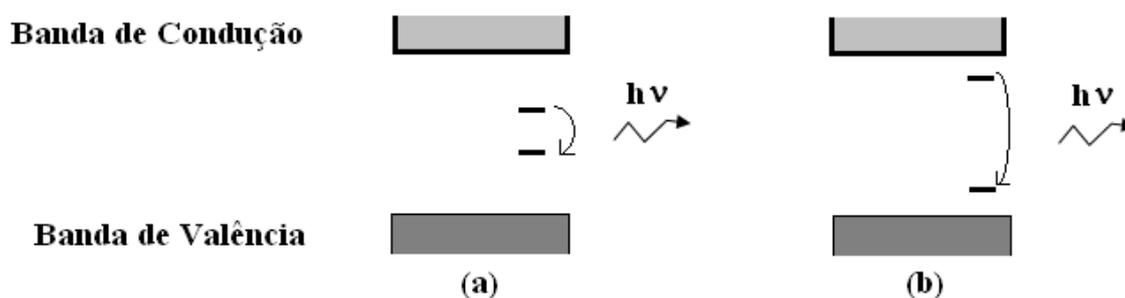


Figura 4.31. Esquema dos defeitos em níveis profundos (a) e em níveis rasos (b), no band gap.

Como já comentado, em relação ao meio aquoso/etanólico, ocorre o efeito oposto. Acredita-se que ocorre o aumento de pressão associado à mobilidade dos íons em solução, que favorece uma cristalização mais rápida, o que pode levar a uma maior desordem a curto alcance, e assim a um melhor balanço ordem:desordem estrutural e conseqüentemente a uma emissão fotoluminescente em mais alta energia, do que na presença de NaOH . Cabe ressaltar que a síntese pelo método hidrotermal de microondas tende a formar estruturas mais desordenadas a curto alcance, pelo aprisionamento de hidroxilas na rede, como mostrado nos espectros IV.

Conclusões

5. CONCLUSÕES

- ✓ No estudo do processo de cristalização do ZnO em diferentes meios usando a técnica PDSC, o meio etanólico foi o que apresentou menor temperatura de cristalização, uma vez que grande parte deste solvente já se encontra em fase vapor, aumentando assim a pressão interna no sistema e consequentemente favorecendo a cristalização do ZnO;
- ✓ Através da análise de PDSC das amostras, observa-se que o NaOH teve um papel chave no processo de cristalização do ZnO, uma vez que favorece a formação de um intermediário, que se decompõe formando o ZnO;
- ✓ O ZnO com morfologias variadas foram facilmente obtidas pelo método hidrotermal de microondas, sendo que tais estruturas variam de acordo com o meio, com a base e com o tempo de síntese;
- ✓ As imagens de FEG das amostras alcalinizadas com NaOH mostraram a formação de nanopartículas que crescem formando bastões e placas em menor tempo de síntese, com tamanhos que variam de 20 e 450 nm. Os tamanhos destas estruturas aumentaram quando do tempo de síntese foi elevando, assim as estruturas apresentaram tamanhos de 515 nm a 1.3 μm , indicando que o tamanho das partículas pode ser facilmente controlado. As flores só foram observadas para a síntese em água;
- ✓ Quando a base foi substituída por NH_4OH , estruturas na forma de batões, placas e clusters na forma de flores com tamanhos variados foram observados. Partículas menores também foram observadas. Os tamanhos destas estruturas estão na faixa de 20 – 570 nm para as amostras sintetizadas em menor tempo, e de 100 a 1,5 μm quando sintetizadas em tempo mais elevado. Nesse caso, flores foram observadas em meio aquoso e aquoso/etanólico;
- ✓ Todas as amostras de ZnO foram facilmente obtidas em baixo tempo pelo método hidrotermal de microondas. Todas as amostras apresentaram-se cristalinas, monofásicas, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita;

- ✓ Dentre as amostras alcalinizadas com NaOH, a que apresenta maior cristalinidade é a sintetizada em meio aquoso. Pois, devido aos íons Na^+ e OH^- terem uma maior mobilidade na água, os íons OH^- interagem mais com os íons de Zn^{2+} levando a formação do intermediário $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ favorecendo a cristalização. Por outro lado, a amostra mais cristalina no sistema contendo NH_4OH é a sintetizada em meio etanólico, pois com o solvente na fase vapor e com a formação de dois compostos intermediários de cargas opostas, o $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ e o $\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ que se atraem fortemente durante a síntese, a formação de ZnO é mais favorável;

- ✓ As amostras sintetizadas e alcalinizadas com NH_4OH são mais cristalinas que as alcalinizadas com NaOH. Essa maior organização a curto e longo alcance para as amostras com NH_4OH é devido à formação destes dois compostos intermediários o que favorece o processo de cristalização do ZnO; esse fato se reflete nos resultados de espectroscopia Raman, espectroscopia de emissão fotoluminescente e difração de raios-X.

André Luiz Menezes de Oliveira

Sugestões

6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A partir de todos os resultados obtidos neste trabalho idéias foram originadas para realização de outros trabalhos nos quais se constituem.

- ✓ Sintetizar o ZnO com a presença de vários tipos de surfactantes, de modo a controlar ainda mais o tamanho e morfologia das partículas;
- ✓ Sintetizar o ZnO em um menor tempo de síntese, no caso 1 min e 30 s;
- ✓ Realizar a síntese de ZnO seguindo outras rotas, variando o meio e concentração das bases utilizadas;
- ✓ Obter outros óxidos metálicos incluindo óxidos mistos de grande interesse tecnológico;
- ✓ Comparar a síntese Hidrotermal de microondas e outros métodos.

Referências

7. REFERÊNCIAS

- [1] GARCIA, N., Theory of scanning tunneling microscopy and spectroscopy: Resolution, image and field states, and thin oxide layers, *IBM Journal of Research and Development*, **30:533** 1986.
- [2]. IIJIMA, S., Helical Microtubules of Graphitic Carbon, *Nature*, **354:56** 1991.
- [3] BORSCHIVER, S. et al, Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **15:245** 2005.
- [4] MALAC, M., Microscopy of Nanostructures, *Micron*, **38:333** 2007.
- [5]. HU, J., Thermal Reduction Route to the Fabrication of Coaxial Zn/ZnO Nanocables and ZnO Nanotubes, *Chemistry of Materials*, **15:305** 2003.
- [6] CORRADI, A. B. et al, Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave–hydrothermal method, *Materials Research Bulletin*, **41:38** 2006.
- [7] CHENG, B. ; SAMULSKI, E. T., Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios, *Chemical Communications*, **986** 2004.
- [8] QIAN, D. et al, Comment on Catalysis and Temperature Dependence on the Formation of ZnO Nanoparticles and of Zinc Acetate Derivatives Prepared by the Sol-Gel Route, *Journal of Physical Chemistry B*, **108:15434** 2004.
- [9] YANG, Z. et al, Controlled Synthesis of CuO nanostructures by a simple solution route, *Journal of Solid State Chemistry*, **180:1390** 2007.
- [10]. JIA, B. ; GAO, L., Synthesis and characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method, *Materials Chemistry and Physics*, **100:351** 2006.

- [11] LIU, X. et al, Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, CuO₂, and Cu nanoparticles through a single-precursor route, *Materials Science and Engineering A*, **448:7** 2007.
- [12] SHAOPING, L. et al, Size effects in nanostructured ferroelectrics, *Physics Letters A*, **212:341** 1996.
- [13] SELBACH, S. M. et al, Decomposition and Crystallization of a Sol–Gel-Derived PbTiO₃ Precursor, *Journal of The American Ceramic Society*, **90:2649** 2007.
- [14] BLASSE, G. *Luminescence materials*. Berlin: Springer – Verlag, 1994.
- [15] YANHONG, L. et al, A study of Quantum Confinement Properties of Photogenerated Charges in ZnO Nanoparticles by Surface Photovoltage Spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry B*, **108:3202** 2004.
- [16] HEO, Y. W. et al, ZnO nanowire growth and devices, *Materials Science and Engineering Review*, **47:1** 2004.
- [17] DJURISIC et al, Green, Yellow, and Orange defect emission from ZnO nanostructures: Influence of excitation wavelength, *Applied Physics Letter*, **88:103107** 2006.
- [18] ZHANG, H. et al, Synthesis of flower-like ZnO nanostructures by an organic-free hydrothermal process, *Nanotechnology*, **15:622** 2004.
- [19]. SREEJA, V. ; JOY, P.A., Microwave–hydrothermal synthesis of γ -Fe₂O₃ nanoparticles and their magnetic properties, *Materials Research Bulletin*, **42:1570** 2007.
- [20]. HSU, Y. F. et al, Morphology and optical properties of ZnO nanostructures grown under zinc-rich and oxygen-rich conditions, *Journal Crystal Growth*, **304:47** 2007.

- [21] DU, N. et al, Low-temperature chemical solution route for ZnO based sulfide coaxial nanocables: general synthesis and gas sensor application, *Nanotechnology*, **18:115619 2007**.
- [22]. WU, C. et al, Controllable ZnO morphology via simple template-free solution route, *Materials Chemistry and Physics*, **102:7 2007**.
- [23] GERLING, J. E., Microwave-oven power: a technical review, *Journal of Microwave Power and Electromagnetic Energy*, **22:199 1987**.
- [24] ÖZGÜR, Ü. et al, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of Applied Physics*, **98:041301 2005**.
- [25] ZHANG, L. ; HUANG, H., Structural transformation of ZnO nanostructures, *Applied Physics Letters*, **90:023115 2007**.
- [26] PEARTON, S. J. et al, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Progress in Materials Science*, **50:293 2005**.
- [27] NORTON, D. P. et al, Charge carrier and spin doping in ZnO thin films, *Thin Solid Films*, **496:160 2006**.
- [28] LIN, W. Z., Nanostructure of Zinc Oxide, *Materials today*, **26 2004**.
- [29] PIANARO, S. A. Varistores de ZnO: Fatores determinantes em suas propriedades elétricas. São Carlos, 1990. Dissertação de Mestrado - Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos.
- [30] CALLISTER, WILLIAM D., Jr, Materials science and engineering: an introduction; LTC – Livro Técnicos e Científicos Editora 7ª edição, 2005.
- [31] WANG, Z. L., Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, *Journal of Physics: Condensed. Matter*, **16:R829 2004**.

- [32] LESKELÄ, M., Rare earths in electroluminescent and field emission display phosphors, *Journal of Alloys and Compounds*, **275-277:702** 1998.
- [33] MILLER et al, Junctions between CuOx and ZnOy in sensors for CO and catalysts for CO hydrogenation, *Journal of Materials Chemistry*, **7:2155** 1997.
- [34] ZHANG, H., Controllable Growth of ZnO Microcrystals by a Capping-Molecule-Assisted Hydrothermal Process, *Crystal Growth & Design*, **5:547** 2005.
- [35]. LIU, B. ; ZENG, H. C., Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm, *Journal of The American Chemical Society*, **125:4431** 2003.
- [36] TIEN, L. C. et al, Detection of hydrogen with SnO₂-coated ZnO nanorods, *Applied Surface Science*, **253:4748** 2007.
- [37] WEI, S. et al, First-principles studies on the Au surfactant on polar ZnO surfaces. *Physics Letters A* 363 (2007) 327–331. *Applied Surface Science* 253 (2007) 4748–4752.
- [38] GUPTA, T. K, Application of zinc oxide varistors, *Journal of the American Ceramic Society*, **73:1817** 1990.
- [39] MAHAN, G. D., Intrinsic Defects in ZnO varistors, *Journal of Applied Physics*, **54:3825** 1983.
- [40] PARIDA, K. M. et al, Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods, *Journal of Colloid and Interface Science*, **298:787** 2006.
- [41] KIM et al, Synthesis of oxide nanoparticles via microwave plasma decomposition of initial materials, *Surface & Coatings Technology*, **201 (2007) 5114–5120**.
- [42] CHENG. et al, Large-scale fabrication of ZnO micro-and nano-structures by microwave thermal evaporation deposition, *Journal of Crystal Growth*, **299:34** 2007.

- [43] LYU et al, Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires, *Chemical Physics Letters*, **363:134 2002**.
- [44] LIANG et al, Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires and nanorods by thermal oxidation of Zn precursors, *Materials Letters*, **62:1797 2008**.
- [45] HU et al, Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale, *Materials Chemistry and Physics* **106:58 2007**.
- [46] HUANG et al, Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide one-dimensional nanostructure with three-dimensional morphology, *Materials Science and Engineering B*, **150:187 2008**.
- [47] GUO et al, Microwave hydrothermal synthesis of barium titanate powders, *Materials Letters*, **60:3011 2006**.
- [48]. VERMA, S. et al, Synthesis of nanosized MgFe₂O₄ powders by microwave hydrothermal method, *Materials Letters*, **58:1092 2004**.
- [49] SUN, W. et al, Effects of chloride ions on hydrothermal synthesis of tetragonal BaTiO₃ by microwave heating and conventional heating, *Powder Technology*, **166:55 2006**.
- [50]. LEE et al, Microwave hydrothermal versus conventional hydrothermal preparation of Ni- and Zn-ferrite powders, *Journal of Alloys and Compounds*, **325:276 2001**.
- [51] KOMARNENI, S. et al, Synthesis of ZnO with and without microwaves, *Material Research Bulletin*, **35:1843 2000**.
- [52] SANSEVERINO, A. M., Microondas em síntese química, *Química Nova*, **25:660 2002**.

- [53] Disponível em http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/9/99/EM_Spectrum3-new.jpg acesso em 25 de fevereiro de 2009 às 14:00h.
- [54] SADICOFF, B. L. ; AMORIM, M. C. V., Uma demonstração simples e visual do efeito do aquecimento com microondas em reações de poliadição, *Química Nova*, **23:857 2000**.
- [55] SIORES, E. ; DOREGO, D., Microwave applications in materials joining, *Journal of Materials Processing Technology*, **48:619 1995**.
- [56] DEM'YANETS, L. N. ; LYUTIN, V. I., Status of hydrothermal growth of bulk ZnO: Latest issues and advantages, *Journal of Crystal Growth*, **310:993 2008**.
- [57] FLIFLET, A. W. et al, A study of millimeter-wave sintering of fine-grained alumina compacts, *IEEE Transactions on Plasma Science*, **28:924 2000**.
- [58] LIMA et al. Toward an understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study, *Journal of Physical Chemistry A*, **112 (2008) 8970-8978**.
- [59] KOMARNENI, S., Nanophase materials by hydrothermal, microwave hydrothermal and microwave-solvothermal methods, *Current Science*, **85:1730 2003**.
- [60] KHOLLAM et al, Microwave hydrothermal preparation of submicron-sized spherical magnetite (Fe₃O₄) powders, *Materials Letters*, **56 :571 2002**.
- [61] SELMI et al, Microwave calcination and sintering of barium strontium titanate, *Materials Letters*, **12:424 1992**.
- [62] MURUGAN et al, Photoluminescence studies of Eu³⁺ doped Y₂O₃ nanophosphor prepared by microwave hydrothermal method, *Applied Physics Letters*, **89:123120 2006**.

[63] ZHANG. et al, Study of structural and photoluminescent properties in barium titanate nanocrystals synthesized by hydrothermal process, *Solid State Communication*, **119:659 2001**.

[64] MOREIRA et al, Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles, *Chem. Mate.*, **20:5381 2008**.

[65] MARQUES et al, Influence of microwave energy on structural and photoluminescent behavior of CaTiO₃ powders, *Solid State Sciences*, **10:1056 2008**.

[66] CAVALCANTI et al, BaMoO₄ powders processed in domestic microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and photoluminescence at room temperature, *Journal of Physics and Chemistry of Solid*, **69:2674 2008**.

[67] SCZANCOSKI et al, SrMoO₄ powders processed in microwave-hydrothermal: Synthesis, characterization and optical properties, *Chemical Engineering Journal*, **140:632 2008**.

[68] SCZANCOSKI et al, Synthesis, growth process and photoluminescence properties of SrWO₄ powders, *Colloid Interface Science*, **330:227 2009**

[69] SHAPOREV et al, Microwave-Assisted Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Activity of ZnO, *Inorganic Materials*, **43:35 2007**.

[70] SOLEDADE, L.E.B., Fotoluminescência de SrTiO₃, Dopado com Al, Y, Cr, V e Nb. 2003. 140f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2003.

[71] LUCENA, P. R. et al, Fotoluminescencia em materiais com desordem estrutural (Photoluminescence in disordered material), *Ceramica*, **50:138 2004**.

[72] SKOOG, D. A. ; LEARY, J. J., Principles of Instrumental Analysis. Saunders College Publishing, 1992. 836 p. 4nd ed. Orlando

[73] TAM et al, Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method, *Journal Physical Chemistry B*, **110:29865 2006**.

[74] BEHERA, D. ; ACHARYA, B. S., Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy, *Journal of Luminescence*, **128:1577 2008**.

[75] STUDENIKIN, S. A. et al, Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis, *Journal of Applied Physics*, **84:2287 1998**.

[76] VAN DIJKEN et al, The luminescence of nanocrystalline ZnO particles: the mechanism of the ultraviolet and visible emission, *Journal of Luminescence*, 87-89:**544 2000**.

[77] VAN DIJKENA et al, Identification of the transition responsible for the visible emission in ZnO using quantum size effects, *Journal of Luminescence*, **90:123 2000**.

[78] WU et al, Photoluminescence and cathodoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films, *Applied Physics Letters*, **78:2285 2001**.

[79] VANHEUSDEN et al, Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, *Applied Physics Letter*, **68:403 1996**.

[80] LIMA, S. A. M. et al, Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide, *Internation Journal of Inorganic Materials*, **3:749 2001**.

[81] LI et al, Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods, *Applied Physics Letter*, **85:1601 2004**.

[82] NORBERG ; GAMELIN, Influence of Surface Modification on the Luminescence of Colloidal ZnO Nanocrystals, *Journal of Physics Chemistry B*, **109:20810 2005**.

- [83] WU, et al, Synthesis of ZnO flowers and their photoluminescence properties, *Materials Research Bulletin*, **43:1883 2008**.
- [84] WOOD, D.L.; TAUC, J., Weak Absorption Tails in Amorphous Semiconductors, *Physical Review B*, **5:3144, 1972**.
- [85] ARII, T. ; KISHI, A., The effect of humidity on thermal process of zinc acetate, *Thermochimica Acta*, **400:175 2003**.
- [86] DUAN et al, Kinetic analysis on the non-isothermal dehydration by integral master-plots method and TG–FTIR study of zinc acetate dihydrate, *Journal of Analytical Applied Pyrolysis*, **83:1 2008**.
- [87]. LIN, C.-C. ; LI, Y.-Y., Synthesis of ZnO nanowires by thermal decomposition of zinc acetate dihydrate, *Materials Chemistry and Physics*, **113:334 2009**.
- [88]. JIAO et al, Preparation and Study of Thermal Decomposition Mechanism of $\text{Zn}(\text{Thr})(\text{AcO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, *Chinese Journal of Chemistry*., **22:1102 2004**.
- [89]. WU et al, Controllable ZnO morphology via simple template-free solution route, *Materials Chemistry and Physics*, **102:7 2007**.
- [90]. ASHFOLD et al, The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures, *Thin Solid Films*, **515:8679 2007**.
- [91]. MOHAJERANI et al Self-assembled zinc oxide nanostructures via a rapid microwave-assisted route, *Journal of Crystal Growth*, **310:3621 2008**.
- [92] LI et al, Synthesis of flower-like ZnO microstructures via a simple solution route, *Materials Chemistry and Physics*, **106:63 2007**.
- [93]. KAJBAFVALA et al. Nanostructures sword-like ZnO wires: Rapid synthesis and characterization through a microwave-assisted route, *Journal of Alloys and Compounds*, **469:293 2009**.

- [94]. CHO et al, Morphology-Controlled Growth of ZnO Nanostructure Using Microwave Irradiation: from Basic to Complex Structures, *Journal Physical Chemistry C*, **112: 12769 2008**.
- [95]. WU, W-T. et al, Rapid Synthesis of ZnO micro/nanostructures in large scale, *Materials Letters*, **62:159 2008**.
- [96] LUO, Z. et al., Synthesis of BaMoO₄ Nestlike Nanostructures Under a New Growth Mechanism, *Crystal Growth & Design*, **8:2275 2008**.
- [97] NAKAMOTO, K. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. New York: John Wiley & Sons, 1986.
- [98] GAO et al, ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO Nanorods, *Journal of Physical Chemistry B*, **110:15847 2006**.
- [99] ASHKENOV et al. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films, *Journal of Applied Physics*, **93:126 2003**
- [100] WINDISCH, Jr. et al, Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO, *Journal of Applied Physics*, **101:123711 2007**.
- [101] CUSCÓ et al. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, *Physical Review B* , **75:165202 2007**.
- [102] CHIANG, Y-ming ; BIRNIE III, D. P. ; KINGERY, W. D., Principles for Ceramic Science and Engineering, *Physical Ceramics*, New York: John Wiley & Sons, 1996.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)