

INTRODUÇÃO

Os filmes de Óxido de Zinco (ZnO) têm sido amplamente estudados devido às diversas aplicações tecnológicas plausíveis, como em fotocatalise, transdutores piezoelétricos, células solares e dispositivos ópticos [1-4]. Recentemente, os filmes de ZnO foram investigados para o desenvolvimento de lasers azuis e diodos emissores de luz. Neste estudo, os filmes de ZnO foram cultivados em substrato de Carbono grafite utilizando a síntese hidrotérmica. Os autores investigaram a influência das condições de crescimento (temperatura, tempo, aditivos orgânicos e o pré-tratamento do grafite) sobre a estrutura cristalina, a morfologia e as propriedades ópticas dos filmes.

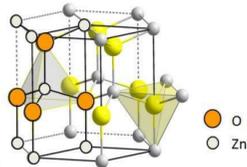


Figura 1: Célula unitária cristalina hexagonal de ZnO (wurtzita). (2)

METODOLOGIA

Tratamento do substrato de grafite: O tratamento foi realizado por meio de agitação ultrassom com o substrato em contato com diferentes soluções (ácido sulfúrico, álcool isopropílico, dimetilglioxima (DMG), etc), ou através da remoção física das camadas externas.

Síntese do Óxido de Zinco: A síntese foi realizada pelo método hidrotérmica numa garrafa de vidro esterilizada (SHOOT), imerso em um banho de óleo de silicone aquecido sob agitação magnética. Os reagentes utilizados foram Nitrato de Zinco, Hexametenotetramina e Etilenodiamina, dissolvidos em água deionizada. Foram realizadas diversas sínteses com variação de tempo de reação (de 1 a 5 horas), temperatura (60 ° C e 95 ° C) e concentrações de reagentes. Depois de se completar a síntese, as amostras foram enxaguadas com água deionizada para remover os contaminantes, e a etapa de secagem foi realizada em estufa. O armazenamento da amostra é feito em dessecador.

Caracterização: Os filmes de ZnO foram caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (XRD), UV-VIS e de Fotoluminescência (PL).

RESULTADOS

MEV - A morfologia e a homogeneidade dos filmes são bastante dependentes das condições de tratamento do substrato e das concentrações dos reagentes (figura 2 e 3). São observados diversos tipos de bastões, com diferentes interações e espessuras.

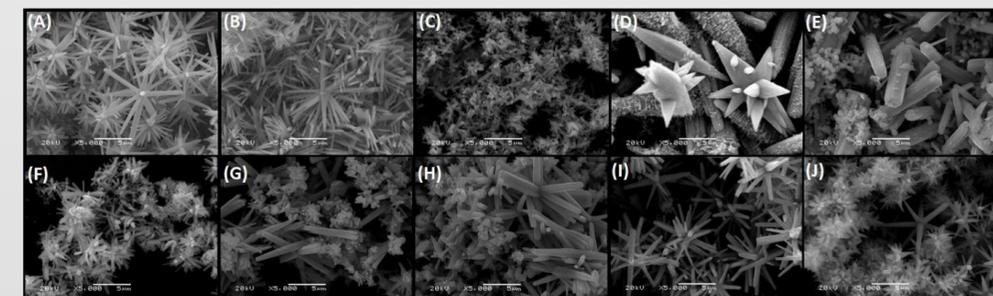


Figura 2 – Comparação da influência das variações de concentração de reagentes na morfologia dos filmes, ampliação de 5000: (4 horas de reação a 95°C em substrato pré-tratado com álcool isopropílico). (A) [Zn]/2; (B) [Zn]/4; (C) [Zn]/20; (D) [HMT]/2; (E) [HMT]/4; (F) [HMT]/2; (G) [EDA]/4; (H) [EDA]/2; (I) [EDA]/2; (J) [EDA]/4.

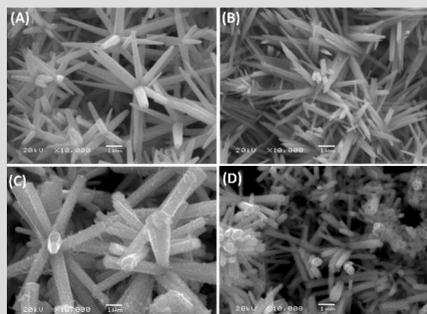


Figura 3 – Comparação da influência das variações de concentração de reagentes na morfologia dos filmes, com ampliação de 10000: (4 horas de reação a 95°C em substrato pré-tratado com DMG). (A) Padrão; (B) [Zn]/4; (C) [EDA]/2; (D) [HMT]/2;



Figura 4 – Foto da amostra padrão de DMG com 4 horas de reação à 95°C;

DRX – A comparação dos difratogramas dos filmes obtidos e da referência de ZnO, indica a formação de ZnO na maior parte dos casos (Figuras 4A, 4B e 4C). Na figura 4C mostra principalmente a formação de Zn(OH)₂ nas amostras tratadas com ácido sulfúrico. Os parâmetros de rede são apresentados na (tabela I), assim como a fórmula utilizada para calcular tais valores.

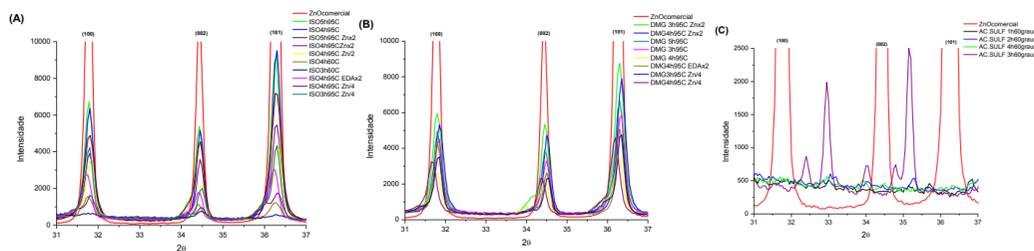


Figura 5: Filmes crescidos em grafite tratado com (A) Álcool Isopropílico, (B) Dimetilglioxima, and (C) Ácido Sulfúrico.

Tabela I: Parâmetros de rede da célula unitária hexagonal do ZnO, a partir dos resultados do DRX, e a relação entre a área dos picos (002) e (100)

Amostras	A(002)/A(100)	a (nm)	c (nm)	c/a
ISOP AL. 5h60C	0,6962	0,3246	0,5203	1,602
ISOP AL. 5h95C	0,6752	0,3246	0,5202	1,602
ISOP AL. 5h95C Zn/2	0,7765	0,3244	0,5199	1,602
ISOP AL. 4h95C Zn/2	0,5876	0,3245	0,5198	1,602
DMG 3h95C	0,7062	0,3244	0,5196	1,602
DMG 3h95C Zn/2	0,6678	0,3246	0,5201	1,602
DMG 4h95C Zn/2	0,6672	0,3248	0,5204	1,602
Ref ZnO	0,6641	0,3249	0,5205	1,602

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

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

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

Fotoluminescência – O espectro apresenta pico de excitação aproximadamente em 400nm.

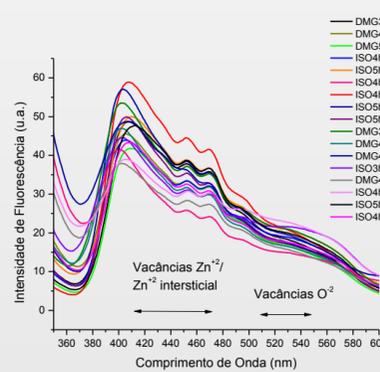


Figura 6: Espectros de fluorescência dos filmes de ZnO em substratos tratados com Álcool Isopropílico e DMG.

Espectroscopia UV-VIS – A partir destes espectros foi possível determinar um band gap de aproximadamente 3.2eV.

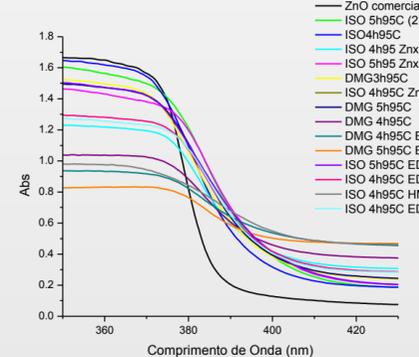


Figura 7: Espectros de absorção na região do UV-Vis dos filmes de ZnO em substratos tratados com Álcool Isopropílico e DMG.

CONSIDERAÇÕES FINAIS

Neste trabalho foram obtidos filmes de ZnO com morfologia de bastões e agulhas, cujos tamanhos dependem da concentração dos reagentes.

No entanto, são necessárias mais pesquisas a fim de obter maior controle em termos de homogeneidade e aderência dos filmes. Além disso, é necessário compreender melhor a influência dos parâmetros, tais como a concentração dos reagentes, tempo e temperatura de síntese, no seu crescimento.

REFERÊNCIAS

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

AGRADECIMENTOS

PROPESQ-UFRGS, CME-UFRGS, CNANO-CNPQ, CAPES E FAPERGS.