

Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Ciências/Campus de Bauru
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de
Materiais

Bruna Carolina Costa

PROCESSAMENTO SONOQUÍMICO DE MATERIAIS
MESOESTRUTURADOS DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM
TERRAS-RARAS

Bauru
2014

BRUNA CAROLINA COSTA

PROCESSAMENTO SONOQUÍMICO DE MATERIAIS MESOESTRUTURADOS
DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM TERRAS-RARAS

Dissertação apresentada como requisito à obtenção do Título de Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, sob orientação do Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho.

Bauru
2014

Costa, Bruna Carolina.

Processamento sonoquímico de materiais mesoestruturados de óxido de zinco dopados com terras-raras / Bruna Carolina Costa, 2014.

107 f. Il.

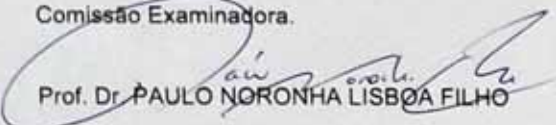
Orientador: Paulo Noronha Lisboa-Filho

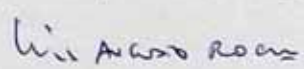
Dissertação (Mestrado)– Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências, Bauru, 2014.

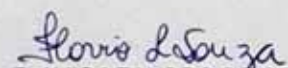
1. Semicondutores. 2. Óxido de Zinco. 3. Sonoquímica. I. Universidade Estadual Paulista. Faculdade de Ciências. II. Título.

ATA DA DEFESA PÚBLICA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE BRUNA CAROLINA COSTA, DISCENTE DO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA DE MATERIAIS, DO(A) FACULDADE DE CIÊNCIAS DE BAURU.

Aos 30 dias do mês de abril do ano de 2014, às 16:00 horas, no(a) Anfiteatro da Pós-graduação/FC, reuniu-se a Comissão Examinadora da Defesa Pública, composta pelos seguintes membros: Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO do(a) Departamento de Física / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA do(a) Faculdade de Ciências - Campus de Bauru / Faculdade de Ciências de Bauru, Prof. Dr. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA do(a) Centro de Ciências Naturais e Humanas / Universidade Federal do ABC, sob a presidência do primeiro, a fim de proceder a arguição pública da DISSERTAÇÃO DE MESTRADO de BRUNA CAROLINA COSTA, intitulada "PROCESSAMENTO SONOQUÍMICO DE MATERIAIS MESOESTRUTURADOS DE ZnO DOPADOS COM TERRAS-RARAS". Após a exposição, a discente foi arguida oralmente pelos membros da Comissão Examinadora, tendo recebido o conceito final: APROVADO. Nada mais havendo, foi lavrada a presente ata, que, após lida e aprovada, foi assinada pelos membros da Comissão Examinadora.


Prof. Dr. PAULO NORONHA LISBOA FILHO


Prof. Dr. LUIS AUGUSTO SOUSA MARQUES DA ROCHA


Prof. Dr. FLAVIO LEANDRO DE SOUZA

Dedico este trabalho aos meus pais João e Maria.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pelo dom da vida, minha saúde e capacidade.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa-Filho, por sua amizade, paciência, carinho, motivação e apoio incondicional. Por em inúmeras ocasiões estar ao meu lado muito mais como pai do que professor ou amigo, acreditando e me fazendo acreditar no meu potencial. Por todas as oportunidades oferecidas, pelas discussões e as muitas reflexões propostas.

Aos meus pais, João e Maria, aos meus irmãos Marcos, Marcellus e Morgana, meus cunhados Suely e Guilherme e meus sobrinhos Júnior e Gabriel por todo amor, carinho e confiança, que me deram suporte para formação pessoal e profissional. Ao meu primo Durval Machado Brandão e seu pai Durval Bueno Brandão, que me proporcionaram as condições fundamentais à minha formação acadêmica.

Ao melhor amigo Marcelo, sua família e sua noiva, Sandra, sempre presentes nos momentos de maiores dificuldades, pela paciência, carinho e motivação. Mas principalmente, assim como meu orientador, por acreditar e me fazer acreditar em minha capacidade, não me deixando desistir nos momentos em que hesitei.

Às minhas amigas e companheiras de Bauru: Aline, Sofia, Camila e Mariana, por todos os momentos de descontração e conforto, todas as conversas, conselhos e risadas, que inúmeras vezes me trouxeram alívio e alegria nos momentos em que eu mais precisei.

Aos companheiros de laboratório, que se tornaram grandes amigos e pessoas muito especiais em meu convívio, Rafael, Luciana, Maria Elenice, Yendry, e em especial à Larisa, que além de toda paciência e orientação, deixando muitas vezes de lado suas obrigações para me ajudar, ensinar e discutir resultados me proporcionou, juntamente com os demais companheiros, um ambiente tranquilo e agradável para o desenvolvimento deste trabalho. Dentre estes, agradeço também ao amigo mais recente, Cássio, que mesmo à distância, além de ter muita paciência para tirar minhas dúvidas e me aconselhar, também contribuiu com inúmeras discussões e com as análises de Raios-X, Refinamento Rietveld e XPS.

Àqueles que se tornaram grandes amigos e companheiros de convívio diário, Katielly e Prof. Dr. Américo Sheitiro Tabata, por todo carinho e apoio, por todas as discussões, conselhos, almoços e momentos de descontração.

Aos amigos de infância/adolescência de Marília: José Henrique, Guilherme, Luiz Fernando, Gabriel, Maurício, Marina e Caetano por sua presença nos mais diversos momentos de dificuldade ao longo destes anos.

Ao Prof. Dr. Marcelo Ornaghi Orlandi, que se tornou um grande amigo, conselheiro e motivador, por todo carinho, atenção e incentivo, além da colaboração com as análises de Microscopia Eletrônica de Varredura realizadas no Laboratório de Microscopia Avançada – LMA – no Instituto de Química da Unesp de Araraquara.

Ao Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE – UFSCar pela colaboração e recepção durante as medidas de Microscopia Eletrônica de Varredura, e aos amigos Enzo e Ivan que sempre me receberam em São Carlos com muita hospitalidade nas ocasiões destas análises, tornando mais agradáveis e divertidas minhas idas à cidade.

Ao Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) na Universidade Federal do Paraná (UFPR), pela colaboração com as medidas de XPS.

Ao POSMAT pela oportunidade oferecida e às agências de fomento CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro concedido para realização deste projeto.

Muito Obrigada!

“Julgue seu sucesso pelas coisas que você teve que renunciar para consegui-lo.”

Dalai Lama

Costa, B. C. **“Processamento sonoquímico de materiais mesoestruturados de óxido de zinco dopados com terras-raras”**. 2014. 107 f. Dissertação (Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais). UNESP, Bauru, 2014.

RESUMO

A variedade de aplicações tecnológicas relacionadas aos dispositivos baseados em óxidos semicondutores tem despertado grande interesse na comunidade científica, fazendo com que os estudos relacionados a estes materiais aumentassem muito nos últimos anos. Dentre estes materiais, encontra-se o óxido de zinco (ZnO), um semicondutor que apresenta diversas propriedades que o tornam um material em potencial para aplicações nas mais diversas áreas, desde diodos emissores de luz (LEDs) aos dispositivos fotovoltaicos em células solares. Um dos fatores que pode influenciar as propriedades deste material é a dopagem. Particularmente, a dopagem do ZnO com elementos da família dos lantanídeos, conhecidos como terras-raras, pode oferecer possibilidades de aprimoramento em suas propriedades fotossensíveis e fotoeletroquímicas. Desta forma, realizou-se neste trabalho, a síntese e caracterização de amostras de ZnO a partir do método sonoquímico, um método baseado na síntese química assistida por ultrassom. Uma tentativa de dopagem das amostras obtidas com elementos terras-raras, a fim de modificar suas propriedades ópticas e uma investigação acerca das influências do tempo de tratamento ultrassônico sobre estas amostras também foram realizadas. Os resultados obtidos sugerem que o tratamento ultrassônico atua como um catalisador para a precipitação do ZnO e apresenta influências sobre a cristalinidade e tamanho das estruturas obtidas. Além disso, o método de síntese sonoquímica com a utilização de uma baixa potência para irradiação dos ultrassons, não se mostrou efetivo para a incorporação dos elementos terras-raras na matriz de ZnO, uma vez que uma incorporação superficial e em quantidade não significativa foi observada para as amostras sintetizadas neste trabalho.

Palavras Chave: Semicondutores; Óxido de Zinco; Sonoquímica.

Costa, B. C. “**Sonochemical processing of mesostructured rare-earth doped zinc oxide materials**”. 2014. 107 f. Dissertation (Graduate Program in Materials Science and Technology). UNESP, Bauru, 2014.

ABSTRACT

The variety of technological applications related to semiconducting oxides-based devices has aroused great interest of the scientific community, making studies related to these materials expand greatly in recent years. Among these materials, zinc oxide (ZnO) is a semiconductor that has several properties which make it a potential material for applications in several areas, from light emitting diodes (LEDs) to photovoltaic devices for solar cells. One factor that can influence properties of this material is doping. Particularly, lanthanide (known as rare earths) doping of ZnO, may offer unique opportunities for improvement in its photosensitive and photoelectrochemical properties. Thus, it has performed in this work, synthesis and characterization of ZnO samples from sonochemical method, an assisted by ultrasound chemical synthesis method. An attempt to doping of the samples with rare-earth elements, in order to modify its optical properties and an investigation into the influences of ultrasonic treatment time on these samples were also performed. The obtained results suggest that the ultrasonic treatment acts as a catalyst for ZnO precipitation and has influences on the crystallinity and size of obtained structures. Furthermore, sonochemical synthesis method with use of a low power ultrasound irradiation, was not effective for rare earth elements incorporation in the ZnO matrix, since a surface and no significant incorporation was observed for samples synthesized in this work.

Keywords: Semiconductors; Zinc Oxide; Sonochemistry.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estruturas cristalina compartilhadas pelo ZnO: (a) wurtzita; (b) blenda de zinco; (c) sal-gema. Em todas as figuras os átomos de oxigênio são representados pelas esferas maiores e mais claras e os átomos de zinco, representados pelas esferas menores e mais escuras (JAGADISH e PEARTON, 2006).....	19
Figura 2 – Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente para diferentes nanoestruturas de ZnO. (1) Nanotetrápodes. (2) Nanoagulhas. (3) Nanohastes. (4) Nanoconchas. (5) Nanohastes altamente facetadas e (6) Nanofitas. (DJURIŠIĆ e LEUNG, 2006, Adaptada).	21
Figura 3 – Formação de um micro jato líquido durante o colapso de uma bolha próxima a uma superfície sólida (SUSLICK e PRICE, 1999).	23
Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura para partículas de Zn em pó, após irradiação ultrassônica em uma solução de decano (solvente orgânico) (SUSLICK e PRICE, 1999).....	24
Figura 5 – Representação esquemática para os mecanismos de controle de crescimento de um núcleo de ZnO, proporcionando a obtenção de diferentes morfologias (JUNG, <i>et al.</i> , 2008, Adaptada).....	25
Figura 6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando em detalhes a superfície de partículas de ZnO (a) Sem tratamento sonoquímico. (b) Após 10h de tratamento sonoquímico. (c) Após 17h de tratamento sonoquímico (ARRUDA, ORLANDI e LISBOA-FILHO, 2013, Adaptada).....	26
Figura 7 – Representação esquemática da montagem do equipamento Sonics VCX-750 para síntese das amostras.....	28
Figura 8 – Passos adotados para a síntese das amostras de ZnO sem tratamento ultrassônico. (a) Massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada. (b) Solução contendo 4 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 300 ml de água deionizada. (c) Solução resultante após adição do NH_4OH . (d) Solução final após 48h de precipitação.....	30
Figura 9 – Passos adotados na síntese das amostras com diferentes tempos de tratamento ultrassônico. (a) Massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada. (b) Solução contendo 300 ml de água deionizada + 4 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 9 ml NH_4OH (c) Solução resultante levada ao processador ultrassônico; (d) Solução após 24 de precipitação.....	31
Figura 10 – Passos adotados na síntese das amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm. (a), (b) e (c) Pesagem estequiométrica dos reagentes (d) Adição de NH_4OH ; (e) Solução resultante após adição do hidróxido de amônio; (f) Solução resultante levada ao processador ultrassônico.....	33
Figura 11 – Passos adotados para a síntese da amostra de ZnO pura. (a) Massa de ZnO utilizada. (b) Solução contendo 0,750 g de ZnO e 200 ml de álcool isopropílico. (c) Solução levada ao processador para irradiação ultrassônica. (d) Solução levada à mufla para evaporação do solvente.....	35

Figura 12 – Passos adotados para a síntese da amostra de ZnO com adição de 1at % de Ce. (a) Massa de ZnO utilizada. (b) Massa de CeO ₂ utilizada. (c) Solução resultante da mistura dos óxidos com 200 ml de álcool isopropílico. (d) Solução levada ao processador para irradiação ultrassônica.	35
Figura 13 – Processo de ionização e emissão de raios-X em nível atômico. (BLEICHER, 2000, Adaptada).	37
Figura 14 – Transições eletrônicas possíveis entre os três primeiros níveis eletrônicos e sua relação com as possíveis radiações X emitidas a partir das mesmas (WILLIAMS e CARTER, 2009).	38
Figura 15 – Representação esquemática da difração de raios-X pelos planos atômicos A e B (CALLISTER, 2007, Adaptada).	38
Figura 16 – Padrão de difração de raios-X para uma amostra de chumbo em pó (CALLISTER, 2007 – Adaptada).	40
Figura 17 – Sinais gerados em MEV, a partir da interação do feixe eletrônico incidente e a amostra (WILLIAMS e CARTER, 2009 – Adaptada).	44
Figura 18 – Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras ZnO-P_t-0_80ar e ZnO-P_t-0_100v.	51
Figura 19 – Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para a amostra ZnO-P_t-0_80ar.	52
Figura 20 – Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para a amostra ZnO-P_t-0_100v.	52
Figura 21 – Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras preparadas a partir do método sonoquímico com diferentes tempos de tratamento.	53
Figura 22 – Largura a meia altura do pico de maior intensidade em função do tempo de tratamento ultrassônico.	54
Figura 23 – Refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld para as amostras obtidas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 90 min; (f) 120 min; (g) 150 min.	56
Figura 24 – Tamanho médio de cristalito anisotrópico em função do tempo de tratamento ultrassônico.	57
Figura 25 – Imagens MEV para as amostras obtidas a partir dos nitratos sem tratamento ultrassônico. (a) ZnO com estrutura do tipo flor para a amostra ZnO-P_t-0_80ar ; (b) estrutura de Zn(OH) ₂ com superfície regular identificada na amostra ZnO-P_t-0_80ar; (c) ZnO com estrutura do tipo flor para a amostra ZnO-P_t-0_100v; (d) detalhes da superfície na estrutura do tipo flor para a amostra ZnO-P_t-0_100v.	58
Figura 26 – Modelo proposto por Zak e colaboradores para o mecanismo de crescimento das estruturas do tipo flores para o ZnO obtido a partir do método sonoquímico (ZAK, <i>et al.</i> , 2013, Adaptada).	59

Figura 27 – Imagens de MEV para as amostras preparadas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico. (a) ZnO-P_t-5; (b) ZnO-P_t-15; (c) ZnO-P_t-30; (d) ZnO-P_t-60; (e) ZnO-P_t-90; (f) ZnO-P_t-120; (g) ZnO-P_t-150;	60
Figura 28 - Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm.	62
Figura 29 - Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para a amostra N_ZnO-P.	63
Figura 30 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra N_ZnO:1Ce.	64
Figura 31 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra N_ZnO:1Sm. ...	64
Figura 32 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) e (b) N_ZnO-P , (c) e (d) N_ZnO:1Ce , (e) e (f) N_ZnO:1Sm.	69
Figura 33 – Análise por EDS para a amostra N_ZnO:1Sm. (a) Imagem ilustrando a identificação de estrutura com morfologia diferenciada em uma das regiões analisadas; (b) Seleção de uma região para análise na imagem anterior; (c) Espectro EDS obtido.	70
Figura 34 - Análise por EDS para a amostra N_ZnO:1Ce. (a) Imagem ilustrando a identificação de estrutura com morfologia diferenciada em uma das regiões analisadas; (b) Seleção de duas regiões para análise na imagem anterior; (c) Espectro EDS obtido para o ponto 1; (d) Espectro EDS obtido para o ponto 2.	71
Figura 35 – Mapeamento dos elementos presentes para uma partícula com morfologia diferenciada identificada na amostra N_ZnO:1Ce.	72
Figura 36 – Espectro <i>Survey</i> para amostra N_ZnO-P.	73
Figura 37 – Espectro <i>Survey</i> para amostra N_ZnO:1Ce.	73
Figura 38 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra N_ZnO-P. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	74
Figura 39 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra N_ZnO:1Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	75
Figura 40 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra N_ZnO:1Sm. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	75
Figura 41 – Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras O_ZnO_P, O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce e O_ZnO:4Ce.	77
Figura 42 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO_P.	78
Figura 43 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:1Ce.	79
Figura 44 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:2Ce.	79
Figura 45 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:3Ce.	80
Figura 46 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:4Ce.	80

Figura 47 – Quantidade de cério incorporado à matriz de ZnO em função da quantidade pretendida e adicionada a cada uma das amostras.....	82
Figura 48 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras: (a) ZnO em pó comercial, (b) O_ZnO_P, (c) O_ZnO:1Ce, (d) O_ZnO:2Ce, (e) O_ZnO:3Ce e (f) O_ZnO:4Ce.	86
Figura 49 – Partículas sinterizadas para a amostra O_ZnO_P.	87
Figura 50 – Mapeamento dos elementos presentes na amostras: (a) O_ZnO:1Ce; (b) O_ZnO:2Ce; (c) O_ZnO:3Ce e (d) O_ZnO:4Ce.	88
Figura 51 – Espectro <i>Survey</i> para amostra O_ZnO-P.....	89
Figura 52 – Espectro <i>Survey</i> para amostra O_ZnO:1Ce.....	89
Figura 53 – Espectro <i>Survey</i> para a amostra O_ZnO:2Ce.....	90
Figura 54 – Espectro <i>Survey</i> para a amostra O_ZnO:3Ce.....	90
Figura 55 – Espectro <i>Survey</i> para a amostra O_ZnO:4Ce.....	91
Figura 56 – Comparação entre os espectros do Zn2p para as amostras N_ZnO-P e O_ZnO-P.....	92
Figura 57 – Deconvolução do espectro O1s para a amostra N_ZnO-P.....	92
Figura 58 – Deconvolução do espectro O1s para a amostra O_ZnO-P.....	93
Figura 59 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO-P. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	94
Figura 60 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:1Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	94
Figura 61 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:2Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	95
Figura 62 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:3Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	95
Figura 63 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:4Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.	96

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Quantidade de reagentes precursores utilizados para obtenção das amostras e suas nomenclaturas.....	30
Tabela 2 – Parâmetros utilizados na secagem das amostras.....	30
Tabela 3 – Parâmetros de tratamento ultrassônico e de secagem para as amostras obtidas em diferentes tempos e suas respectivas nomenclaturas.	31
Tabela 4 – Quantidade de reagentes precursores utilizados para obtenção das amostras.	32
Tabela 5 – Quantidade de reagentes precursores utilizados para obtenção das amostras e suas respectivas nomenclaturas.	33
Tabela 6 – pHs iniciais e finais registrados para as soluções utilizadas na obtenção de cada uma das amostras.....	34
Tabela 7 – Parâmetros de sonicação, quantidade de precursores e nomenclatura para todas as amostras obtidas a partir dos óxidos.....	36
Tabela 8 – Quantificação das fases presentes nas amostras ZnO-P_t-0_80ar e ZnO-P_t-0_100v e parâmetros dos refinamentos.	53
Tabela 9 – Parâmetros dos refinamentos para as amostras obtidas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico.....	56
Tabela 10 – Características microestruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico.....	57
Tabela 11 - Informações cristalográficas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos.	65
Tabela 12 - Coordenadas atômicas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos.....	65
Tabela 13 - Características microestruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos. ...	65
Tabela 14 – Parâmetros dos refinamentos para as amostras obtidas a partir dos nitratos.....	66
Tabela 15 - Quantificação das fases presentes nas amostras.....	81
Tabela 16 – Quantidade de dopante incorporado à rede nas amostras de ZnO com adição de Ce, obtidas a partir dos óxidos.	81
Tabela 17 – Informações cristalográficas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos óxidos.....	83
Tabela 18 – Coordenadas atômicas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos óxidos.	83
Tabela 19 – Características microestruturais para as amostras obtidas a partir dos óxidos.	83
Tabela 20 – Parâmetros dos refinamentos para as amostras obtidas a partir dos óxidos.	84

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	15
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1 - ÓXIDO DE ZINCO	19
2.2 - SONOQUÍMICA	22
3. OBJETIVOS.....	27
4. MATERIAIS E MÉTODOS	28
4.1 - PROCESSADOR ULTRASSÔNICO	28
4.2 - SÍNTESE DAS MESOESTRUTURAS	29
4.2.1 - Nitratos como precursores e diferentes tempos de tratamento ultrassônico	29
4.2.2 - Nitratos como precursores, tempo fixo e adição de terras-raras	32
4.2.3 - Óxidos como precursores, tempo fixo e adição de terras-raras	34
4.3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	36
4.3.1 - Difração de Raios-X.....	36
4.3.2 - Refinamento Estrutural pelo Método de Rietveld	40
4.3.3 - Microscopia Eletrônica de Varredura	42
4.3.4 - Espectroscopia de Fotoelétrons de Raios-X	45
4.3.5 - Espectroscopia na Região do Ultravioleta-Visível (Uv-Vis)	47
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	51
5.1 - AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS NITRATOS COM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO ULTRASSÔNICO.....	51
5.2 - AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS NITRATOS COM TEMPO FIXO E ADIÇÃO DE TERRAS-RARAS	62
5.3 - AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS ÓXIDOS COM TEMPO FIXO E ADIÇÃO DE TERRAS-RARAS.....	76
6. CONCLUSÕES.....	97
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	100

1. INTRODUÇÃO

Muito do desenvolvimento e avanço das sociedades antigas tem, historicamente, uma forte ligação com o fato de seus membros desenvolverem habilidades relacionadas à produção e manipulação de materiais para saneamento de suas necessidades. Não é a toa que as civilizações pré-históricas, cujo acesso aos materiais era limitado àqueles presentes na natureza, tais como: pedra, argila, madeira, etc., tiveram que criar técnicas de aprimoramento para estes, desenvolvendo meios para a produção de novos materiais, como as cerâmicas e os metais, por exemplo. Além disso, com o passar dos anos, foi descoberto que as propriedades de um dado material e sua consequente utilização poderiam ser modificadas através de tratamentos térmicos e/ou adição de novas substâncias aos mesmos. A relação entre as propriedades dos materiais e os elementos estruturais que o constituíam, no entanto, só foi compreendida mais detalhadamente pelos cientistas nas últimas décadas, o que tem aberto muitas portas para a ampliação dos estudos acerca das características de materiais já conhecidos e para o desenvolvimento de novos.

Atualmente, graças ao conhecimento das relações entre a estrutura, propriedades, processamento e aplicação dos materiais, tem sido possível o desenvolvimento de dispositivos tecnológicos baseados em estruturas e fenômenos de alta complexidade, dentre os quais podemos citar aqueles aplicados em equipamentos eletrônicos, computadores, transporte e armazenamento de dados e energia, lasers, displays, etc.

Dentre as diversas classes de materiais estudados hoje, os semicondutores são principalmente caracterizados por possuírem propriedades elétricas intermediárias entre os condutores (geralmente metais) e os isolantes e possuem um vasto campo de aplicações. Suas características podem ser observadas em materiais que possuem tais propriedades por natureza (semicondutores intrínsecos), como o silício e o germânio, por exemplo, ou podem estar sensivelmente relacionadas à introdução de pequenas quantidades de impurezas em sua estrutura (semicondutores extrínsecos), o que permite, através do controle da concentração destas impurezas, controlar sua condutividade elétrica. Mesmo podendo ser entendidos como materiais com propriedades intermediárias de condutividade elétrica, a classificação dos materiais como semicondutores é muito mais complexa e baseada na estrutura eletrônica dos sólidos, em termos de bandas e modelos de ligação atômica (CALLISTER, 2006).

Além do grande desenvolvimento dos dispositivos baseados em semicondutores intrínsecos, há uma crescente demanda de pesquisa na área de semicondutores extrínsecos.

Vários óxidos de metais são semicondutores, dentre eles o óxido de zinco (ZnO), o dióxido de titânio (TiO₂) e o óxido de ferro (Fe₂O₃), cujas propriedades semicondutoras devem-se a pequenas variações na estequiometria e a um pequeno déficit de átomos de oxigênio (SHRIVER e ATKINS, 2008).

O ZnO, em particular, tem sido objeto de estudo de vários grupos ao redor do mundo, principalmente devido às suas características de alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica, *band gap* amplo e direto e ampla energia de ligação de éxciton, que fazem do mesmo adequado para aplicação em uma gama de dispositivos, dentre os quais podemos citar principalmente, transistores de filmes finos transparentes, fotodetectores, diodos emissores de luz, diodos laser, sensores de gás, varistores, transdutores, células solares, entre outros (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009).

Com relação às suas dimensões, as propriedades e aplicações dos mais diversos materiais eram determinadas pela manipulação das características destes a partir da escala micro. No entanto, observou-se que a manipulação e conhecimento das características e propriedades físicas destes mesmos materiais em nanoescala se desviam daquelas previstas por extrapolação a partir de escalas maiores (incluindo suas contrapartes em *bulk*) e também dos padrões estruturais básicos. Com a redução do tamanho, novas propriedades elétricas, mecânicas, químicas e ópticas são introduzidas, como resultados dos efeitos de superfície e confinamento quântico, podendo revelar propriedades e aplicações inovadoras e fascinantes para estes materiais (JAGADISH e PEARTON, 2006). Ainda neste contexto, surge nos últimos anos uma nova classe de materiais, os materiais mesoestruturados que são caracterizados pela conjugação (junção, ligação) de nanoestruturas formando estruturas maiores. Esta nova classe de materiais apresenta características estruturais únicas, e espera-se que as propriedades físicas e físico-químicas resultantes exerçam um papel significativo na melhoria de seu desempenho, nas suas mais diversas aplicações (ZHOU e O'BRIEN, 2012).

Ademais, tem sido relatado que as propriedades e aplicações das nanoestruturas são fortemente dependentes das suas morfologias, por isso é importante sintetizar novas nanoestruturas com diferentes morfologias para explorar a sua possível aplicação em nanodispositivos funcionais (KUMARI, *et al.*, 2010).

Com relação ao óxido de zinco, em particular, diversos tipos de morfologias foram obtidas nos últimos anos, tais como, nanofitas (PAN, DAI e WANG, 2001), nanofios (DAI, *et al.*, 2003), nanohastes (LI, *et al.*, 2008), nanotubos (ZHANG *et al.*, 2004), nanodiscos, nanoflores, nanoesferas (JUNG, *et al.*, 2008), entre muitas outras, o que tem potencializado ainda mais sua variedade de aplicações. Tais aprimoramentos estão diretamente ligados ao

efeito de superfície, o efeito de confinamento quântico, ou localização do fóton (ZHANG, *et al.* 2009).

No entanto, como sabido, a fabricação de quaisquer tipos de materiais, inclusive destas nanoestruturas com diferentes morfologias, está diretamente ligado ao método de síntese empregado para obtenção dos mesmos. Neste contexto, diversas rotas de síntese têm sido empregadas na obtenção de nanoestruturas de ZnO, tais como, o método sol-gel (VAFEE e GHAMSARI, 2007), método de deposição física (WANG, *et al.*, 2004) ou química (YANG, *et al.*, 2002) de vapor, método de deposição eletroquímica (FU, *et al.*, 2006), método hidrotermal (LAW, *et al.*, 2005), entre outros.

Com relação às rotas químicas de síntese empregadas na obtenção de ZnO, aquelas baseadas em solução (soluto + solvente), têm atraído grande interesse de investigação, por proporcionarem simplicidade e rapidez sob condições ambientais, para o crescimento de nanoestruturas deste semicondutor com morfologia controlada. Dentre tais rotas, podemos destacar o método sonoquímico, reportado na literatura como uma técnica promissora para obtenção de nanoestruturas de ZnO sob condições ambientais (JUNG, *et al.*, 2008).

O método sonoquímico consiste na associação entre a química e o ultrassom, uma técnica que permite preparar uma grande variedade de materiais nanoestruturados a partir da irradiação de ondas ultrassônicas em um meio líquido, onde os efeitos químicos surgem a partir de um processo denominado cavitação acústica, que consiste na formação, crescimento, e colapso implosivo de bolhas num líquido (SUSLICK e PRICE, 1999), e que será discutida em maiores detalhes nas seções seguintes.

Além de proporcionar a obtenção de diferentes morfologias para o ZnO, tais como nanopartículas elipsoidais (PU, *et al.*, 2007), nanoesferas porosas (CHEN, *et al.*, 2001), nanopartículas octaédricas (PHOLNAK, SIRISATHITKUL e HARDING, 2011), além das já citadas anteriormente, dentre outras, o tratamento sonoquímico pode também promover modificações morfológicas em nanoestruturas, como por exemplo, o surgimento de capas amorfas de diferentes espessuras ao redor de nanopartículas cristalinas (ARRUDA, ORLANDI e LISBOA-FILHO, 2013).

Dentro deste contexto, propõe-se neste trabalho a síntese de estruturas de óxido de zinco com morfologias diferenciadas a partir do método sonoquímico, com a utilização de uma baixa potência de irradiação de ondas ultrassônicas, além de uma investigação acerca da influência que o tempo de tratamento ultrassônico pode promover sobre as características morfológicas e estruturais das estruturas obtidas. Propõe-se também uma investigação sobre

as possíveis modificações nas propriedades ópticas de tais estruturas, introduzidas a partir da adição de íons terras-raras em suas matrizes.

Sendo assim, é apresentada no Capítulo 2 deste trabalho, uma breve introdução e revisão bibliográfica acerca dos principais conceitos envolvidos para o desenvolvimento do mesmo, particularmente sobre o óxido de zinco e também sobre o método de síntese empregado para obtenção das estruturas em questão, o método sonoquímico. No capítulo 3, são apresentados os objetivos deste trabalho. Os métodos de preparação das amostras, os materiais e as técnicas de caracterização utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho são apresentados no Capítulo 4, onde serão abordadas mais detalhadamente as condições do tratamento ultrassônico, bem como os diferentes reagentes de partida para obtenção das estruturas de ZnO. Alguns conceitos envolvidos nas diferentes técnicas de caracterização empregadas nas análises serão também apresentados neste capítulo. O Capítulo 5 trata da apresentação e discussão dos resultados obtidos e as conclusões deste trabalho são apresentadas no Capítulo 6. Por fim, são apresentadas as referências bibliográficas.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 - ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um semiconductor composto, com potencial para uma ampla variedade de aplicações práticas. Muitas de suas propriedades, tais como alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica, energia de espaçamento entre bandas relativamente amplo de aproximadamente 3,37 eV à temperatura ambiente e ampla energia de ligação de éxciton (60 meV), fazem do ZnO um material adequado para aplicação em uma gama de dispositivos, dentre eles: transistores, fotodetectores, diodos emissores de luz (LEDs) e diodos laser (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009), além de transdutores piezoelétricos, varistores, sensores químicos e de gás, emissores de luz UV, (ÖZGÜR, *et al.*, 2005), células solares sensibilizadas por corante (ANTA, GUILLÉN, TENA-ZAERA, 2012), entre outros.

As estruturas cristalinas compartilhadas pelo ZnO são: a wurtzita, a blenda de zinco e a sal-gema, ilustradas na Figura 1. Em condições ambientais, a fase mais termodinamicamente estável de cristalização para este óxido é a wurtzita, enquanto que a cristalização da estrutura blenda de zinco só pode ser obtida a partir do crescimento em substratos cúbicos e a estrutura do tipo sal-gema só pode ser obtida em pressões relativamente altas (ÖZGÜR, *et al.*, 2005).

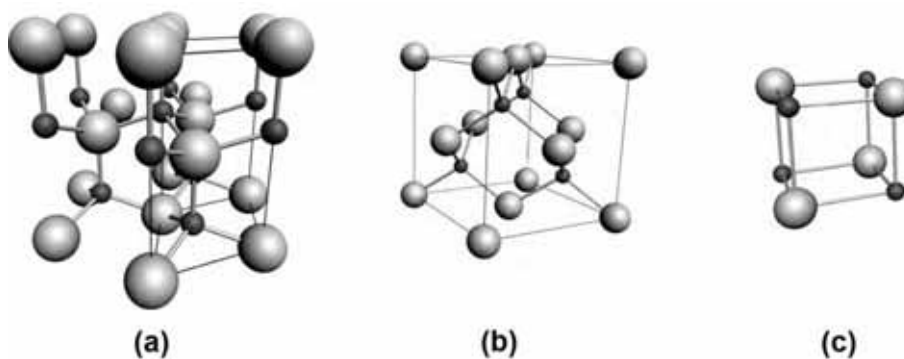


Figura 1 - Estruturas cristalina compartilhadas pelo ZnO: (a) wurtzita; (b) blenda de zinco; (c) sal-gema. Em todas as figuras os átomos de oxigênio são representados pelas esferas maiores e mais claras e os átomos de zinco, representados pelas esferas menores e mais escuras (JAGADISH e PEARTON, 2006).

A estrutura cristalina do tipo wurtzita é caracterizada por uma célula unitária do tipo hexagonal com parâmetros de rede $a = 3,24 \text{ \AA}$ e $c = 5,21 \text{ \AA}$ (MCCLUSKEY e JOKELA, 2009). Além disso, a rede hexagonal do ZnO é constituída por duas subredes interconectadas de Zn^{2+} e O^{2-} , de tal maneira que cada íon de Zn está rodeado por um tetraedro de íons O e

vice-versa, uma coordenação que confere ao ZnO uma simetria polar ao longo do eixo hexagonal, e que é responsável por um grande número de propriedades deste material, incluindo sua piezeletricidade e polarização espontânea. Para o ZnO, a coordenação tetraédrica significa também um indicador comum de ligação covalente sp^3 , desta forma, este material que possui também um forte caráter iônico situa-se na fronteira entre o que está sendo classificado como um composto covalente e iônico (JAGADISH e PEARTON, 2006).

Uma das propriedades mecânicas para o ZnO é a sua piezeletricidade (já mencionada anteriormente), que o torna um candidato apropriado para as aplicações em dispositivos que exigem um grande acoplamento eletromecânico (ONODERA, *et al.*, 1998). Adicionalmente, com relação às suas propriedades térmicas, considerando a estrutura wurtzita para o ZnO, podemos citar seus coeficientes de expansão térmica com relação aos eixos orientados a e c como sendo $\alpha_a = 4,31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e $\alpha_c = 2,49 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, respectivamente (ADACHI, 2005). Já as propriedades elétricas do ZnO são difíceis de quantificar, uma vez que ocorre uma grande variação na qualidade das amostras produzidas e a concentração de portadores de carga é muito variável em função da qualidade destas amostras, sendo estimada normalmente, como em torno de 10^{16} portadores por centímetro cúbico. A maior concentração de portadores relatada para a dopagem do *tipo n* em ZnO é de aproximadamente 10^{20} elétrons/cm⁻³ e para o *tipo p* é de aproximadamente 10^{19} buracos/cm⁻³ (LOOK, *et al.*, 2004).

A estrutura de bandas eletrônicas do ZnO foi calculada por vários grupos, que em sua maioria descrevem este como um semicondutor de *band gap* direto com valor de aproximadamente 3,37 eV à temperatura ambiente (JAGADISH e PEARTON, 2006). Esta estrutura de bandas eletrônicas relaciona-se diretamente com as propriedades ópticas deste material, bem como sua dinâmica de rede. Uma revisão abrangente das propriedades ópticas de ZnO bulk *tipo n* é realizada por Meyer e colaboradores (MEYER, *et al.*, 2004), que atribuem a maioria das características espectrais como relacionadas a defeitos, sendo a maioria das emissões relacionadas aos pares elétron-buraco (doador-aceitador). Além destas, um pico largo (estendido de 1,8 a 2,9 eV) é uma característica óptica comum do ZnO, conhecida como banda verde, cuja origem não é muito bem entendida ainda, e tem sido atribuída a diferentes tipos de defeitos ou à introdução de diferentes impurezas. Ainda com relação às propriedades ópticas deste material, Djurišić e Leung (DJURIŠIĆ e LEUNG, 2006) relatam também que diferentes morfologias para nanoestruturas de ZnO podem apresentar emissões em diferentes comprimentos de onda no espectro de fotoluminescência (PL, do inglês *photoluminescence*) à temperatura ambiente, como podemos observar na Figura 2, e atribuem como explicação para as variações da posição dos picos de emissão para as

diferentes morfologias de ZnO, o fato de nanoestruturas com dimensões relativamente grandes possuírem diferentes concentrações de defeitos nativos.

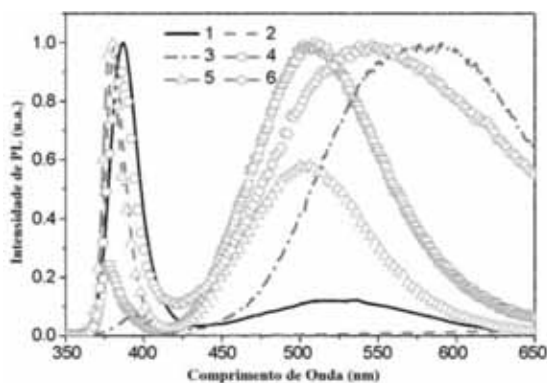


Figura 2 – Espectro de fotoluminescência à temperatura ambiente para diferentes nanoestruturas de ZnO. (1) Nanotetrápodes. (2) Nanoagulhas. (3) Nanohastes. (4) Nanoconchas. (5) Nanohastes altamente facetadas e (6) Nanofitas. (DJURIŠIĆ e LEUNG, 2006, Adaptada).

Outra importante característica para o óxido de zinco é o fato de este possuir uma estrutura relativamente aberta, o que acaba por facilitar a incorporação de impurezas ou dopantes em seu reticulado, causando a geração de defeitos em sua rede (VIEIRA, *et al.*, 2008), como por exemplo, vacâncias de oxigênio (uma posição da rede cristalina do ZnO que deveria estar ocupada por um átomo de oxigênio, mas não está), amplamente discutidas na literatura e muitas vezes reportadas como sendo a possível causa da condutividade não intencional do *tipo n* neste material (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009). No entanto, cálculos recentes indicam que embora estes defeitos naturais possam desempenhar um papel significativo como centros de compensação, eles não são na realidade susceptíveis de ser a causa predominante da condutividade do *tipo n* em ZnO (MCCLUSKEY e JOKELA, 2009).

Além das vacâncias de oxigênio, podemos encontrar outros defeitos pontuais para o óxido de zinco, tais como vacâncias de zinco, átomos de zinco e de oxigênio intersticiais (átomos que ocupam um pequeno espaço vazio que sob circunstâncias normais não estaria ocupado) e átomos de zinco e oxigênio substitucionais no sítio um do outro.

Particularmente, as vacâncias de oxigênio são interpretadas como doadores profundos, o que apesar de não poder explicar a condutividade do *tipo n* observada neste material, pode compensar a dopagem do *tipo p*. Por outro lado, as vacâncias de zinco são interpretadas como aceitadores profundos, que possuem baixas energias de formação sob condições do *tipo n*, atuando como defeitos compensadores em materiais deste tipo, além

disso, estas vacâncias são interpretadas também como uma possível fonte da luminescência verde, frequentemente observada em ZnO.

A presença destes defeitos na estrutura do ZnO pode influenciar fortemente suas propriedades elétricas e ópticas, como a eficiência de luminescência, por exemplo, além de afetar a dopagem e o mecanismo de difusão ligado ao crescimento. Desta forma, compreender o comportamento e a dinâmica destes defeitos pontuais na rede do ZnO é de fundamental importância para que sua aplicação seja bem sucedida em dispositivos semicondutores (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2008).

2.2 - SONOQUÍMICA

O método sonoquímico consiste na síntese química assistida por ultrassom, e é uma técnica que permite preparar uma grande variedade de materiais nanoestruturados a partir da irradiação de ondas ultrassônicas em um meio líquido (SUSLICK e PRICE, 1999).

O ultrassom é determinado por ondas sonoras de alta frequência, além daquela que o ouvido humano é capaz de identificar. O intervalo normal da audição humana é entre 20 Hz e 20 kHz, sendo que a faixa de propagação dos ultrassons encontra-se acima de 20 kHz. Sua utilização, por muitos anos abrangeu os mais diversos campos, tais como, medicina, engenharia, entre outros, porém sua aplicação em química têm se desenvolvido mais fortemente apenas nos últimos anos.

Com relação às suas aplicações, quando utilizado a partir de uma faixa de baixa potência, o ultrassom não provoca mudanças químicas permanentes no meio que atravessa, sendo utilizado fundamentalmente, neste caso, em dispositivos de diagnóstico médico, mapeamento marítimo, processos de limpeza, entre outros. No entanto, quando utilizado numa faixa de alta potência, com frequências entre 20 e 100 kHz, o ultrassom é capaz de influenciar a reatividade química de um meio, uma vez que neste intervalo de frequências é possível gerar ondas de amplitudes (e conseqüentemente energias) muito grandes, capazes de promover alterações químicas no meio em que se propaga, sendo este o princípio fundamental da sonoquímica (MASON e LORIMER, 1989).

Na sonoquímica, os efeitos químicos surgem a partir de um fenômeno denominado cavitação acústica, que pode ser entendido como um processo que consiste na formação, crescimento, e colapso implosivo de bolhas num líquido, em que as temperaturas transientes em pontos localizados podem atingir até 5000°C e as pressões cerca de 1000 atm, tendo as bolhas formadas um tempo de vida de alguns microssegundos e sendo estas algumas das

características que conduzem a reações químicas de alta energia (SUSLICK e PRICE, 1999). Esta técnica é controlada por meio de parâmetros que incluem amplitude e frequência do campo sonoro aplicado, temperatura, pressão de vapor, densidade de núcleos em solução, além da geometria da sonda emissora de irradiação.

As bolhas geradas no processo de cavitação acústica se formam durante o ciclo de rarefação (alongamento) da onda sonora, num processo tão intenso que a estrutura líquida desta bolha é literalmente dilacerada, num colapso implosivo formando microbolhas (MASON e LORIMER, 1988). O estágio que conduz o crescimento das bolhas de cavitação ocorre devido à difusão de vapor do soluto no volume das mesmas, as quais foram geradas pelo movimento vibratório das ondas. Após o crescimento, que vai depender do líquido e da frequência das ondas, elas atingem o estágio final, onde então colapsam provocando a quebra das ligações químicas (GEDANKEN, 2004). Os efeitos mecânicos e químicos do colapso da bolha serão então “sentidos” em duas regiões distintas: dentro da própria bolha, que neste caso, pode ser pensada como um micro reator de alta pressão e temperatura, e nas proximidades imediatas da bolha em que a onda de choque produzida durante o colapso cria intensas forças de cisalhamento (MASON e LORIMER, 1988).

Em se tratando da síntese de novos materiais, a cavitação acústica serve como um meio de concentrar a energia difusa do som para um conjunto único de condições, produzindo materiais com propriedades únicas, a partir de seus precursores dissolvidos em solução. Em líquidos puros a cavidade da bolha permanece esférica durante o colapso, pois ao seu redor o meio é uniforme. Já em sistemas do tipo líquido – sólido, devido à inhomogeneidade do meio, a cavidade da bolha em colapso próximo a uma superfície sólida é assimétrica, uma vez que jatos líquidos de alta velocidade são impostos à sua superfície, criando danos por ondas de choque na mesma. Tal situação pode ser mais bem visualizada na Figura 3.



Figura 3 – Formação de um micro jato líquido durante o colapso de uma bolha próxima a uma superfície sólida (SUSLICK e PRICE, 1999).

Também, durante o processo de irradiação ultrassônica em suspensões líquido-sólido, principalmente para aquelas em que o soluto é caracterizado por ser um material frágil, como muitos sulfetos inorgânicos ou óxidos, a cavitação e as ondas de choque criadas podem acelerar as partículas sólidas a altas velocidades, fazendo com que estas colidam umas com as outras, o que pode promover modificações na morfologia, composição e reatividade de sua superfície, além de induzir a fragmentação destas partículas, o que pode aumentar substancialmente a área de superfície das mesmas. Adicionalmente, a propagação das ondas de choque pode induzir também à sinterização entre partículas sólidas do soluto em um sistema líquido-sólido, a partir da colisão entre as mesmas em ângulos diretos. A Figura 4 ilustra este efeito para partículas de zinco metálico, onde é possível observar claramente o crescimento de pescoço entre as mesmas.

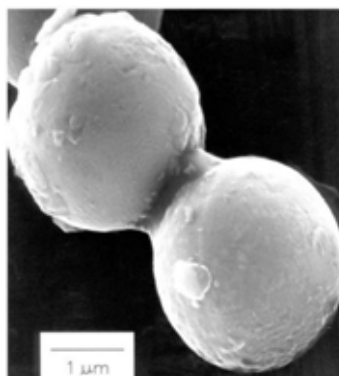


Figura 4 – Microscopia eletrônica de varredura para partículas de Zn em pó, após irradiação ultrassônica em uma solução de decano (solvente orgânico) (SUSLICK e PRICE, 1999).

Muitos trabalhos vêm sendo publicados relatando as vantagens da técnica sonoquímica em relação a outros métodos de síntese, resultados das condições únicas alcançadas durante o fenômeno de cavitação acústica, tais como: possibilidade de obtenção de diversas morfologias em nanoescala, e principalmente em relação ao tempo de síntese das amostras (SUSLICK e PRICE, 1999).

Particularmente com relação à síntese do ZnO a partir do método sonoquímico, Jung e colaboradores (JUNG, *et al.*, 2008) relatam que o este método é uma alternativa promissora para a obtenção de nanoestruturas de ZnO sob condições ambientais, pois se trata de uma técnica simples, rápida, conveniente, econômica e ambientalmente amigável. A partir desta técnica, foi possível obter nanoestruturas de ZnO de alta cristalinidade, com as seguintes morfologias: nanohastes, nanocopos, nanodiscos, nanoflores e nanoesferas. Um esquema ilustrando as diferentes morfologias obtidas por estes autores é apresentado na Figura 5.

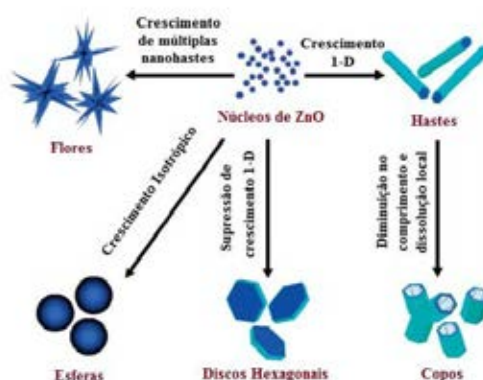


Figura 5 – Representação esquemática para os mecanismos de controle de crescimento de um núcleo de ZnO, proporcionando a obtenção de diferentes morfologias (JUNG, *et al.*, 2008, Adaptada).

De acordo com este esquema, a ideia chave para o crescimento de forma seletiva para as nanoestruturas ZnO é o controle do crescimento cristalino em uma direção específica. Segundo Jung e colaboradores (JUNG, *et al.*, 2008), o ZnO inicialmente nucleado geralmente evolui para nanohastes a partir do crescimento orientado na direção preferencial [0001]. Em seguida, as nanohastes podem ser convertidas em nanocopos através de uma diminuição na taxa de crescimento cristalino ao longo da direção [0001] e uma simultânea dissolução local das superfícies polares (0001). Também a partir do ZnO nucleado, nanodiscos podem ser obtidos a partir de uma supressão do crescimento cristalino ao longo da direção [0001] e o crescimento em 6 direções simétricas e normais à direção preferencial [0001]. Por outro lado, quando ocorre o crescimento de múltiplas hastes a partir de um mesmo núcleo de ZnO, observa-se a formação de nanoflores, e por fim, quando o crescimento de múltiplas nanohastes é suprimido a partir dos centros dos núcleos, nanoesferas podem ser obtidas pelo crescimento isotrópico de tais núcleos. Segundo o esquema proposto por estes autores, os mecanismos propostos anteriormente são controlados a partir do controle de alguns parâmetros, tais como a concentração e o tipo dos precursores químicos gerador de cátions Zn^{2+} , o tipo de hidróxido gerador de ânions OH^- e o tempo de sonicação.

Ainda dentro deste contexto, Pu e colaboradores (PU, *et al.*, 2007) também utilizaram o método sonoquímico para obtenção de nanoestruturas de ZnO. Segundo estes autores, a morfologia de tais nanoestruturas pode ser facilmente controlada apenas por uma mudança na sequência de adição do hidróxido gerador de íons. Em seu estudo, quando o hidróxido foi adicionado antes do tratamento sonoquímico, estruturas do tipo nanoflores foram obtidas e quando este mesmo agente foi adicionado no início do tratamento sonoquímico, nanoestruturas elipsoidais foram obtidas.

No trabalho de Palumbo e colaboradores (PALUMBO, *et al.*, 2008), é apresentada uma investigação comparativa entre a qualidade cristalina de nanohastes de ZnO obtidas a partir do método sonoquímico e o mais tradicionalmente utilizado, o método hidrotermal. Neste estudo, as nanoestruturas de ZnO obtidas pelo método sonoquímico apresentaram maior cristalinidade além de apresentarem menor quantidade de defeitos. Particularmente sobre o método sonoquímico, os autores relatam que a utilização de um banho térmico permite a obtenção das nanoestruturas quinze vezes mais rapidamente em comparação a síntese sonoquímica sem a utilização do mesmo.

Além da possibilidade de controle da morfologia, o tratamento ultrassônico pode também promover modificações morfológicas sobre as partículas, como já explicitado. Em um estudo sobre as influências do tal tratamento sobre partículas de ZnO em pó comercial, Arruda e colaboradores (ARRUDA, ORLANDI e LISBOA-FILHO, 2013) constataram três efeitos, sendo o primeiro deles a diminuição dos parâmetros de rede deste material, o segundo a fragmentação das partículas, devido às colisões entre as mesmas durante o processo de cavitação acústica, associado a uma diminuição do tamanho médio de partícula, que apresentou uma redução de cerca de 90% após o tratamento sonoquímico, e por fim, a amorfização da superfície das partículas, a partir da constatação da ocorrência de uma camada amorfa em torno destas via Microscopia Eletrônica de Transmissão, ilustrada na Figura 6.

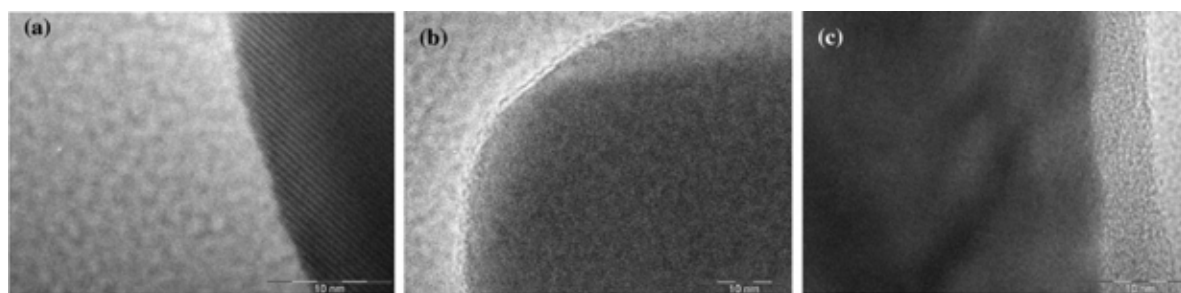


Figura 6 – Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrando em detalhes a superfície de partículas de ZnO (a) Sem tratamento sonoquímico. (b) Após 10h de tratamento sonoquímico. (c) Após 17h de tratamento sonoquímico (ARRUDA, ORLANDI e LISBOA-FILHO, 2013, Adaptada).

3. OBJETIVOS

De forma geral, objetiva-se com o desenvolvimento deste trabalho, contribuir para os estudos relacionados ao óxido de zinco (ZnO), tendo em vista sua importância enquanto material semicondutor transparente e suas diversas possibilidades de aplicação. Ainda como motivação geral, temos como objetivo o aprofundamento dos estudos relacionados à técnica sonoquímica, implementada há alguns anos em nosso grupo. Desta forma, os objetivos específicos deste trabalho são: a síntese de estruturas de ZnO a partir do método sonoquímico, bem como a dopagem das mesmas com íons terras-raras, visando estudar possíveis modificações em suas propriedades ópticas. Além disso, propõe-se também o estudo acerca das influências que o tempo de tratamento ultrassônico e a utilização de diferentes reagentes precursores podem exercer sobre as propriedades estruturais e morfológicas das estruturas obtidas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 - PROCESSADOR ULTRASSÔNICO

O processador ultrassônico utilizado para a síntese das amostras de interesse para este trabalho é da marca Sonics, modelo VCX-750, com uma potência de 750 Watts e frequência de 20 kHz. A preparação das amostras assistidas por este equipamento foi realizada sem nenhum tipo de controle da temperatura e segundo a montagem ilustrada abaixo.



Figura 7 – Representação esquemática da montagem do equipamento Sonics VCX-750 para síntese das amostras.

O equipamento utilizado permite programar a amplitude das ondas emitidas pela ponta ultrassônica a um nível pré-selecionado, de modo que a irradiação das ondas na solução possa ser controlada. Por exemplo, o ajuste a um valor fixo de amplitude de 40%, determina que 40% da potência nominal do equipamento seja utilizada, o que é garantido a partir de uma rede de sensores que monitora continuamente as condições de saída e ajusta automaticamente a energia para manter a amplitude no nível pré-selecionado.

4.2 - SÍNTESE DAS MESOESTRUTURAS

4.2.1 - NITRATOS COMO PRECURSORES E DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO ULTRASSÔNICO

A fim de investigar o efeito do tempo de tratamento ultrassônico com a utilização de uma baixa amplitude na obtenção das estruturas com morfologias diferenciadas, foram preparadas nove amostras de óxido de zinco puro. A motivação para esta investigação está baseada no trabalho de Zak e colaboradores (ZAK, *et al.*, 2013), em que diferentes tempos de sonicação levaram a obtenção de diferentes morfologias para estruturas de ZnO. No trabalho destes autores, a solução a ser tratada sonoquimicamente consiste de uma mistura entre água deionizada, hidróxido de amônio, hidróxido de sódio e acetato de zinco dihidratado, e como resultado do processo ultrassônico estruturas dos tipos hastes e flores foram obtidas conforme a variação do tempo de sonicação. Desta forma, a partir de uma modificação na metodologia proposta por estes autores para obtenção das estruturas de ZnO, decidiu-se investigar também, além da influência do tempo de tratamento ultrassônico, a influência da utilização de um diferente reagente precursor: o nitrato de zinco.

Com o intuito de investigar a influência da utilização do tratamento ultrassônico na obtenção das estruturas de óxido de zinco, as duas primeiras amostras para este estudo foram obtidas sem tratamento ultrassônico (amostras $t = 0$). Para isto, em dois béqueres separados, misturou-se 300 ml de água deionizada e 4 g de nitrato de zinco hexahidratado ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Vetec, P.A.) e adicionou-se a esta solução uma quantidade aproximada de 9 ml de hidróxido de amônio (NH_4OH , Impex), até que o pH da solução resultante se aproximasse de 10, uma vez que a adição do hidróxido e elevação do pH são responsáveis pela criação dos íons Zn^{2+} e OH^- em solução, e a consequente formação do ZnO. Ambas as soluções foram então deixadas em repouso durante um período de 48h para precipitação dos produtos desta reação. Ao final deste período, o pH final foi registrado como sendo próximo de 6,5 para ambas as soluções e a redução observada para o pH está relacionada ao consumo dos íons OH^- em solução para formação do ZnO. Ao fim deste processo, os precipitados brancos depositados ao fundo dos béqueres foram recolhidos e lavados cinco vezes com água deionizada e cinco vezes com álcool isopropílico em uma centrífuga HERMLE Labortechnik, Z-326, em ciclos de 15 minutos a 12.000 rpm. Por fim as amostras foram levadas a secagem, porém em processos diferentes. A primeira delas, denominada ZnO-P_t-0_80ar, foi levada a mufla em atmosfera de ar durante 24h a 80°C e a segunda, denominada ZnO-P_t-0_100v, foi

levada a um forno à vácuo, durante 2h a 100°C. Todos os passos adotados para obtenção destas amostras são ilustrados na Figura 8, e a quantidade de reagentes utilizados bem como a nomenclatura adotada para as amostras são resumidos na Tabela 1. Os parâmetros adotados para secagem das amostras são resumidos na Tabela 2.

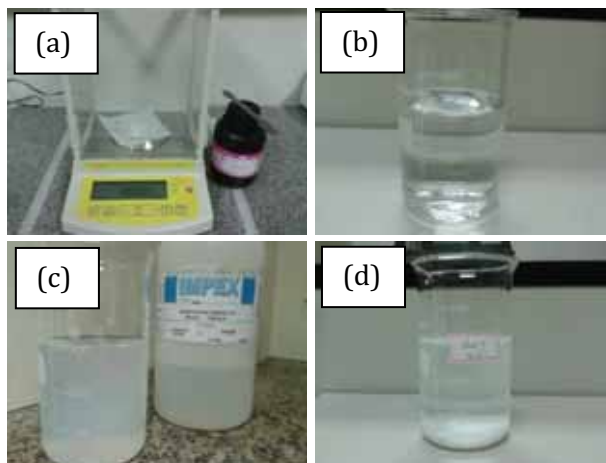


Figura 8 – Passos adotados para a síntese das amostras de ZnO sem tratamento ultrassônico. (a) Massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada. (b) Solução contendo 4 g de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 300 ml de água deionizada. (c) Solução resultante após adição do NH_4OH . (d) Solução final após 48h de precipitação.

Tabela 1 – Quantidade de reagentes precursores utilizados para obtenção das amostras e suas nomenclaturas.

Amostra	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	H_2O deionizada (ml)	NH_4OH (ml)	Precipitação (h)
ZnO-P_t-0_80ar	4,0000	300	9	48
ZnO-P_t-0_100v	4,0003	300	9	48

Tabela 2 – Parâmetros utilizados na secagem das amostras.

Amostra	Temperatura (°C)	Tempo (h)	Atmosfera
ZnO-P_t-0_80ar	80	24	Ar
ZnO-P_t-0_100v	100	2	Vácuo

Além destas, sete outras amostras foram sintetizadas a partir do processador ultrassônico, com a utilização de diferentes tempos de tratamento. As soluções a serem irradiadas pelo ultrassom consistiam das mesmas soluções utilizadas para precipitação do óxido de zinco utilizadas anteriormente (300 ml de água deionizada + 4 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 9 ml NH_4OH , com pH próximo de 10 para criação dos íons Zn^{2+} e OH^- em solução), que foram então levadas ao processador ultrassônico durante os períodos de 5, 15, 30, 60, 90, 120 e 150 minutos (com a utilização de 40% da potência nominal do equipamento). Ao fim do tratamento ultrassônico, as soluções foram retiradas do processador e deixadas em repouso

durante 24h para que a totalidade das partículas dispersas precipitasse e os pHs de cada uma das soluções finais foram medidos e registrados, como sendo próximos de 6,5 para todas as amostras, de modo que a redução de pH observada é novamente atribuída ao consumo dos íons OH^- . Após este processo, os precipitados foram recolhidos e lavados cinco vezes com água deionizada, e posteriormente cinco vezes com álcool isopropílico, de acordo com o mesmo procedimento adotado para a obtenção das duas primeiras amostras. Por fim, os precipitados resultantes deste processo de lavagem para cada uma das soluções foram secos em forno à vácuo durante 2h, a 100°C . Todos os passos adotados para obtenção destas amostras são ilustrados na Figura 9 (para a amostra com $t = 90$ min). Os parâmetros de tratamento ultrassônico e de secagem, bem como a nomenclatura adotada para cada uma das amostras são resumidos na Tabela 3, e a quantidade de reagentes utilizados é resumida na Tabela 4.

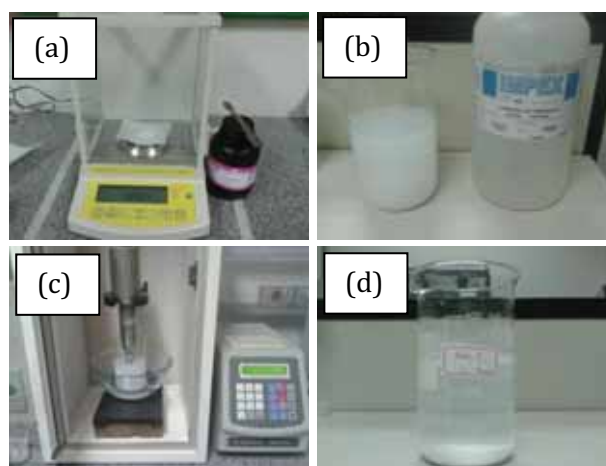


Figura 9 – Passos adotados na síntese das amostras com diferentes tempos de tratamento ultrassônico. (a) Massa de $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ utilizada. (b) Solução contendo 300 ml de água deionizada + 4 g $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 9 ml NH_4OH (c) Solução resultante levada ao processador ultrassônico; (d) Solução após 24 de precipitação.

Tabela 3 – Parâmetros de tratamento ultrassônico e de secagem para as amostras obtidas em diferentes tempos e suas respectivas nomenclaturas.

Amostra	Tempo Sonicação (min)	Amplitude Sonicação (%)	Tempo Secagem/ Temperatura	Atmosfera
ZnO-P_t-5	5	40	2h/ 100°C	Vácuo
ZnO-P_t-15	15	40	2h/ 100°C	Vácuo
ZnO-P_t-30	30	40	2h/ 100°C	Vácuo
ZnO-P_t-60	60	40	2h/ 100°C	Vácuo
ZnO-P_t-90	90	40	2h/ 100°C	Vácuo
ZnO-P_t-120	120	40	2h/ 100°C	Vácuo
ZnO-P_t-150	150	40	2h/ 100°C	Vácuo

Tabela 4 – Quantidade de reagentes precursores utilizados para obtenção das amostras.

Amostra	Zn(NO ₃) ₂ .6H ₂ O (g)	H ₂ O deionizada (ml)	NH ₄ OH (ml)
ZnO-P_t-5	4,0004	300	9
ZnO-P_t-15	4,0009	300	9
ZnO-P_t-30	4,0003	300	9
ZnO-P_t-60	4,0006	300	9
ZnO-P_t-90	4,0004	300	9
ZnO-P_t-120	4,0009	300	9
ZnO-P_t-150	4,0008	300	9

4.2.2 - NITRATOS COMO PRECURSORES, TEMPO FIXO E ADIÇÃO DE TERRAS-RARAS

Posteriormente, com o intuito de investigar as possíveis modificações que o método de síntese empregado e a dopagem com elementos terras-raras poderiam promover nas propriedades ópticas do ZnO, três outras amostras foram sintetizadas utilizando como precursores os nitratos: uma pura, denominada N_ZnO-P, uma com adição de 1 at % de cério, denominada N_ZnO:1Ce e uma com adição de 1 at % de samário, denominada N_ZnO:1Sm. Tal síntese foi proposta com base na leitura de diversos trabalhos, em que tal a incorporação destes elementos à matriz foi relatada com sucesso para baixas concentrações dos átomos dopantes, dentre eles o trabalho de Panda e colaboradores (PANDA, *et al.*, 2013) e de Lanlan e colaboradores (LANLAN, *et al.*, 2011). Desta forma, decidiu-se fixar a porcentagem da adição dos átomos dos elementos terras-raras em 1%, e o tempo e a amplitude de tratamento ultrassônico em 150 min e 40%, respectivamente.

Um procedimento semelhante ao adotado anteriormente para obtenção das amostras com diferentes tempos de tratamento ultrassônico foi adotado. Desta forma, para a obtenção da amostra pura (N_ZnO-P), a solução a ser irradiada pelas ondas ultrassônicas consistia da mesma solução inicial utilizada anteriormente, ou seja, 300 ml de água deionizada + 4 g de Zn(NO₃)₂.6H₂O + 9 ml de NH₄OH, sendo o pH desta próximo de 10. Para obtenção das amostras com adição de Ce e Sm, a mesma solução com adição das massas adequadas de nitrato de cério hexahidratado (0,0583 g de Ce(NO₃)₃.6H₂O, Aldrich, 99%) de e nitrato de samário hexahidratado (0,0597 g de Sm(NO₃)₃.6H₂O, Aldrich, 99,9%) foi utilizada para obtenção das proporções de 1 at % nas amostras N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm, respectivamente. Todas as soluções foram irradiadas pelas ondas ultrassônicas durante 150 minutos (2h30min), com a utilização de 40% da amplitude nominal do equipamento. Após

este processo, o pH final das soluções foram registrados e os precipitados foram recolhidos e lavados cinco vezes com água deionizada, e posteriormente cinco vezes com álcool isopropílico, de acordo com o mesmo procedimento adotado para a obtenção das primeiras amostras. Por fim, os precipitados resultantes deste processo de lavagem para cada uma das soluções foram secos em forno à vácuo durante 2h, a 100°C. A Figura 10 descreve os passos adotados durante a síntese das amostras, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm, respectivamente, ilustrando a determinação das massas dos precursores, adição do hidróxido de amônio e condução ao tratamento ultrassônico. A Tabela 5 resume a quantidade dos precursores utilizados para a obtenção de cada uma das amostras, bem como suas nomenclaturas. Nesta tabela, os parâmetros de sonicação foram omitidos, pois foram mantidos fixos para todas as amostras. Na Tabela 6 estão registrados os valor de pH inicial e final de cada solução utilizada para obtenção dos pós.



Figura 10 – Passos adotados na síntese das amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm. (a), (b) e (c) Pesagem estequiométrica dos reagentes (d) Adição de NH_4OH ; (e) Solução resultante após adição do hidróxido de amônio; (f) Solução resultante levada ao processador ultrassônico.

Tabela 5 – Quantidade de reagentes precursores utilizados para obtenção das amostras e suas respectivas nomenclaturas.

Amostra	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Água deionizada (ml)
N_ZnO-P	4,0020	-	-	300
N_ZnO:1Ce	4,0017	0,0583	-	300
N_ZnO:1Sm	4,0009	-	0,0597	300

*Obs.: A cada uma das soluções foi adicionado aproximadamente 9 ml de NH_4OH para elevação de pH. Cada uma das soluções foi sonicada durante 2h30min, com a utilização de 40% da potência nominal do equipamento.

Tabela 6 – pHs iniciais e finais registrados para as soluções utilizadas na obtenção de cada uma das amostras.

Amostra	pH Inicial	pH Final
N_ZnO-P	10	6,7
N_ZnO:1Ce	10	6,5
N_ZnO:1Sm	10	6,2

4.2.3 - ÓXIDOS COMO PRECURSORES, TEMPO FIXO E ADIÇÃO DE TERRAS-RARAS

Foram sintetizadas cinco amostras utilizando os pós comerciais de óxido de zinco e de cério como precursores, uma pura, e quatro outras com a adição de cério, nas proporções de 1, 2, 3 e 4 at %, com o intuito de investigar a incorporação destes elementos a partir da utilização dos óxidos, bem como com o intuito de investigar o limite de incorporação de tais elementos.

Para a síntese da amostra pura, uma solução contendo aproximadamente 0,750 g de ZnO (Aldrich, 99+%) e 200 ml de álcool isopropílico, foi irradiada por ondas ultrassônicas a partir do processador, durante 12h, com a utilização de 40% da amplitude nominal do equipamento. Em seguida a amostra foi levada à mufla em atmosfera de ar durante 24h à temperatura de 80°C para evaporação do solvente utilizado. Nesta ocasião, um maior tempo de tratamento ultrassônico foi utilizado baseado no trabalho de Arruda e colaboradores, (ARRUDA, ORLANDI e LISBOA-FILHO, 2012) em que a utilização longos tempos foram capazes de promover modificações superficiais nas partículas dos óxidos sonoquimicamente tratados. Além disso, com base em outros trabalhos anteriormente realizados pelo grupo, acredita-se que com a utilização da amplitude escolhida, um maior tempo de tratamento ultrassônico seria necessário para promover a quebra das ligações dos óxidos em solução e a incorporação substitucional do cério na matriz de ZnO na síntese das demais amostras.

As amostras com adição de cério foram preparadas de maneira semelhante. Para obtenção destas, a solução a ser irradiada pelas ondas ultrassônicas consistia de uma mistura entre aproximadamente 0,750 g de ZnO e as massas de CeO₂ (Aldrich, 99,995%) proporcionais às razões desejadas. Por exemplo, para que a razão de adição de 1 at % de Ce fosse obtida, uma massa de aproximadamente, 0,0159 g de CeO₂ foi adicionada a solução, que foi então tratada sonoquimicamente de acordo com as mesmas condições utilizadas para a síntese da amostra pura, ou seja, durante 12h, com a utilização de 40% da potência nominal

do equipamento. Após o tratamento ultrassônico, estas soluções também foram levadas à mufla em atmosfera de ar durante 24h à temperatura de 80°C.

Durante o processo de sonicação, para todas as amostras, devido ao longo tempo de exposição ao tratamento ultrassônico e a evaporação do solvente devido às altas temperaturas atingidas, o álcool isopropílico foi repostado a cada 4h aproximadamente, para que os 200 ml da mistura inicial fossem mantidos.

As Figuras 11 e 12 ilustram os passos descritos acima para síntese das amostras pura e com adição 1 at % de cério, respectivamente. Para a síntese das demais amostras com adição de cério, os mesmos passos ilustrados na Figura 12 foram adotados.

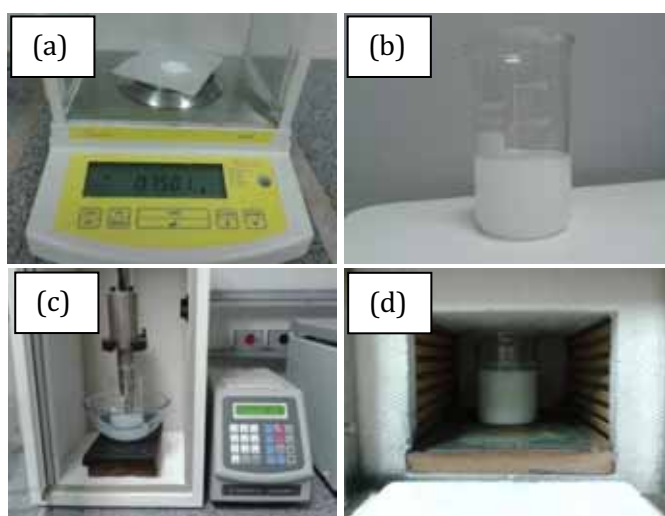


Figura 11 – Passos adotados para a síntese da amostra de ZnO pura. (a) Massa de ZnO utilizada. (b) Solução contendo 0,750 g de ZnO e 200 ml de álcool isopropílico. (c) Solução levada ao processador para irradiação ultrassônica. (d) Solução levada à mufla para evaporação do solvente.

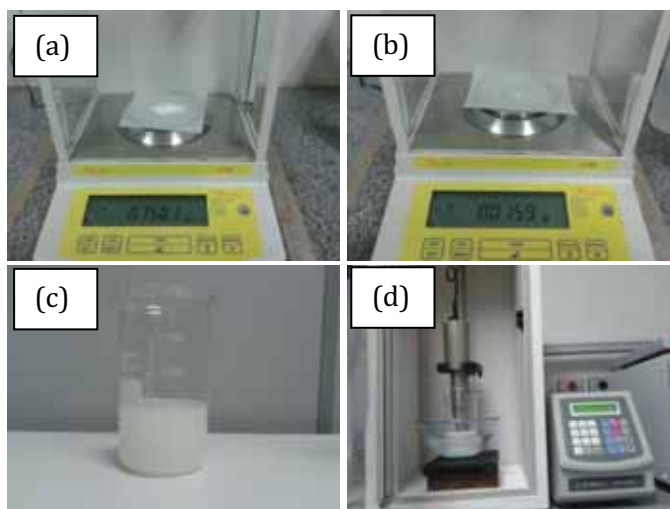


Figura 12 – Passos adotados para a síntese da amostra de ZnO com adição de 1at % de Ce. (a) Massa de ZnO utilizada. (b) Massa de CeO₂ utilizada. (c) Solução resultante da mistura dos óxidos com 200 ml de álcool isopropílico. (d) Solução levada ao processador para irradiação ultrassônica.

A Tabela 7 apresenta um resumo dos parâmetros adotados durante o processo de sonicação, o tipo e quantidade dos precursores adotados, bem como a nomenclatura adotada para cada uma das amostras obtidas.

Tabela 7 – Parâmetros de sonicação, quantidade de precursores e nomenclatura para todas as amostras obtidas a partir dos óxidos.

Amostra	ZnO (g)	CeO ₂ (g)	Álcool Isopropílico	Tempo de Sonicação	Amplitude de sonicação (%)
O_ZnO_P	0,7501	-	200	12	40
O_ZnO:1Ce	0,7502	0,0159	200	12	40
O_ZnO:2Ce	0,7501	0,0318	200	12	40
O_ZnO:3Ce	0,7502	0,0478	200	12	40
O_ZnO:4Ce	0,7503	0,0635	200	12	40

4.3 - TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

4.3.1 - DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os raios X são uma forma de radiação eletromagnética que possui elevada energia e um curto comprimento de onda associado, da ordem de 0,01 a 10 nm, e é um exemplo de radiação ionizante. Uma radiação deste tipo pode ser gerada quando um elétron de alta energia cinética, gerado no cátodo de um tubo de raios catódicos, é acelerado e colide com um alvo metálico, chamado ânodo (CULLITY, 2001). Durante este processo de desaceleração dos elétrons ao colidir com o alvo metálico, a fração de energia convertida e emitida na forma de raios-X podem apresentar dois tipos de espectros: o contínuo e o característico.

Embora todos os elétrons de um feixe gerado no cátodo incidam sobre o alvo metálico com a mesma velocidade, o espalhamento que os mesmos sofrem, é diferente para cada um e depende da distância de interação destes elétrons com o núcleo atômico e eletrosfera dos átomos do alvo, podendo sofrer maior ou menor desaceleração, com a emissão de fótons de raios-X dentre de uma faixa contínua de energia. Desta forma, a energia e o comprimento de onda associado aos fotoelétrons de raios X emitidos neste processo originarão um *espectro contínuo*.

Por outro lado, em nível atômico, ao colidir com os átomos do alvo metálico, um tipo de emissão desta radiação pode ser descrita como na figura abaixo, em que podemos

observar que (I) um elétron atinge o átomo de um alvo metálico transferindo parte de sua energia a (II) um elétron de uma camada eletrônica mais interna deste átomo que é ejetado na forma de um fotoelétron. Posteriormente, por uma questão de estabilidade, (III) outro elétron, de uma camada mais externa, faz uma transição eletrônica para a o nível eletrônico de menor energia, (IV) liberando a energia em excesso na forma de um fóton de raios-X (BLEICHER, 2000).

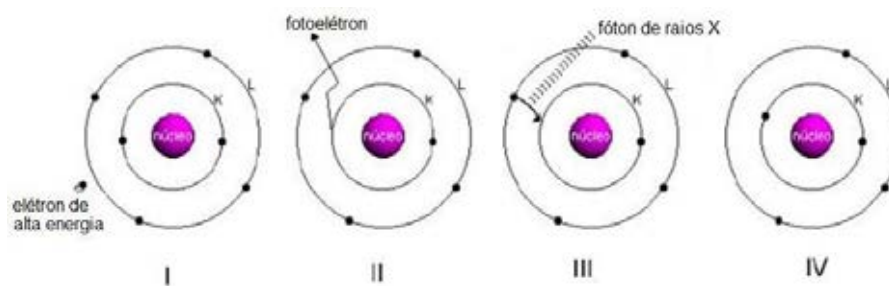


Figura 13 – Processo de ionização e emissão de raios-X em nível atômico. (BLEICHER, 2000, Adaptada).

A energia do fóton de raios-X está diretamente relacionada com a transição entre os níveis eletrônicos do elétron que a gerou e do tipo de átomo constituinte do alvo metálico, uma vez que esta energia é quantizada e corresponde à diferença de energia entre os níveis energéticos final e inicial do elétron que fez a transição. Isto implica na emissão de diferentes tipos de radiação X, nomeadas de acordo com o tipo de transição realizada. Por exemplo, quando um buraco na camada K é preenchido a partir da transição de um elétron da camada L, temos a emissão de uma radiação do tipo $K\alpha$. Por outro lado, se este mesmo buraco for preenchido por um elétron proveniente de uma transição eletrônica a partir da camada M, temos a emissão de uma radiação do tipo $K\beta$. Esta notação é na realidade, muito mais complexa, uma vez que, a partir do segundo nível eletrônico mais interno (camada L), alguns subníveis eletrônicos, também chamados de subcamadas, são possíveis. Na Figura 14, podemos observar em detalhes os tipos de radiações relacionadas às três primeiras transições possíveis entre níveis eletrônicos (WILLIAMS e CARTER, 2009). O fato das transições eletrônicas realizadas neste processo serem características de cada elemento químico faz com que elas forneçam um *espectro característico*.

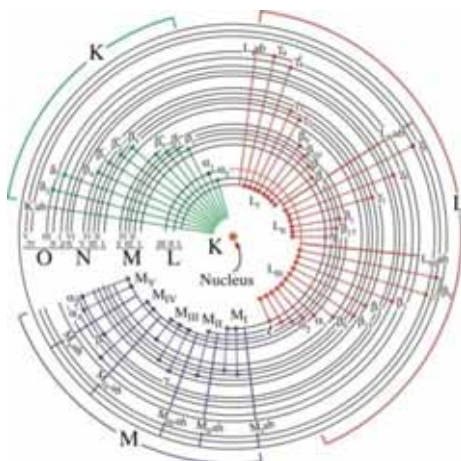


Figura 14 – Transições eletrônicas possíveis entre os três primeiros níveis eletrônicos e sua relação com as possíveis radiações X emitidas a partir das mesmas (WILLIAMS e CARTER, 2009).

É possível, a partir da utilização deste tipo de radiação, a determinação de estruturas cristalinas dos sólidos, a partir do fenômeno de difração, uma vez que assim como outros tipos de radiação eletromagnética, quando a radiação X incide sobre uma amostra de matéria, o vetor elétrico da radiação interage com os elétrons associados a cada átomo ou íon que se encontra em sua trajetória, de forma que, parte desta é espalhada. A difratometria de raios-X é uma técnica muito bem consolidada empregada na determinação da estrutura cristalina dos sólidos. Nesta, uma amostra em pó ou composta por muitas partículas finas, orientadas de maneira aleatória é submetida a uma radiação X monocromática.

Para entender melhor o processo de difração dos raios-X, consideremos dois planos atômicos A e B em um material, os quais possuem mesmo índices de Miller h, k e l , separados por uma distância d . Consideremos também que sobre estes dois planos, incida de acordo com um ângulo θ (com relação aos planos), um feixe de raios-X paralelo, monocromático, com comprimento de onda (bem definido) λ e coerente (em fase), como ilustrado na Figura 15, na qual dois raios deste feixe indicados por 1 e 2, estão indicados.

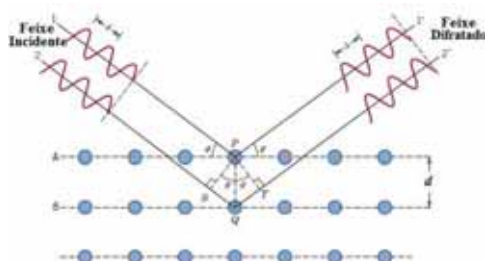


Figura 15 – Representação esquemática da difração de raios-X pelos planos atômicos A e B (CALLISTER, 2007, Adaptada).

Os raios indicados por 1 e 2, na Figura 15, são espalhados pelos átomos P e Q, respectivamente, e a diferença de comprimento entre as suas trajetórias é indicada nesta mesma figura pela soma dos segmentos $\overline{SQ}$ e $\overline{QT}$. Se a soma entre esta diferença de comprimento entre as trajetórias (SQ + QT) dos raios 1 e 2 for igual a um número inteiro, n , de comprimento de onda, é observada uma interferência construtiva entre os raios espalhados 1' e 2', também segundo um ângulo igual a θ em relação aos planos, o que nos permite escrever que, a condição para a difração é:

$$n \lambda = \overline{SQ} + \overline{QT} \quad (1)$$

ou

$$n \lambda = d \cdot \sin \theta + d \cdot \sin \theta \quad (2)$$

o que também pode ser escrito da seguinte forma:

$$n \lambda = 2d \cdot \sin \theta \quad (3)$$

A Equação 3 é conhecida como Lei de Bragg, onde n representa a ordem de reflexão, e pode ser qualquer número inteiro ($n = 1, 2, 3, \dots$), o que é consistente com o fato de que o $\sin \theta$ não pode exceder a unidade. A partir desta equação, temos então uma expressão simples que relaciona o comprimento de onda dos raios X e o espaçamento interatômico do material ao ângulo do feixe difratado. No caso em que a Lei de Bragg não é satisfeita, o incidente sofrerá uma interferência não construtiva, de modo que o feixe difratado produzido será de intensidade muito baixa.

A determinação da estrutura cristalina de um material a partir da técnica de difração de raios-X é realizada a partir de um equipamento chamado *difratômetro*, onde a amostra é exposta a um feixe de radiação X monocromática. Um detector, montado sobre uma plataforma móvel, é responsável pelo registro da intensidade dos feixes difratados pela amostra e digitaliza os dados obtidos, plotando simultaneamente, com a assistência de um *software* adequado, a intensidade destes feixes em função do valor do ângulo de difração.

A Figura 16 ilustra uma plotagem deste tipo (obtida a partir da análise de chumbo em pó), conhecida como difratograma ou padrão de difração (CALLISTER, 2006).

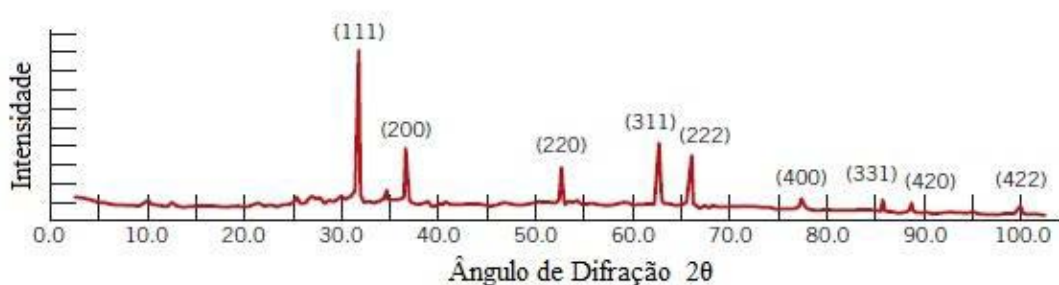


Figura 16 – Padrão de difração de raios-X para uma amostra de chumbo em pó (CALLISTER, 2007 – Adaptada).

No estudo em questão, as análises de difração de raios X foram realizadas, no difratômetro da Rigaku modelo D/MAX 2100 PC, com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) e filtro de níquel para eliminação da radiação $\text{K}\beta$. Foi utilizada fenda com abertura de 10 mm, com corrente de 20mA e um potencial de 40kV. A varredura do detector foi feita de 10 a 100° a um passo de 0,02°/1,6s. Em seguida, os dados obtidos a partir do difratômetro, sem nenhum tipo de tratamento foram submetidos a um refinamento estrutural pelo Método de Rietveld, descrito em maiores detalhes na próxima sessão.

4.3.2 - REFINAMENTO ESTRUTURAL PELO MÉTODO DE RIETVELD

O Método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza-se dos dados de difração de raios X ou nêutrons, obtidos a partir de um material em pó. A partir deste, é possível determinar, dados da estrutura cristalina de um material, como por exemplo, os parâmetros de rede, o volume da célula unitária, as posições dos átomos e ângulos de ligações interatômicas, o tamanho de cristalito, a microdeformação, além da ocorrência de orientação preferencial na amostra. Para isto, a estrutura cristalina é refinada com a utilização de modelos teóricos que utilizam o método dos mínimos quadrados, de forma a fazer com que o difratograma calculado com base na mesma, se aproxime o melhor possível do difratograma observado, o qual foi obtido experimentalmente (PAIVA-SANTOS, 2009).

Durante o refinamento, deseja-se a máxima minimização da função M que descreve a diferença entre a intensidade calculada (y_{ci}) e a intensidade observada (y_{oi}), como abaixo:

$$M = \sum_j w_j (y_{ci} - y_{oi})^2 \quad (4)$$

em que w_j representa o termo de ponderação e y_{ci} é dado por:

$$y_{ci} = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{ph\phi} |F_{h\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi} \quad (5)$$

Nesta última equação, ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S_{ϕ} é o fator de escala, $J_{h\phi}$ é a multiplicidade da reflexão h , $L_{ph\phi}$ é o fator de Lorentz e de polarização, $F_{h\phi}$ é o fator de estrutura, $G_{h\phi i}$ é o valor da função de perfil, $a_{h\phi i}$ é o valor da função de assimetria, $P_{h\phi}$ é a função para corrigir a orientação preferencial e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo. Vale aqui ressaltar, que esta equação é válida mesmo quando há a presença de mais uma fase e a sobreposição um ou mais picos de Bragg, pois a contribuição desta para o mesmo pico de intensidade é levado em consideração com a introdução dos somatórios, o primeiro introduzindo a consideração da presença de mais de uma fase na amostra e o segundo introduzindo a consideração da superposição dos picos de todas as fases presentes.

Para avaliação da convergência e a qualidade do refinamento, ou seja, o melhor ajuste entre y_{oi} e y_{ci} , são utilizados determinados índices, denominados R_{wp} , χ^2 e R_{Bragg} . O primeiro índice é definido por:

$$R_{wp} = \left(\frac{\sum_j w_j (y_{oi} - y_{ci})^2}{\sum_j w_j (y_{oi})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Se valor de R_{wp} está diminuindo com o refinamento, isso indica a convergência dos parâmetros, e quando passa a se manter constante, significa que o mínimo foi atingido.

O segundo índice, o χ^2 , é dado por uma razão entre o valor real de R_{wp} e o valor estatisticamente esperado para o mesmo (R_{exp}), de acordo com a equação abaixo, onde N representa o número de pontos medidos e P o número de parâmetros refinados. Caso o refinamento esteja sendo satisfatório, o valor de χ^2 tende a convergir para a unidade.

$$R_{\text{exp}} = \left(\frac{(N-P)}{\sum_j w_j (y_{oi})^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{\text{wp}}}{R_{\text{exp}}} \quad (8)$$

Por fim, temos o último índice de avaliação, o R_{Bragg} , utilizado para avaliar a qualidade do modelo estrutural utilizado no refinamento, e relacionado às intensidades observadas (I_o) e calculadas (I_c) de acordo com a equação abaixo. (SANTOS, 2011).

$$R_{\text{Bragg}} = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum I_o} \quad (9)$$

No trabalho em questão, para a realização dos refinamentos Rietveld foi utilizado o software GSAS e a interface EXPGUI (TOBY, 2001; LARSON, 2004). No processo foram refinados os parâmetros de cela unitária, os deslocamentos e as posições atômicas, bem como os parâmetros referentes à microestrutura.

4.3.3 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Em se tratando da produção e caracterização de materiais, torna-se quase sempre necessária a análise dos elementos estruturais e defeitos que influenciam suas propriedades. Neste contexto, o exame microscópico é uma ferramenta útil no estudo e caracterização destes materiais, pois dentre outras vantagens, permite que as associações entre as propriedades e a estrutura (e defeitos) sejam compreendidas de forma apropriada, a fim de prever as propriedades dos mesmos, uma vez que estas relações tenham sido estabelecidas.

Para isto, as técnicas mais utilizadas são a Microscopia Óptica e a Microscopia Eletrônica. No caso da microscopia óptica, o contraste obtido na imagem é resultado de uma diferença de refletividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema de um microscópio óptico é basicamente constituído por uma fonte de iluminação de luz visível e um sistema de lentes. Em materiais opacos à luz visível, tais como os metais, a maioria das cerâmicas e polímeros, somente é possível a visualização superficial, em que esta superfície deve ser cuidadosamente preparada para que possa revelar os detalhes

microestruturais (CALLISTER, 2006). A microscopia óptica, no entanto, apresenta um limite de resolução relativamente baixo, imposto pelos efeitos de difração relacionados ao comprimento de onda da radiação incidente. Nestes microscópios, pelo critério de Rayleigh, a resolução máxima obtida é de aproximadamente 200 nm, de modo que detalhes menores sejam imperceptíveis.

Neste contexto, a utilização da microscopia eletrônica torna-se útil, uma vez que a resolução deste tipo de equipamento é muito maior. Isto porque a iluminação da amostra em um microscópio deste tipo é realizada a partir de um feixe de elétrons, que quando acelerados devido a uma diferença de potencial adequada, podem possuir comprimentos de onda muito menores que o comprimento de onda dos fótons de luz visível. O comprimento de onda destes elétrons pode ainda ser controlado a partir do controle da diferença de potencial utilizada para aceleração dos mesmos. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos, podendo ser então capazes de formar imagens. (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007).

Na microscopia eletrônica, o princípio fundamental envolvido é o espalhamento dos elétrons do feixe que iluminam a amostra após a sua interação com os átomos da mesma, uma vez que ao interagirem com a amostra, estes elétrons emergem não uniformemente da mesma, carregando toda sua informação química e estrutural. Após a interação com os átomos da amostra, os elétrons do feixe, sendo considerados como partículas, podem sofrer basicamente dois tipos de espalhamento: *elástico* ou *inelástico*. O *espalhamento elástico* refere-se àquele em que o elétron não sofre perda mensurável de energia, enquanto que no *espalhamento inelástico*, este elétron sofre uma perda mensurável de energia.

Com relação ao *espalhamento elástico*, consideremos um elétron do feixe passando próximo ao núcleo atômico de um átomo da amostra. Este elétron terá sua trajetória alterada devido à interação coulumbiana com o núcleo e eletrosfera deste átomo e será espalhado segundo um ângulo θ . Para o caso de uma interação elétron-feixe/elétron-eletrosfera, temos como resultado um ângulo de espalhamento relativamente baixo (com relação à superfície da amostra), enquanto uma interação elétron-feixe/núcleo provoca um espalhamento em alto ângulo. Desta forma, o número atômico (Z) dos átomos da amostra controla a interação do feixe eletrônico com o núcleo, enquanto a interação elétron-feixe/elétron-eletrosfera depende mais da energia do feixe incidente. Em um microscópio eletrônico de varredura (MEV), os elétrons espalhados elasticamente a um alto ângulo, denominados elétrons retroespalhados (BSE, do inglês backscattered electrons), geralmente são utilizados para gerar imagens em

que o contraste observado é dado pela diferença de número atômico dos átomos presentes na amostra.

O processo de *espalhamento inelástico* pode ser separado em três componentes: os processos que geram raios-X, processos que geram elétrons secundários e processos que resultam de interações coletivas com muitos átomos. Nesta técnica, os *processos que geram raios-X*, podem ser descritos como discutido nas seções anteriores, em que esta radiação é gerada a partir da ionização dos átomos da amostra devido à sua interação com os elétrons do feixe eletrônico, e permite a identificação dos elementos químicos presentes na amostra, a partir da emissão de raios-X característicos em uma análise denominada espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS, do inglês energy dispersive X-ray spectroscopy). *Elétrons secundários* (SE, do inglês secondary electrons), são elétrons da amostra que são ejetados pelo feixe eletrônico e podem ser discutidos em três grupos distintos: o primeiro trata dos *elétrons secundários de baixa energia*, que são geralmente elétrons ejetados a partir das bandas de valência ou condução e não precisam de muita energia para tornar-se livres, em que cerca de 50 eV é suficiente; o segundo refere-se aos elétrons secundários de alta energia, caracterizado pelos elétrons ejetados a partir de camadas mais internas e que estão fortemente ligados ao núcleo, sendo necessário geralmente mais que 50% da energia do feixe incidente para extraí-los; por fim, temos os elétrons Auger, que na realidade são elétrons ejetados pela ação de um raio-X característico que passa sua energia para um elétron da camada mais externa. De uma maneira geral, em microscopia, este tipo de elétron é utilizado apenas em microscopia eletrônica de varredura, em que fornecem imagens superficiais da amostra por serem muito sensíveis à topografia da mesma (WILLIAMS e CARTER, 2009).

Os tipos de sinais gerados a partir da interação do feixe eletrônico com a amostra, descritos anteriormente, podem ser mais bem visualizados na Figura 17.

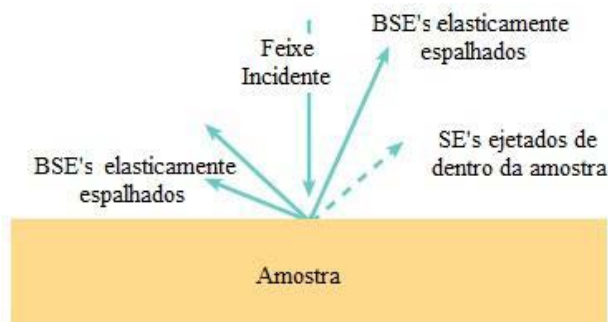


Figura 17 – Sinais gerados em MEV, a partir da interação do feixe eletrônico incidente e a amostra (WILLIAMS e CARTER, 2009 – Adaptada).

Parte das análises de MEV neste trabalho foi realizada no Laboratório de Caracterização Estrutural – LCE, na Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, na cidade de São Carlos, em dois equipamentos. As imagens foram realizadas em um microscópio da marca Philips, modelo XL30, equipado por um canhão eletrônico Field Emission do tipo Schottky. O mapeamento dos elementos foi realizado em um microscópio FEI, modelo Inspect S 50, também equipado por um canhão eletrônico do tipo Field Emission. As demais análises foram realizadas no Laboratório de Microscopia Avançada – LMA, no Instituto de Química da Unesp de Araraquara, em que o equipamento utilizado é da marca JEOL, modelo JSM-7500F, que possui uma resolução teórica de 1 nm.

4.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE FOTOELÉTRONS DE RAIOS-X

De uma forma geral, a composição química de uma superfície de um sólido difere, frequentemente, de maneira significativa da composição do seu interior. Neste contexto, os métodos espectroscópicos de superfície fornecem informações químicas qualitativas sobre a composição de uma camada superficial de um sólido, com espessura de alguns décimos de nanômetros a alguns nanômetros.

A análise espectroscópica de uma superfície pode ser imaginada como uma amostra sólida sendo irradiada por um feixe primário de fótons, elétrons, íons ou moléculas neutras, em que o impacto deste feixe na superfície resulta na formação de um feixe secundário, que também consiste de fótons, elétrons, moléculas ou íons da superfície do sólido e que é detectado pelo espectrômetro. É importante ressaltar aqui que a natureza da partícula constituinte do feixe secundário, no entanto, não é necessariamente a mesma da do feixe primário.

Existem várias maneiras de classificar as técnicas de superfície, muitas delas baseadas na natureza dos feixes primário e detectado. Numa medida de *espectroscopia eletrônica*, o sinal detectado pelo espectrômetro é dado por um feixe de elétrons, e temos como resultado a determinação da potência deste feixe ou o número de elétrons do mesmo (contagens) em função de sua energia $h\nu$ ou da frequência ν destes elétrons. Este tipo de espectroscopia é uma ferramenta poderosa para a identificação de todos os elementos da tabela periódica, com exceção do hidrogênio e do hélio. Além disso, o método permite a

determinação dos estados de oxidação de um elemento e os tipos de espécies aos quais ele está ligado, além de fornecer informações úteis sobre a estrutura eletrônica das moléculas.

Existem três tipos de espectroscopia eletrônica para o estudo de superfícies. Dentre estes, o tipo mais comum, consiste na irradiação da superfície da amostra com radiação X monocromática, e é chamado espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS, do inglês X-ray photoelectron spectroscopy) (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

A espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS) é uma técnica sensível ao estado das superfícies. O processo físico envolvido na técnica de XPS pode ser entendido como a emissão de um elétron de uma camada mais interna de um átomo específico provocada pela excitação promovida a partir dos fótons de raios-X incidentes sobre a superfície da amostra. Os fótons de raios-X tem um poder de penetração no sólido na ordem de 1 a 10 micrômetros, dependendo de sua energia e do material. Contudo, somente elétrons próximos à superfície da amostra contribuem. A interação dos fótons com os átomos na região da superfície causa a emissão de elétrons pelo efeito fotoelétrico. A energia cinética do elétron emitido (E_k) é a medida em um espectrômetro eletrônico. A energia de ligação do elétron E_b pode então ser calculada por meio da equação:

$$E_b = h\nu - E_k - w \quad (10)$$

Nesta equação, w é a *função trabalho* do material, E_k é a *energia cinética* do fotoelétron emitido, h é a *constante de Planck* ($h = 6,626.10^{-34}$ J.s), ν é a frequência do fóton de raios-X, $h\nu$ é a energia do mesmo e E_b é a energia de ligação do elétron que é característica do átomo e do orbital que o emite (KLEIN, J. J, 2005).

A partir do mapeamento de uma determinada área da superfície da amostra, um espectro de varredura ampla de baixa resolução, também chamado de espectro exploratório ou *survey*, que consiste num gráfico de taxa de contagem de elétrons em função de energia de ligação, é obtido, e serve de base para a determinação da composição elementar desta amostra. Neste gráfico, picos referentes às emissões características de níveis de energia e átomos específicos presentes nas amostras podem ser identificados.

Tipicamente, um espectro *survey* engloba uma faixa de energia cinética de 250 a 1500 eV, o que corresponde às energias de ligação de aproximadamente 0 a 1250 eV. Todo elemento da tabela periódica possui um ou mais níveis de energia que irão resultar no aparecimento de picos nesta região. Na maioria dos casos, os picos são bem resolvidos e

conduzem a uma identificação positiva, desde que o elemento esteja presente em concentrações maiores que 0,1%. Adicionalmente, uma sobreposição e, conseqüentemente, um deslocamento da posição do máximo de alguns picos pode ser identificada, o que está relacionado ao ambiente químico que se encontra o átomo responsável pelo pico. Desta forma, variações no número de elétrons de valência ou estado de oxidação e o tipo de ligações que eles formam influenciam as energias de ligação dos elétrons mais internos.

O deslocamento químico relacionado aos estados de oxidação pode ser explicado assumindo-se que a atração do núcleo por um elétron mais interno é diminuída na presença de elétrons mais externos, de modo que, quando um desses elétrons é removido, a carga efetiva sentida pelo elétron interno é aumentada, resultando em um aumento em sua energia de ligação. Por outro lado, o deslocamento químico relacionado ao tipo de ligação pode ser explicado pela influência dos átomos vizinhos na carga nuclear efetiva sentida por um elétron mais interno, de modo que, um átomo vizinho com maior habilidade para remover a densidade eletrônica do átomo responsável pela emissão do pico, faz com que a carga nuclear sentida por um elétron mais interno deste último, e conseqüentemente, a energia de ligação para este elétron seja maior (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

As medidas de XPS das amostras em análise neste trabalho foram realizadas no Laboratório de Superfícies e Interfaces (LSI) na Universidade Federal do Paraná (UFPR)/LACTEC, em um equipamento da marca Multilab, modelo ESCA3000.

4.3.5 - ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA-VISÍVEL (UV-VIS)

De uma maneira geral, o termo espectroscopia é empregado no sentido de descrever os diversos tipos de interação da radiação com a matéria. Em sua maioria, as medidas de espectroscopia (atômica ou molecular) relacionam a intensidade da radiação com o comprimento de onda ou energia da mesma.

Com base na teoria quântica de Max Planck (1900), os átomos podem existir somente em certos estados discretos, caracterizados por quantidades de energia definidas. Quando uma espécie altera seu estado energético, ela absorve ou emite uma quantidade de energia necessariamente igual à diferença de energia entre os estados. O estado de mais baixa energia para um átomo, geralmente em temperatura ambiente, é o seu *estado fundamental*. Quaisquer outros estados de maior energia são denominados *estados excitados*. Além disso,

quando estas espécies absorvem ou emitem radiação ao realizarem uma transição de um estado de energia para outro, a frequência ν ou o comprimento de onda λ da desta radiação estão diretamente relacionados com a diferença de energia entre os estados, de acordo com a seguinte equação:

$$\Delta E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (11)$$

em que ΔE representa a diferença de energia entre os estados e os termos h e c correspondem a constante de Planck e a velocidade da luz, respectivamente.

Quando uma amostra é estimulada inicialmente a partir de seu estado fundamental, pela aplicação das mais diversas formas de energia, algumas de suas espécies podem sofrer uma de transição para um estado de maior energia, ou estado excitado. Desta forma, é possível obter informações sobre a amostra em questão, a partir da medida da radiação eletromagnética emitida, absorvida ou espalhada em consequência da excitação quando as espécies excitadas desta amostra retornam ao seu estado fundamental. Por exemplo, quando a radiação passa através de uma amostra, certas frequências podem ser seletivamente removidas por *absorção*, um processo pelo qual parte da energia desta radiação é transferida para os átomos que compõem a amostra, promovendo os elétrons destes átomos de seu estado fundamental para o excitado. No entanto, para que a absorção ocorra, é necessário que a energia do fóton de excitação seja exatamente igual à diferença entre os estados fundamental e excitado da espécie absorvente. Desta forma, uma vez que essas diferenças são únicas para cada átomo, um estudo das frequências da radiação absorvida proporciona uma forma de caracterização dos constituintes de uma amostra.

Particularmente, a absorção de radiação ultravioleta ou visível é, geralmente, o resultado da excitação de elétrons de ligação. Por conta disso, os comprimentos de onda associados às bandas de absorção podem ser correlacionados com os tipos de ligação nas espécies em estudo. Além disso, a absorção da radiação eletromagnética nesta região pode fornecer informações a respeito da estrutura de bandas e presença de defeitos na amostra em estudo (HOLLER, SKOOG e CROUCH, 2009).

Um dos métodos propostos para avaliar o comportamento de absorção dos materiais foi proposto por Paul Kubelka e Franz Munk em 1931, conveniente chamado hoje de Método de Kubelka-Munk. Segundo este método, é possível relacionar os dados obtidos para uma

amostra a partir de medidas de espectroscopia na região do ultravioleta-visível no modo de refletância difusa com o comportamento absorvente da mesma, a partir da equação abaixo:

$$\frac{K}{S} = \frac{(1-R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = F(R_{\infty}) \quad (12)$$

em que K é o coeficiente de absorção, S é o coeficiente de espalhamento, R_{∞} é a refletância difusa, e $F(R_{\infty})$ a chamada função de Kubelka-Munk.

Segundo esta equação, a partir do cálculo do coeficiente K/S, é possível estimar o comportamento de absorção do material analisado, de modo que os materiais que apresentam mais alta refletância tendem a apresentar menor absorção, uma vez que a luz penetra em menor profundidade. Desta forma, quanto maior a intensidade da radiação refletida, menor será a porção absorvida (KUBELKA e MUNK, 1931).

A partir do método de Kubelka-Munk é possível também avaliar o *gap* óptico (E_g) do material em estudo. Comumente, este valor é determinado segundo a metodologia consagrada de Wood e Tauc (WOOD e TAUC, 1972). Segundo estes autores, o coeficiente de absorção de um material semiconductor, denominado por α , relaciona-se com o *gap* óptico do mesmo, de acordo com a seguinte equação:

$$h\nu\alpha = C_1(h\nu - E_g)^n \quad (13)$$

em que, C_1 é uma constante de proporcionalidade, h é a constante de Planck, ν é a frequência da radiação utilizada, α é o coeficiente de absorção do semiconductor, E_g é o *gap* óptico do mesmo e n assume o valor de 1/2 para o caso de semicondutores que apresentam transição direta, como no caso do ZnO.

Quando o material é submetido à análise pelo modo de refletância difusa, o coeficiente de absorção de Kubelka-Munk (K) assume valor igual a 2α ($K = 2\alpha$) e o coeficiente de espalhamento (S) pode ser considerado constante no que diz respeito ao comprimento de onda, de modo que torna-se válida a seguinte equação:

$$[F(R_{\infty})h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (14)$$

Desta forma, obtendo $F(R_{\infty})$ pela equação (12) e plotando um gráfico do termo $[F(R_{\infty})h\nu]^2$ em função da energia ($h\nu$), é possível obter o valor do *gap* óptico das amostras

através da extrapolação da reta tangente ao intervalo em que a absorção aproxima-se da linearidade no gráfico (MORALES, MORA e PAL, 2007).

As análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível deste trabalho foram realizadas em um equipamento da marca Perkin Elmer, modelo Lambda 1050, dotado de esfera integradora de InGaAs e permite realizar medidas de absorção de luz e por refletância. A análise foi feita na região entre 250 e 2500 nm. As amostras foram preparadas a partir da compactação dos pós de ZnO obtidos entre uma placa de vidro e uma placa de quartzo, o qual foi utilizado por ser um material transparente à radiação ultravioleta-visível.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 - AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS NITRATOS COM DIFERENTES TEMPOS DE TRATAMENTO ULTRASSÔNICO

A Figura 18 mostra a comparação entre os difratogramas obtidos a partir das análises por difração de raios-X (DRX) para as amostras preparadas com a utilização dos nitratos como reagentes precursores, sem o tratamento ultrassônico.

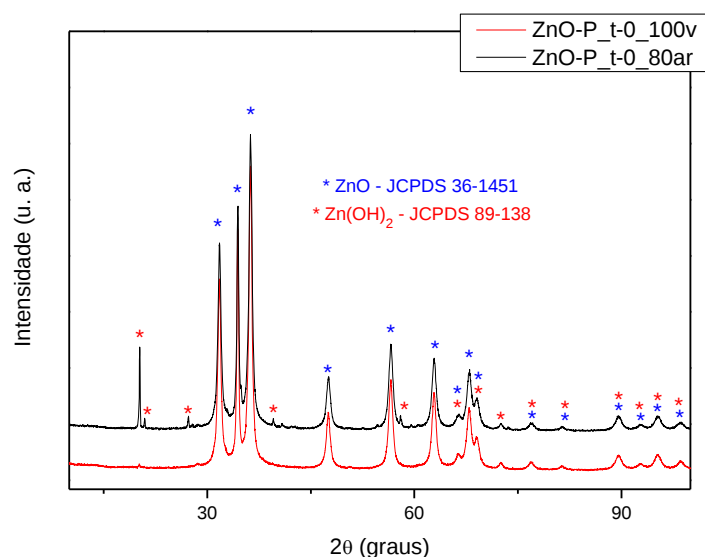


Figura 18 – Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras ZnO-P_t-0_80ar e ZnO-P_t-0_100v.

A partir da análise da Figura 18 é possível observar que a amostra seca em atmosfera de ar, ZnO-P_t-0_80ar, apresenta a presença de duas fases: uma fase hexagonal de ZnO (wurtzita), identificada a partir da utilização da ficha cristalográfica JCPDS 36-1451, e uma fase ortorrômbica de Zn(OH)₂, identificada a partir da utilização da ficha cristalográfica JCPDS 89-138, em que a presença desta última é claramente visualizada. As mesmas fases foram identificadas para a amostra seca a vácuo, ZnO-P_t-0_100v, no entanto, a presença da fase de Zn(OH)₂ foi identificada como minoritária. A presença da fase de hidróxido de zinco observada está relacionada ao pH final da solução, uma vez que o pH próximo de 6,5 é básico, indicando que ainda há a presença de íons OH⁻ em solução. A quantificação de cada uma das fases presentes para estas duas amostras foi determinada a partir da realização de refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld, em o arquivo cristalográfico ICSD 26170,

correspondente à fase hexagonal ZnO (wurtzita) e o arquivo cristalográfico ICSD 50477 referente à fase ortorrômbica de Zn(OH)₂ foram utilizados. Durante o processo foram refinados os parâmetros de cela unitária, os deslocamentos e as posições atômicas, bem como os parâmetros referentes à microestrutura, e os resultados obtidos são apresentados nas Figuras 19 e 20 e Tabela 8.

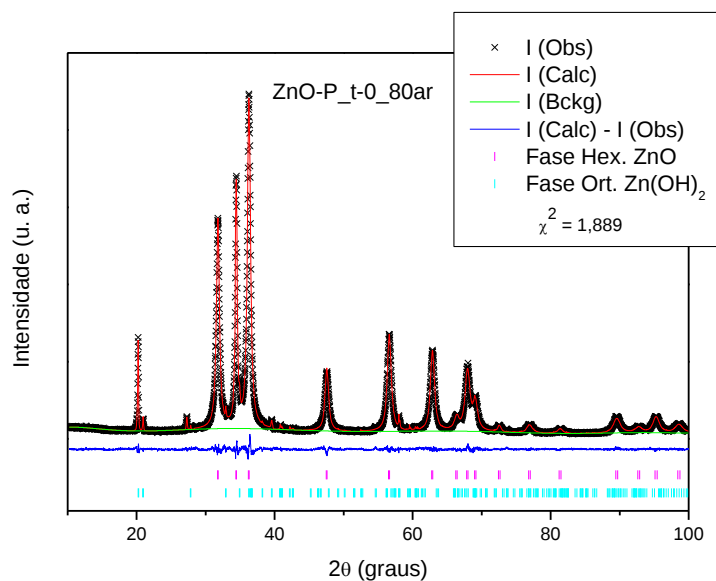


Figura 19 – Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para a amostra ZnO-P_t-0_80ar.

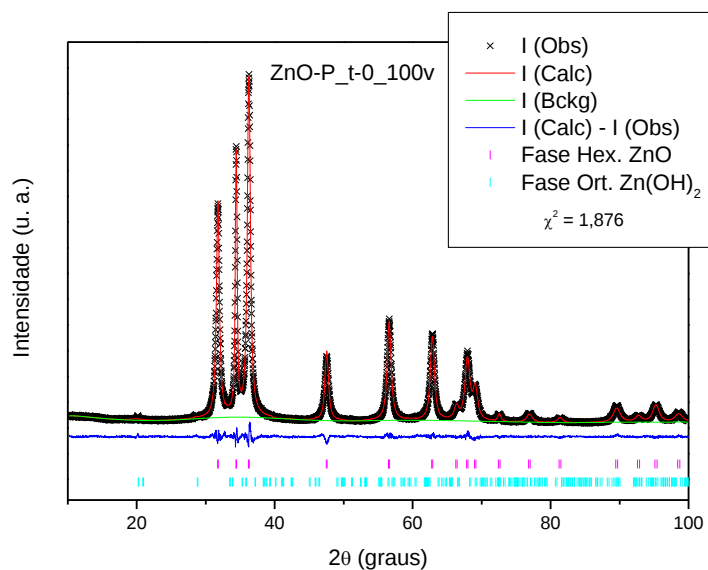


Figura 20 – Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para a amostra ZnO-P_t-0_100v.

Tabela 8 – Quantificação das fases presentes nas amostras ZnO-P_t-0_80ar e ZnO-P_t-0_100v e parâmetros dos refinamentos.

Amostra	Fase ZnO (wt%)	Fase Zn(OH) ₂ (wt%)	χ^2	RF ² (%)
ZnO-P_t-0_80ar	96,79(3)	3,20(7)	1,888	2,82
ZnO-P_t-0_110v	98,06(6)	1,93(4)	1,876	2,52

Os resultados obtidos neste trabalho e em trabalhos anteriormente realizados em nosso grupo sugerem que a utilização de tratamentos térmicos em vácuo durante o processo de secagem dos precipitados contribuiu para a remoção dos hidróxidos em solução não removidos durante o processo de lavagem das amostras.

A Figura 21 apresenta a comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras preparadas com a utilização do nitrato como principal reagente precursor e diferentes tempos de tratamento ultrassônico.

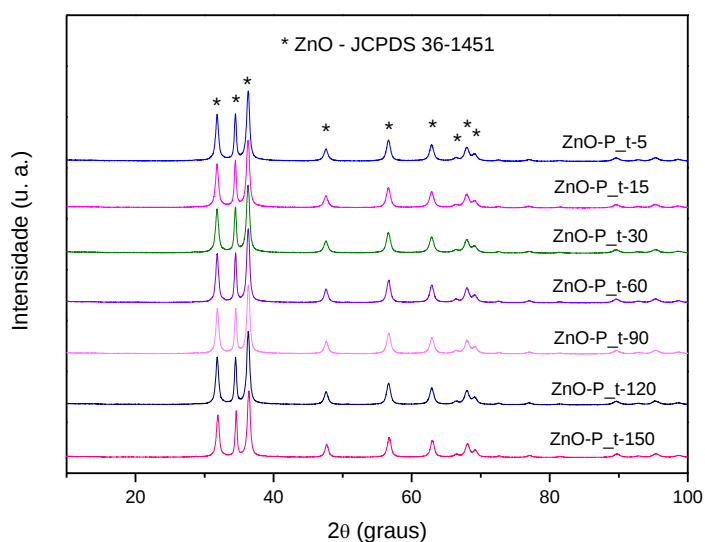


Figura 21 – Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras preparadas a partir do método sonoquímico com diferentes tempos de tratamento.

A partir da análise da Figura 21, é possível observar que todas as amostras obtidas a partir do método sonoquímico, para todos os tempos utilizados, são monofásicas, indexadas pela fase hexagonal de ZnO (wurtzita), a partir da comparação com a ficha cristalográfica JCPDS 36-1451. Tal resultado sugere que o tratamento ultrassônico atua como uma espécie de catalisador para a precipitação do óxido de zinco, uma vez que, mesmo para o menor tempo de tratamento utilizado, não foi detectada a presença da fase secundária de hidróxido.

Cabe aqui ressaltar que os pHs observados para estas amostras em comparação com as amostras obtidas sem tratamento ultrassônico, foram os mesmos, ou seja, inicialmente próximo de 10, observado após a adição do hidróxido, e que está relacionado a presença dos íons OH^- em solução, e ao final do tratamento ultrassônico, próximo de 6,5, de modo que a redução de pH observada está relacionada ao consumo dos íons OH^- presentes em solução para formação do ZnO .

Desta forma, é possível concluir que a maior parte do $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, utilizado como precursor reagiu formando ZnO como produto e a quantidade $\text{Zn}(\text{OH})_2$ produzida nesta reação (pois o pH 6,5 observado ao final do tratamento ultrassônico é básico) foi possível de ser removida durante os processos de lavagem e secagem dos precipitados.

Em uma análise mais detalhada dos dados obtidos por difração de raios-X, a largura a meia altura (FWHM, do inglês *Full Width at Half Maximum*) para os picos de maior intensidade foi determinada para cada uma das amostras. Na Figura 22, é apresentado um gráfico deste valor em função do tempo de tratamento ultrassônico. A margem de erro utilizada neste gráfico é de 2%.

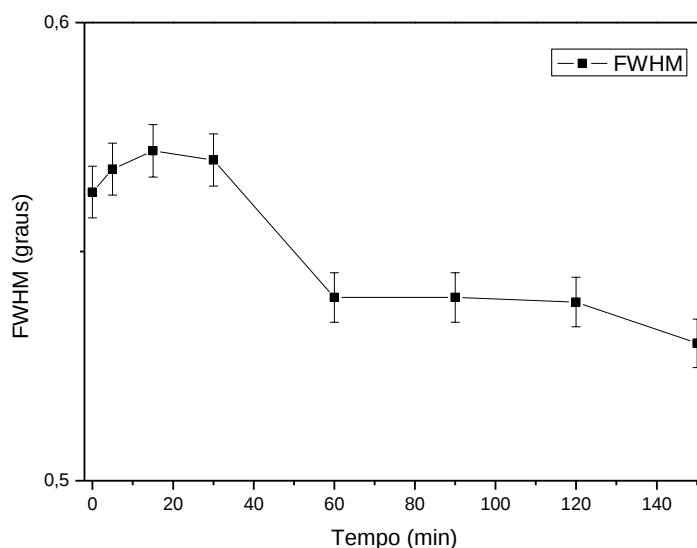
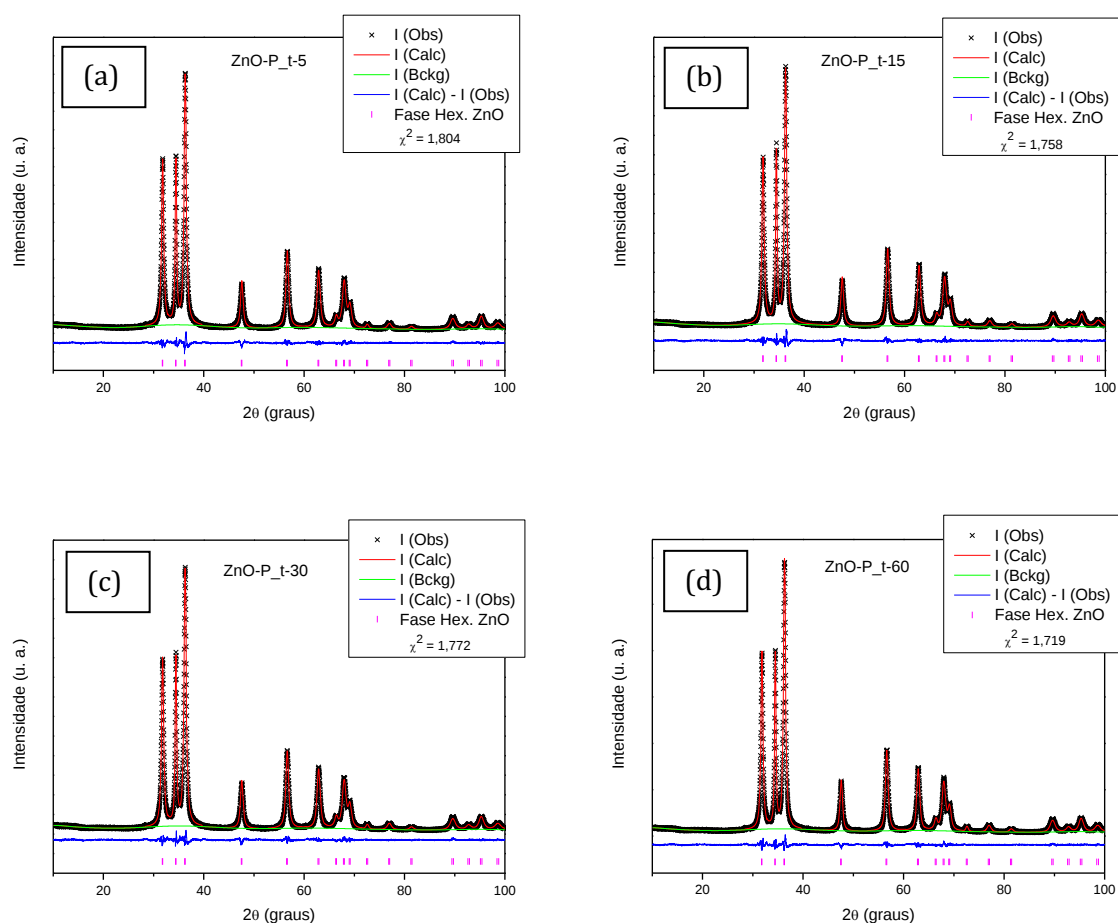


Figura 22 – Largura a meia altura do pico de maior intensidade em função do tempo de tratamento ultrassônico.

Analisando a Figura 22, é possível observar que partindo de $t = 0$ (amostra sem tratamento ultrassônico) até $t = 30$ min, existe uma tendência de aumento para o valor da largura a meia altura do pico de maior intensidade, o que indica uma diminuição na cristalinidade das amostras obtidas para neste intervalo de tempo. A partir de $t = 30$ min, é

possível notar que o valor de FWHM diminui significativamente, indicando a possibilidade de um processo de recristalização para as amostras a partir deste tempo e tal comportamento mantém-se aproximadamente constante entre $t = 60$ min e $t = 120$ min, em que os valores menores observados para o parâmetro de FWHM das amostras obtidas neste intervalo estão relacionados a uma maior cristalinidade para as mesmas. A partir de $t = 120$ min, é observada novamente a diminuição do parâmetro de largura a meia altura, o que indica a possibilidade de um segundo processo de recristalização para a amostra neste tempo.

Também foram realizados refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld para todas estas amostras, e o tamanho médio de cristalito anisotrópico foi analisado a fim de uma investigação mais precisa acerca da possibilidade do processo de recristalização sugerido pelas análises de FWHM. Os refinamentos e resultados obtidos a partir dos mesmos são apresentados na Figura 23 (a – g) e Tabelas 9 e 10.



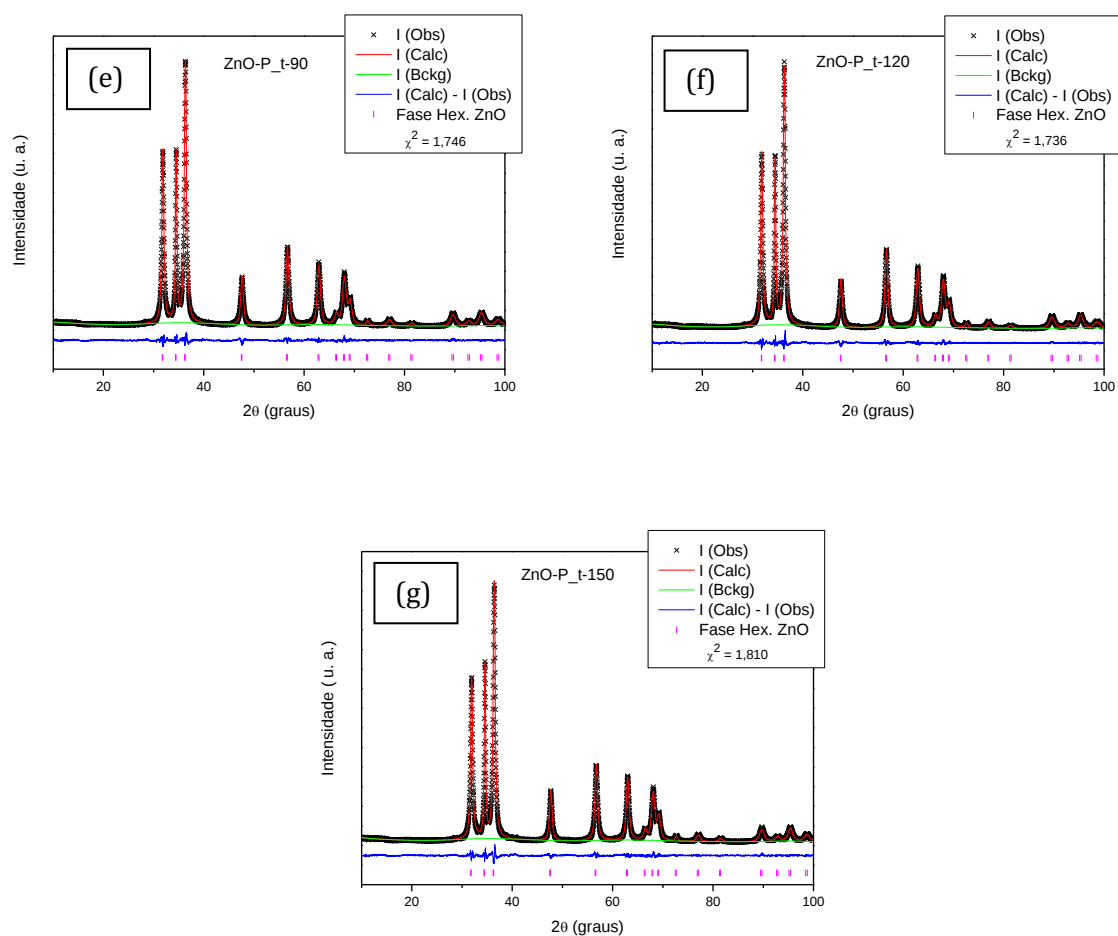


Figura 23 – Refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld para as amostras obtidas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico (a) 5 min; (b) 15 min; (c) 30 min; (d) 60 min; (e) 90 min; (f) 120 min; (g) 150 min.

Tabela 9 – Parâmetros dos refinamentos para as amostras obtidas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico.

Amostra	χ^2	RF ² (%)
ZnO-P_t-5	1,804	0,99
ZnO-P_t-15	1,758	0,77
ZnO-P_t-30	1,772	1,19
ZnO-P_t-60	1,719	1,05
ZnO-P_t-90	1,746	0,97
ZnO-P_t-120	1,736	1,02
ZnO-P_t-150	1,810	0,83

Tabela 10 – Características microestruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico.

Amostra	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	
	P //	P ⊥
ZnO-P_t-5	68,07	24,14
ZnO-P_t-15	65,17	23,32
ZnO-P_t-30	60,83	24,29
ZnO-P_t-60	53,21	27,29
ZnO-P_t-90	59,99	27,17
ZnO-P_t-120	66,55	27,91
ZnO-P_t-150	53,66	25,83

A tendência apresentada pelos dados resumidos na Tabela 10 é mais facilmente visualizada a partir do gráfico da Figura 24, que relaciona o tamanho médio de cristalito anisotrópico com o tempo de tratamento ultrassônico. A margem de erro utilizada neste gráfico é de 2%.

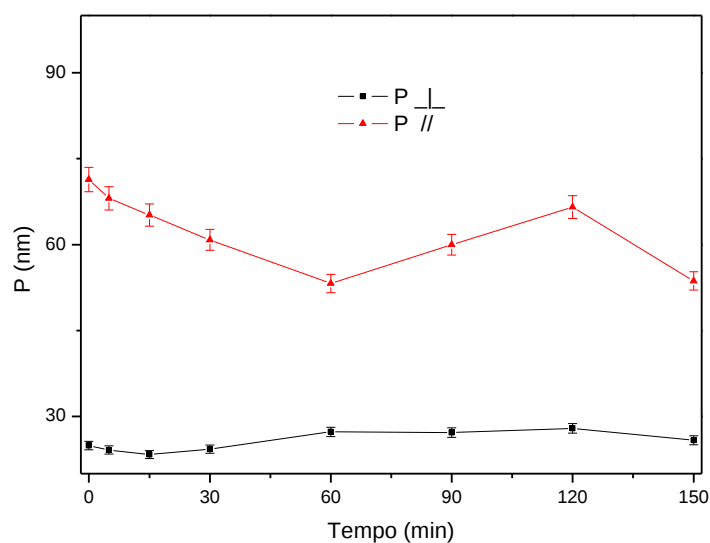


Figura 24 – Tamanho médio de cristalito anisotrópico em função do tempo de tratamento ultrassônico.

A análise da Figura 24 indica que não ocorrem variações significativas no tamanho médio de cristalito na direção perpendicular. No entanto, para a direção paralela, é possível observar que há uma tendência de diminuição do tamanho médio do cristalito até $t = 60$ min. A partir deste ponto, este parâmetro apresenta uma tendência de aumento até $t = 120$ min. Em seguida, em $t = 150$ min é observado novamente uma diminuição para o valor de tamanho

médio de cristalito. Cabe aqui ressaltar que as mudanças nas tendências observadas para o tamanho médio de cristalito anisotrópico são semelhantes às aquelas observadas para as análises de largura a meia altura do pico de maior intensidade, apresentadas anteriormente, reforçando a hipótese de recristalização nos tempos $t = 30$ min e $t = 120$ min.

Análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também foram realizadas para estas amostras. Na Figura 25 (a – d), são ilustradas as imagens obtidas para as amostras sem tratamento ultrassônico ($t = 0$).

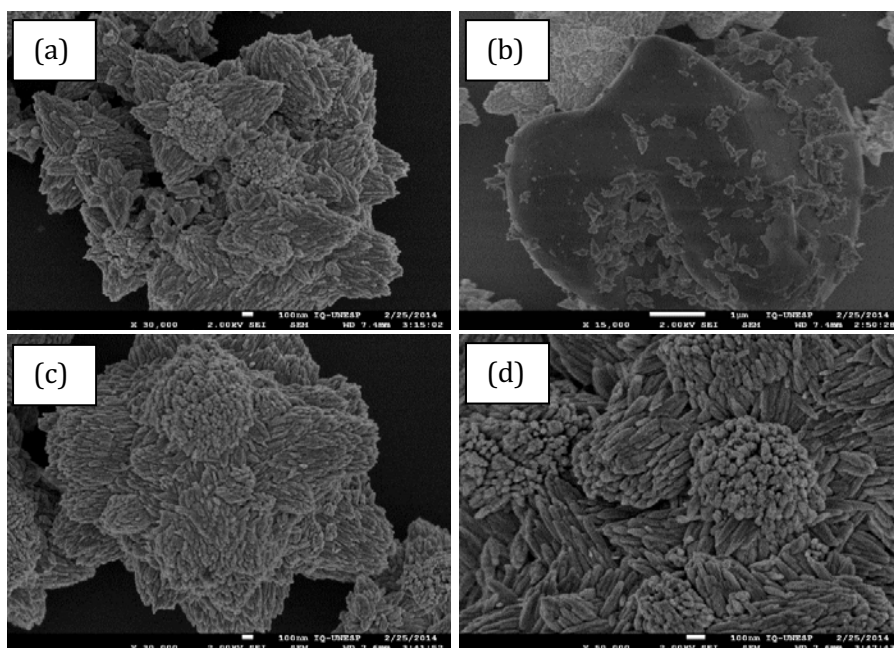


Figura 25 – Imagens MEV para as amostras obtidas a partir dos nitratos sem tratamento ultrassônico. (a) ZnO com estrutura do tipo flor para a amostra ZnO-P_t-0_80ar ; (b) estrutura de Zn(OH)_2 com superfície regular identificada na amostra ZnO-P_t-0_80ar; (c) ZnO com estrutura do tipo flor para a amostra ZnO-P_t-0_100v; (d) detalhes da superfície na estrutura do tipo flor para a amostra ZnO-P_t-0_100v.

A partir destas imagens é possível observar a formação de uma estrutura do tipo flor para o óxido de zinco para as amostras sem nenhum tipo de tratamento ultrassônico, diferentemente do que foi obtido por Zak e colaboradores (ZAK, *et al.*, 2013), que motivaram o estudo da utilização de diferentes tempos de tratamento ultrassônico neste trabalho. No trabalho destes autores, as estruturas do tipo flores só foram observadas depois de 30 minutos de sonicação. Cabe ressaltar que a metodologia de síntese proposta pelos mesmos foi modificada para a realização deste trabalho, em que foi utilizado como principal reagente precursor, o nitrato de zinco e o pH da solução a ser tratada neste caso era próximo de 10, enquanto que no trabalho de Zak e colaboradores, o principal reagente precursor utilizado foi o acetato de zinco e o pH da solução a ser tratada sonoquimicamente não é explicitado. Este

resultado sugere que a utilização do nitrato de zinco como precursor, favorece a obtenção de estruturas de ZnO com morfologias diferenciadas, e acredita-se que a formação destas estruturas é diretamente influenciada pelo pH da solução a ser tratada (ou não) sonoquimicamente.

De forma geral, estas amostras apresentam uma distribuição homogênea para as estruturas do tipo flores, no entanto, na Figura 25 (b) é apresentada uma partícula com superfície regular, presente na amostra ZnO-P_t-0_80ar e identificada em pequenas quantidades, a qual acredita-se representar a segunda fase de Zn(OH)_2 identificada nas análises DRX. Ademais, a partir da análise da Figura 25 (c) é possível observar que a estrutura do tipo flor ilustrada para a amostra ZnO-P_t-0_100v, apresenta um tamanho médio de partícula de aproximadamente 3 μm . De uma maneira geral, esta distribuição de tamanho mantém-se regular em toda amostra, no entanto, estruturas menores de até 2 μm também foram observadas. Na Figura 25 (d), de maior magnificação, pode-se notar que as flores são formadas a partir do crescimento e fusão de diversos bastões, que apresentam-se bem definidos para esta amostra.

Numa tentativa de explicar a formação deste tipo de estrutura obtida para o ZnO, a partir do método sonoquímico, Zak e colaboradores (ZAK, *et al.*, 2013) propõem um modelo para o mecanismo de crescimento para tal, ilustrado na Figura 26.

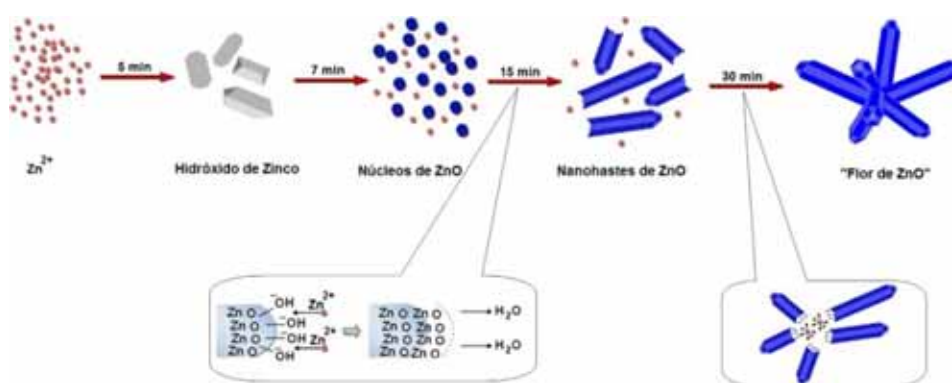


Figura 26 – Modelo proposto por Zak e colaboradores para o mecanismo de crescimento das estruturas do tipo flores para o ZnO obtido a partir do método sonoquímico (ZAK, *et al.*, 2013, Adaptada).

No modelo proposto por estes, inicialmente íons Zn^{2+} e OH^- estão presentes em solução, a partir dos quais cristais de Zn(OH)_2 são formados nos primeiros minutos de sonicação. Posteriormente, o ZnO é nucleado a partir da decomposição deste hidróxido, apresentando uma superfície negativamente carregada por grupos hidroxila. Então, por

atração coulumbiana, mais íons Zn^{2+} e, por conseguinte, os íons OH^- presentes na solução são atraídos e localmente ligados à superfície dos núcleos de ZnO, produzindo novamente $\text{Zn}(\text{OH})_2$. Por fim, num processo de sobreposição, os cristais de ZnO crescem a partir da decomposição do $\text{Zn}(\text{OH})_2$ em forma de hastes, as quais crescem individualmente de acordo com sua orientação preferencial (o eixo orientado c) em todas as direções.

As Figuras 27 (a - g) apresentam as imagens obtidas por MEV para as amostras com diferentes tempos de tratamento ultrassônico.

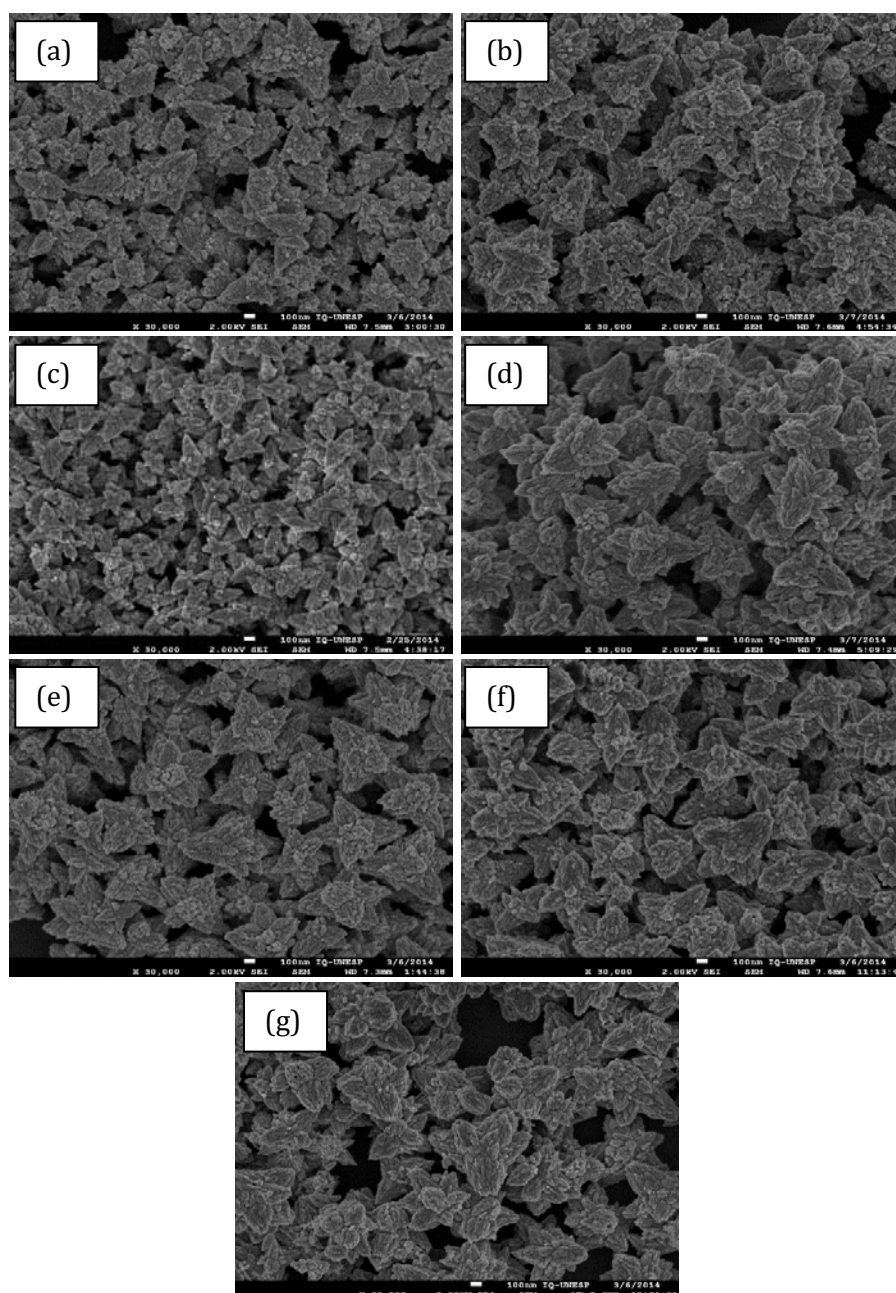


Figura 27 – Imagens de MEV para as amostras preparadas a partir dos nitratos com diferentes tempos de tratamento ultrassônico. (a) ZnO-P_t-5; (b) ZnO-P_t-15; (c) ZnO-P_t-30; (d) ZnO-P_t-60; (e) ZnO-P_t-90; (f) ZnO-P_t-120; (g) ZnO-P_t-150;

Analizando as Figuras 27 (a – g), pode-se constatar que a obtenção das flores se mantém, mesmo após o tratamento ultrassônico, independentemente do tempo de tratamento. É possível visualizar também uma distribuição homogênea para este tipo de morfologia, uma vez que nenhuma outra morfologia foi observada para nenhuma das amostras.

A partir da comparação destas imagens com as imagens apresentadas anteriormente para as amostras sem tratamento ultrassônico, observa-se que a regularidade e a qualidade dos bastões que constituem as flores são perdidas quando é iniciado o tratamento ultrassônico, uma vez que nas imagens para as amostras ZnO-P_t-5, ZnO-P_t-15 e ZnO-P_t-30 não é possível visualizar bastões bem definidos, nas quais aparentemente estes bastões se fragmentam formando subestruturas menores. Tal resultado está associado aos resultados observados nas análises de FWHM dos picos de maior intensidade para estas amostras, que apontam para um aumento deste parâmetro a partir de $t = 0$ até $t = 30$ min, o que além de estar relacionado com a diminuição de cristalinidade destas amostras, está relacionado à diminuição do tamanho das subestruturas que formam as flores, ou seja, uma diminuição no tamanho dos bastões.

Em $t = 60$ min foi constatada uma diminuição para o parâmetro de FWHM, que se mantém aproximadamente constante até $t = 120$ min, o que, como já explicitado anteriormente, está associado ao aumento de cristalinidade para as amostras obtidas dentro deste intervalo de tempo. Para estas amostras, a partir das análises MEV, foi constatado que a regularidade e qualidade dos bastões constituintes das flores são novamente observadas e os bastões anteriormente fragmentados aparentemente se fundem, aumentando de tamanho para as amostras ZnO-P_t-60, ZnO-P_t-90, ZnO-P_t-120, ZnO-P_t-150, o que também está relacionado à diminuição para os valores de FWHM, anteriormente apresentados para estas amostras, uma vez que picos mais estreitos estão relacionados à partículas maiores. Desta forma, as análises de MEV reforçam as hipóteses levantadas a partir das análises por DRX, de que entre os tempos $t = 30$ min e $t = 60$ min e entre os tempos $t = 120$ min e $t = 150$ min ocorrem processos de recristalização das amostras.

Outro efeito observado a partir das análises das imagens de MEV as amostras com diferentes tempos de tratamento ultrassônico é a diminuição do tamanho médio flores obtidas. Enquanto que para as flores referentes à amostra ZnO-P_t-0_100v, este tamanho médio estava em torno de $3\text{ }\mu\text{m}$, foi encontrada uma distribuição de tamanhos médios de 700 a 900 nm para as flores referentes às amostras tratadas sonoquimicamente.

Assim, o tratamento ultrassônico aparentemente apresenta dois efeitos sobre as características morfológicas e estruturais das amostras obtidas a partir dos nitratos com a

utilização de diferentes tempos de tratamento: o de diminuição do tamanho médio das estruturas obtidas (flores), e influências na regularidade e qualidade e cristalinidade das mesmas, em que processos de recristalização em dois tempos diferentes foram observados ($t = 30$ min e $t = 120$ min). Além disso, em contrapartida aos resultados obtidos pelos autores que motivaram este estudo, a obtenção de morfologias diferenciadas, como as estruturas do tipo flores observadas, não está diretamente relacionada ao tratamento sonoquímico, e acredita-se que a obtenção destes tipos de estrutura está relacionada ao tipo de precursores utilizados e com o pH da solução a ser (ou não) tratada sonoquimicamente.

5.2 - AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS NITRATOS COM TEMPO FIXO E ADIÇÃO DE TERRAS-RARAS

A Figura 28 mostra a comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras com adição dos elementos terras-raras, obtidas a partir dos nitratos como principais reagentes precursores e com a utilização de um tempo fixo de tratamento ultrassônico.

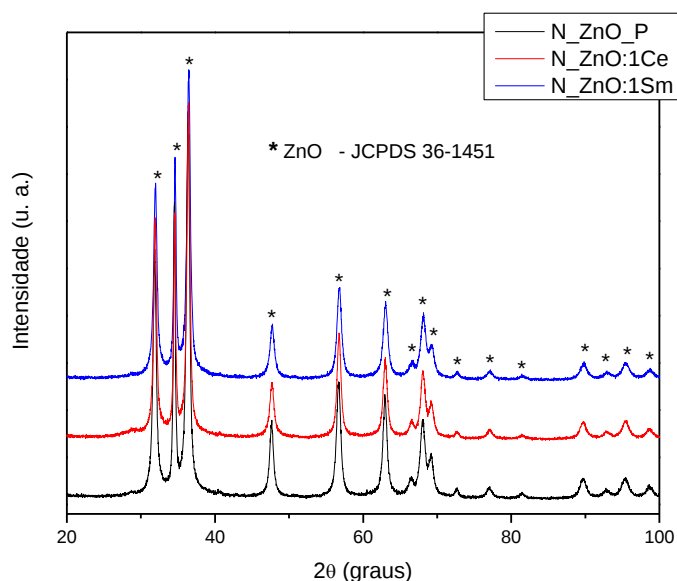


Figura 28 - Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm.

Analisando Figura 28 é possível visualizar que todos os picos observados, para todas as amostras, podem ser indexados pela fase hexagonal (wurtzita) de ZnO, (ficha cristalográfica JCPDS – 36-1451). É possível observar também que as amostras são monofásicas sem a presença de fases secundárias indesejadas, uma vez que não há a presença

de picos de difração referentes a óxidos de cério e samário, o que indica a possível incorporação total dos átomos dopantes na matriz de ZnO.

Para estas amostras também foram realizados refinamentos estruturais pelo método de Rietveld, mostrados nas figuras 29, 30 e 31, nos quais o arquivo cristalográfico ICSD 26170, correspondente à fase hexagonal ZnO (wurtzita) foi utilizado. No refinamento das amostras dopadas com cério e samário tal arquivo foi adaptado com a introdução dos átomos dopantes, para atender aos modelos das estruturas propostas. Durante o processo foram refinados os parâmetros de cela unitária, os deslocamentos e as posições atômicas, bem como os parâmetros referentes à microestrutura.

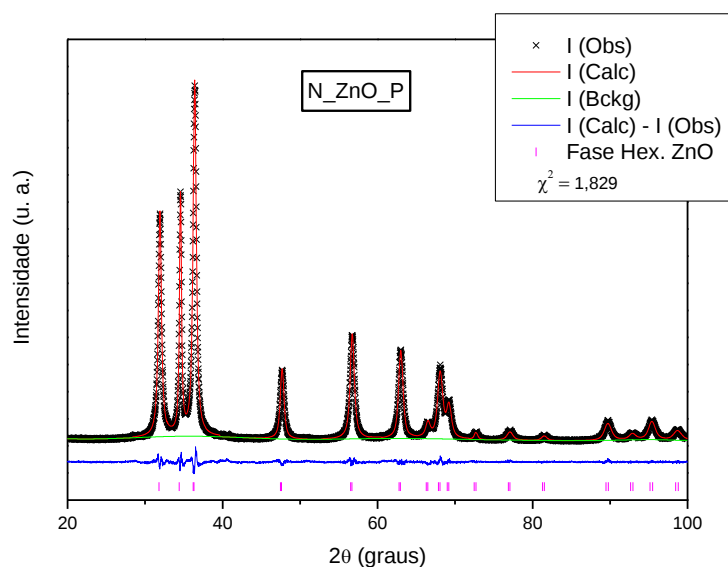


Figura 29 - Refinamento estrutural pelo Método de Rietveld para a amostra N_ZnO-P.

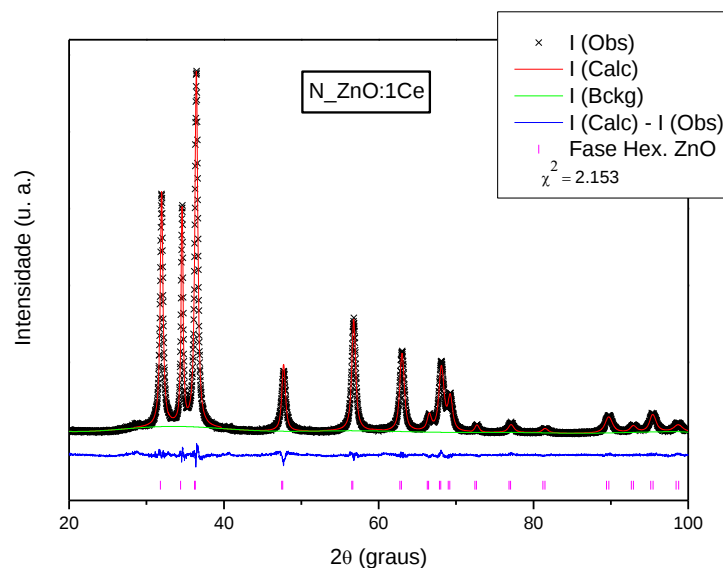


Figura 30 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra N_ZnO:1Ce.

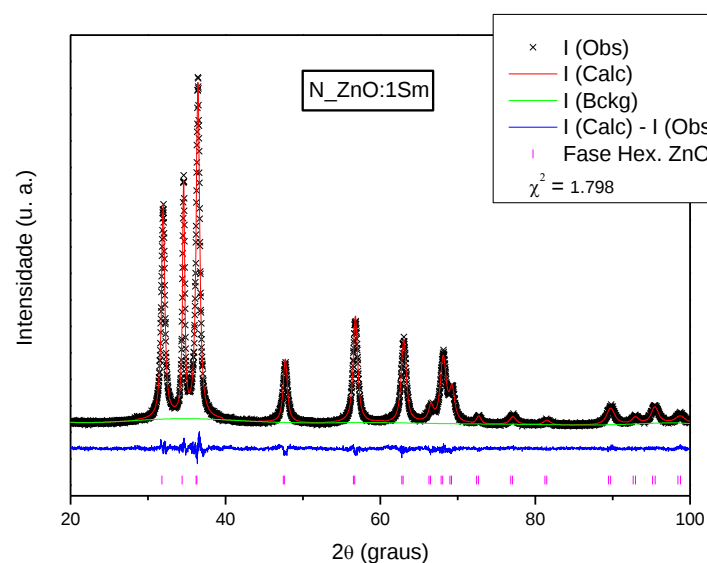


Figura 31 - Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra N_ZnO:1Sm.

Os resultados obtidos durante os refinamentos são apresentados nas Tabelas 11 e 12, em que as fórmulas moleculares para cada uma das amostras é apresentada de acordo com a suposição de que a totalidade dos átomos dopantes introduzidos foram incorporados à matriz de ZnO, como sugerido pela análise DRX. Além disso, a partir dos dados obtidos no refinamento, os valores calculados para o tamanho médio de cristalito anisotrópico para todas

as amostras são mostrados na Tabela 13. Por fim, a Tabela 14, traz os valores de χ^2 e RF^2 , obtidos durante os refinamentos, para cada uma das amostras.

Tabela 11 - Informações cristalográficas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos.

Informações Estruturais			
Fórmula Molecular	: ZnO		
	: Zn _{0,99} Ce _{0,01} ^o		
	: Zn _{0,99} Sm _{0,01} ^o		
Informações Cristalográficas			
Simetria	: Hexagonal		
Grupo Espacial	: P 63 mc		
Amostra	Parâmetros de Célula Unitária (Å)	Volume da Célula Unitária (Å³)	Densidade (g/cm³)
N_ZnO-P	<i>a</i> = 3,2534(80) <i>c</i> = 5,2122(55)	47,781	5,656
N_ZnO:1Ce	<i>a</i> = 3,2541(16) <i>c</i> = 5,22147(61)	47,822	5,703
N_ZnO:1Sm	<i>a</i> = 3,2536(28) <i>c</i> = 5,2139(29)	47,800	5,713

Tabela 12 - Coordenadas atômicas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos.

Coordenadas Atômicas				
Amostra	Átomo	X	y	z
N_ZnO-P	Zn	0,3333(00)	0,6667(00)	0.0055(40)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0.3780(64)
N_ZnO:1Ce	Zn/Ce	0,3333(00)	0,6667(00)	0.0221(08)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0.4023(86)
N_ZnO:1Sm	Zn/Sm	0,3333(00)	0,6667(00)	0.0742(76)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0.4354(32)

Tabela 13 - Características microestruturais para as amostras obtidas a partir dos nitratos.

Amostra	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	
	P //	P ⊥
N_ZnO-P	52,36	26,09
N_ZnO:1Ce	196,75	33,58
N_ZnO:1Sm	127,74	22,85

Tabela 14 – Parâmetros dos refinamentos para as amostras obtidas a partir dos nitratos.

Amostra	χ^2	RF² (%)
N_ZnO-P	1,829	1,18
N_ZnO:1Ce	2,063	1,17
N_ZnO:1Sm	1,758	1,86

O fato de todas as amostras obtidas a partir dos nitratos com tempo fixo de tratamento ultrassônico terem se mostrado monofásicas, permite a comparação entre os resultados obtidos para as amostras com adição dos dopantes e a amostra pura.

De acordo com os resultados obtidos nos refinamentos e resumidos na Tabela 11, é possível observar que os valores para os parâmetros de rede, volume de célula unitária e densidade para as amostras com adição de Ce e Sm, sofreram alterações em comparação com a amostra pura de ZnO. Os volumes de célula unitária para as amostras N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm são 47,822 Å³ e 47,800 Å³ respectivamente, o que é coerente, se levarmos em consideração uma possível incorporação dos elementos, uma vez que as distorções nos parâmetros de rede observadas para estas amostras são maiores para N_ZnO:1Ce em comparação a N_ZnO:1Sm, e isto está relacionado ao fato do raio iônico do Ce³⁺ (o estado de oxidação do Ce no reagente precursor), equivalente a 1.01 Å, ser maior que o raio iônico do Sm (que também possui estado de oxidação +3 no reagente precursor) que é de 0.956Å.

A alteração dos valores para densidade das amostras dopadas com relação à amostra pura também podem ser justificadas pela possível incorporação dos átomos dopantes na matriz de ZnO, uma vez que alterações no volume foram observadas e os átomos possivelmente incorporados substitucionalmente à matriz (Ce e Sm nos sítios de Zn) possuem pesos atômicos maiores que o Zn (140.12 u.m.a para Ce, 150,36 u.m.a para o Sm, em comparação com 65.38 u.m.a para o Zn).

A partir da Tabela 12, também é possível observar que as coordenadas z para as posições atômicas dos átomos de Zn/Ce, Zn/Sm e O nas amostras dopadas sofreram alterações com relação as mesmas para o Zn na amostra pura, o que também está relacionado a diferença entre os raios iônicos dos átomos relacionados. A partir da mesma tabela, pode-se visualizar também que os valores finais para tais coordenadas para os átomos de Ce e Sm são iguais àqueles determinados para os átomos de Zn, isto porque durante os refinamentos, os átomos dopantes (Ce e Sm) foram inseridos ao modelo estrutural calculado proposto, considerando uma ocupação de 1% da rede, e com as mesmas coordenadas atômicas que o átomo de Zn (considerando uma incorporação substitucional).

Ademais, a partir dos dados obtidos nos refinamentos foi possível obter o tamanho médio de cristalito anisotrópico para todas as amostras, os quais são mostrados na Tabela 13. A partir desta tabela é possível notar que o tamanho médio de cristalito calculado para amostra pura, N_ZnO-P, é muito próximo do valor calculado para a amostra obtida com o mesmo tempo anteriormente, ZnO-P_t-150. Além disso, observa-se que os tamanhos médios de cristalito para as amostras N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm apresentaram um aumento com relação N_ZnO-P, o que está de acordo com o aumento observado nos parâmetros de rede para estas amostras.

Assim como obtido para a amostra N_ZnO-P, diversos trabalhos relatam a síntese de nanoestruturas de ZnO a partir do método sonoquímico, em que amostras puras (sem dopagem), obtidas a partir da utilização de diversos reagentes como precursores, são mostradas cristalinas e monofásicas. Na maioria destes trabalhos, no entanto, é relatada a utilização de banhos térmicos e fluxos contínuos de gases para o controle de temperatura durante o processo de síntese e de altas temperaturas de tratamento térmico para obtenção destas estruturas, como por exemplo, no trabalho de Zhou e colaboradores (ZHOU *et al.*, 2011), em que nanofios de ZnO puro foram obtidos a partir do tratamento ultrassônico de uma solução baseada em pentacarbonilo de zinco, etanol e polivinilpirrolidona (PVP), durante 2h, com temperatura fixada a -198°C e mantida através de um fluxo contínuo de nitrogênio líquido. Após o tratamento ultrassônico, os precipitados resultantes foram tratados a temperaturas de 200, 300, 400 e 500°C e posteriormente analisados por DRX. Os resultados desta análise revelaram que as amostras tratadas a menores temperaturas (200 e 300°C) apresentaram baixa cristalinidade e a presença de fases amorfas, enquanto as amostras tratadas a maiores temperaturas (400 e 500°C) apresentaram melhor cristalinidade.

Chen e colaboradores (CHEN, *et al.*, 2001), também apresentam em seu trabalho a obtenção de nanoestruturas de ZnO puro a partir do método sonoquímico, no qual a solução a ser irradiada pelas ondas ultrassônicas durante um período de 2h, neste caso, consistia de uma mistura entre acetato de zinco, álcool polivinílico (PVA) e água dimetilformamida (DMF). No entanto, ao contrário do que foi observado neste trabalho, em que baixas temperaturas e tempos relativamente curtos foram suficientes para obtenção de estruturas cristalinas e monofásicas de ZnO puro, as amostras finais obtidas por estes autores tiveram de passar por um processo de secagem a vácuo à temperatura ambiente e por um tratamento térmico a 560°C durante 20h, para a completa remoção do PVA utilizado como precursor.

Em um trabalho mais similar a esta pesquisa, Pu e colaboradores (PU, *et al.*, 2007), obtiveram nanoestruturas de ZnO puro com morfologia controlada, a partir da irradiação

ultrassônica em uma solução baseada na mistura entre nitrato de zinco hexahidratado, água deionizada e hidróxido de amônio, durante 2h, em um processo muito semelhante ao que utilizamos, diferindo apenas pela utilização de um banho térmico, mantendo a temperatura em 90°C durante o tratamento. Neste caso, as amostras obtidas foram secas a 80°C durante 4h. As análises DRX para estas amostras indicam que as mesmas são cristalinas e monofásicas, como obtido neste trabalho.

Uma tentativa de incorporação de elementos terras-raras numa matriz de ZnO, a partir do método sonoquímico, foi relatada recentemente no trabalho de Panda e colaboradores (PANDA, *et al.*, 2013). No caso destes autores, a síntese do óxido de zinco puro e dopado com Ce nas proporções de 1,2 e 1,5 at% foi também realizada a partir de um procedimento muito semelhante ao que foi utilizado neste trabalho, com a utilização de uma solução consistindo de nitratos de zinco e cério como reagentes precursores, água deionizada e hidróxido de amônio exposta à irradiação ultrassônica durante 3h. As análises DRX apresentadas, no entanto, revelam a formação de uma segunda fase de Zn(OH)_2 , que é inibida com o aumento da concentração de Ce incorporada à matriz de ZnO, o que diverge do que foi verificado para nossas amostras. Possivelmente, a obtenção de amostras monofásicas, verificadas neste trabalho, como já discutido na sessão anterior, está relacionada aos processos de lavagem com água deionizada e álcool isopropílico repetidas por cinco vezes e a utilização de um forno a vácuo para secagem dos precipitados obtidos durante a síntese, o que auxilia no processo de remoção dos hidróxidos.

A maioria dos trabalhos existentes na literatura acerca da obtenção de ZnO a partir do método sonoquímico está relacionada a possibilidade de obtenção de nanoestruturas de deste material com diversas morfologias, além da possibilidade de controle dessas morfologias (JUNG, *et al.*, 2008). Com relação a análise morfológica das estruturas obtidas para estas amostras, as microscopias das amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm são ilustradas abaixo.

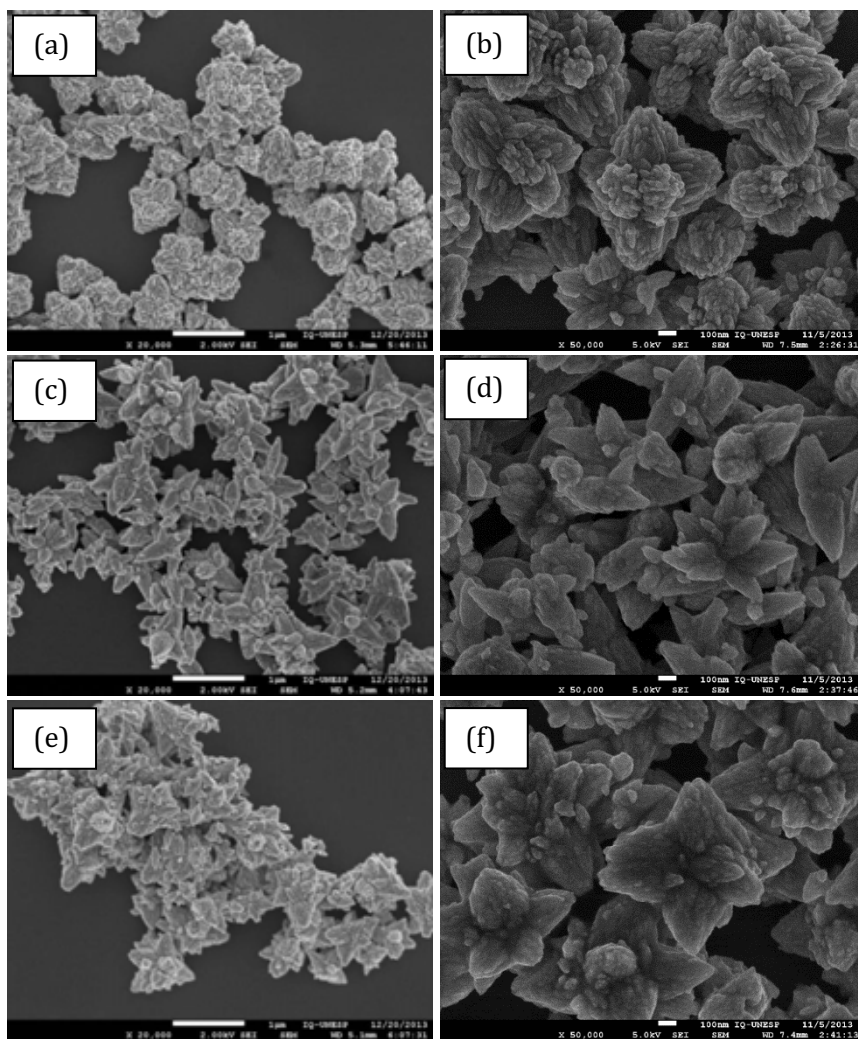


Figura 32 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura: (a) e (b) N_ZnO-P , (c) e (d) N_ZnO:1Ce , (e) e (f) N_ZnO:1Sm.

Como podemos observar, novamente as estruturas obtidas para as amostras de ZnO sintetizadas a partir dos nitratos são do tipo flores, com uma distribuição de tamanhos entre 700 e 900 nm. A partir das Figuras 32 (a), (c) e (e), de menor magnificação e correspondentes às amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm, respectivamente, podemos observar uma distribuição aparentemente homogênea para este tipo de morfologia. A comparação entre estas mesmas figuras, nos permite observar também que a amostra N_ZnO-P apresenta uma maior rugosidade superficial se comparada com as demais amostras, o que provavelmente está relacionado às diferenças na dinâmica de crescimento para este óxido na presença dos átomos de Ce e Sm em solução durante o tratamento sonoquímico.

A obtenção de óxido de zinco com esta morfologia e sua relação com o controle dos parâmetros relacionados às ondas ultrassônicas durante o método de síntese já foi previamente

relatado (PU, *et al*, 2007) (JUNG, *et. al*, 2008) e verificado para as amostras com diferentes tempos de tratamento ultrassônico neste mesmo trabalho.

Como técnica auxiliar no estudo da incorporação dos elementos terras-raras na matriz de ZnO, análises por EDS foram realizadas em associação ao mapeamento dos elementos presentes para as amostras com adição de cério e samário.

Para a amostra N_ZnO:1Sm, apesar de uma dispendiosa vasculha em que algumas estruturas com morfologia diferenciada foram identificadas, nenhum traço de samário foi encontrado no EDS, mesmo nas várias regiões analisadas nesta amostra. As Figuras 33 (a) e (b) ilustram uma das regiões em que o EDS foi realizado, enquanto a Figura 33 (c) apresenta o espectro obtido, em que o pico de silício observado está relacionado ao substrato utilizado na preparação da amostra para análise de microscopia.

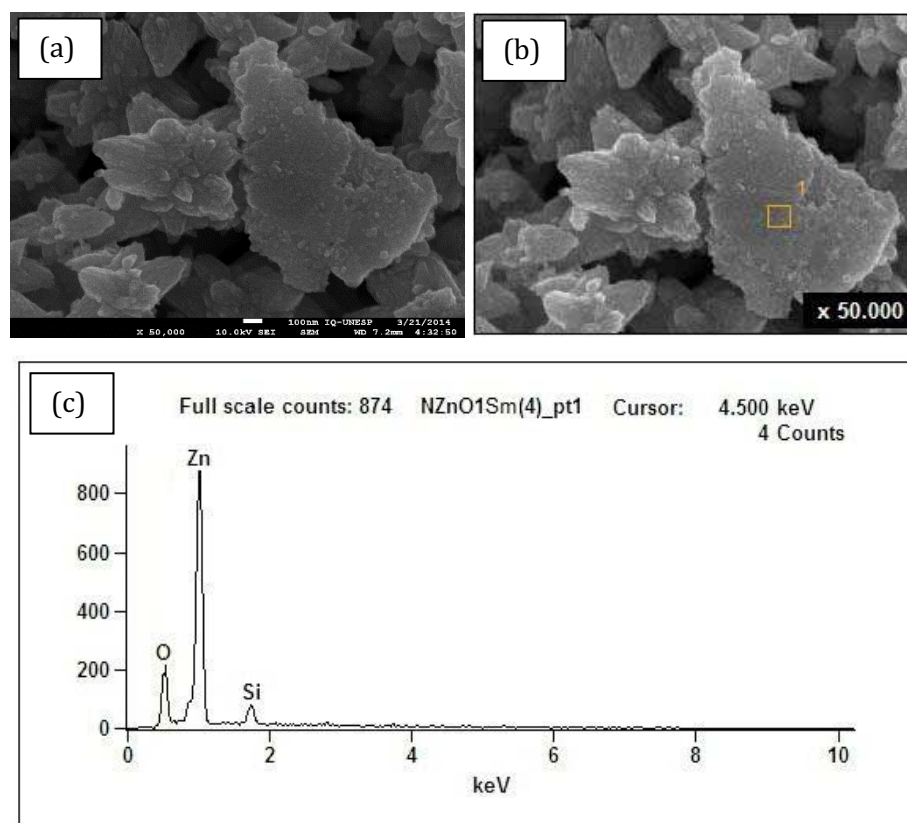


Figura 33 – Análise por EDS para a amostra N_ZnO:1Sm. (a) Imagem ilustrando a identificação de estrutura com morfologia diferenciada em uma das regiões analisadas; (b) Seleção de uma região para análise na imagem anterior; (c) Espectro EDS obtido.

Para a amostra N_ZnO:1Ce, também foram realizadas análises por EDS em diversas regiões. Nesta também foram identificadas, em pequenas quantidades, estruturas com morfologia diferenciada, dentre as quais, foi detectada a presença de cério. Nas Figuras 34 (a)

e (b) são ilustradas as imagens para a região analisada, enquanto as Figuras 34 (c) e (d) apresentam os espectros obtidos, nos diferentes pontos. Novamente os picos de silício identificado nestes espectros estão relacionados ao substrato utilizado na preparação desta amostra para a análise de MEV. Na Figura 35, de maior magnificação para a mesma região, é apresentado o mapeamento para os elementos presentes.

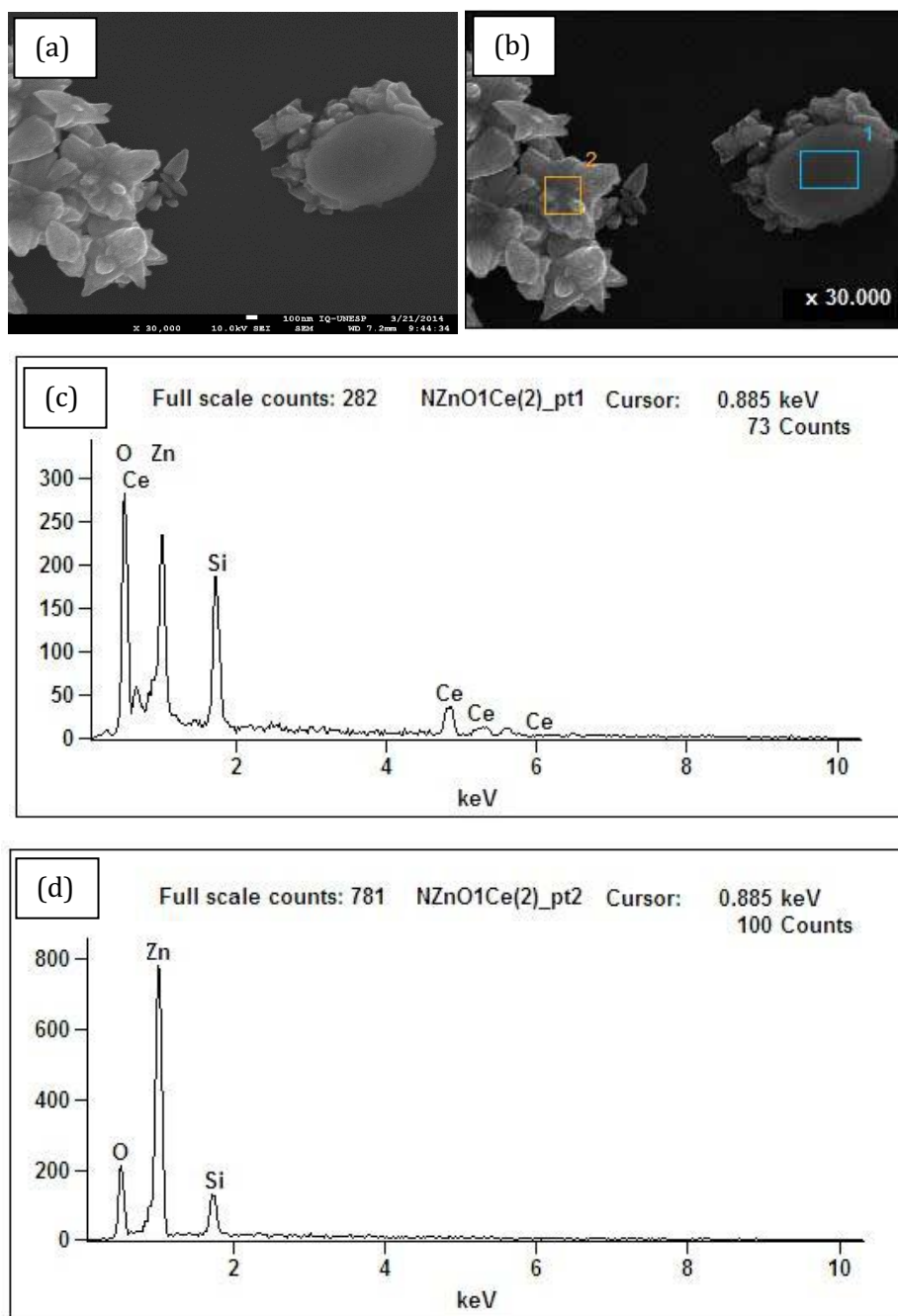


Figura 34 - Análise por EDS para a amostra $N_ZnO:1Ce$. (a) Imagem ilustrando a identificação de estrutura com morfologia diferenciada em uma das regiões analisadas; (b) Seleção de duas regiões para análise na imagem anterior; (c) Espectro EDS obtido para o ponto 1; (d) Espectro EDS obtido para o ponto 2.

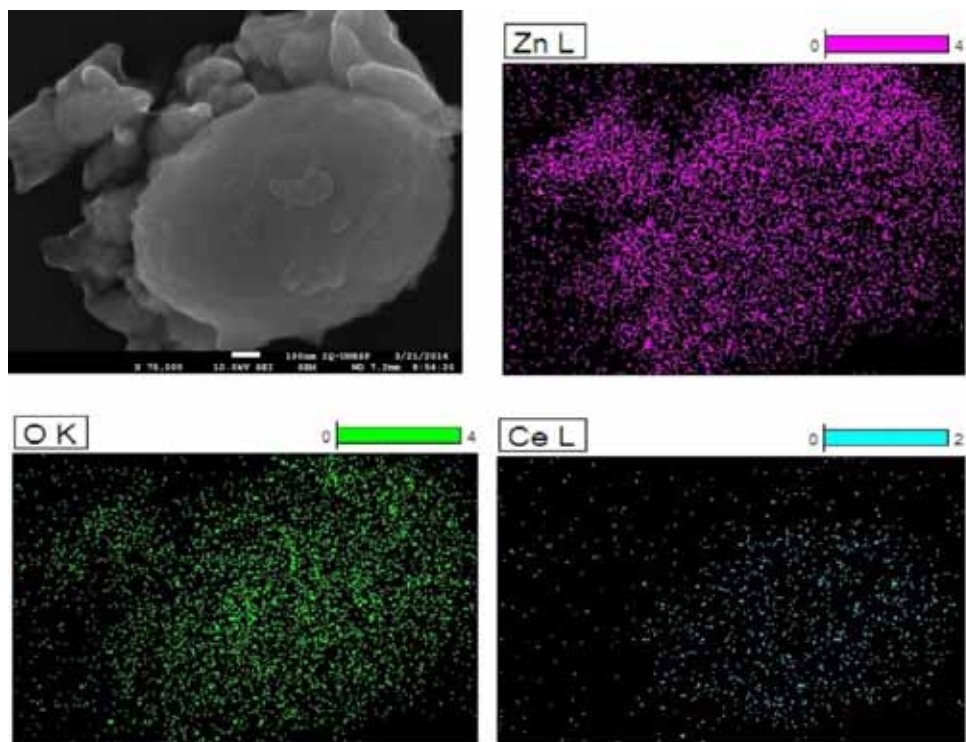


Figura 35 – Mapeamento dos elementos presentes para uma partícula com morfologia diferenciada identificada na amostra N_ZnO:1Ce.

Desta forma, mesmo considerando que as análises por DRX indiquem uma incorporação total dos elementos dopantes na matriz de ZnO para as amostras N_ZnO:1 Ce e N_ZnO:1Sm, os resultados obtidos a partir do EDS sugerem que isso não ocorreu. No entanto, a partir do mapeamento apresentado na Figura 35, acredita-se que houve uma pequena incorporação, de forma superficial, em estruturas com morfologia diferenciada e que foram encontradas em quantidades mínimas para estas amostras nas análises de microscopia eletrônica de varredura.

Objetivando aprofundar esta investigação e melhor determinar uma possível incorporação dos elementos terras-raras nas diferentes amostras, estudos através da técnica de XPS também foram realizados. Para estas, no entanto, só foi possível a realização desta caracterização para as amostras N_ZnO-P e N_ZnO:1Ce. Nas figuras 36 e 37, são apresentados os espectros *survey* obtidos a partir das análises.

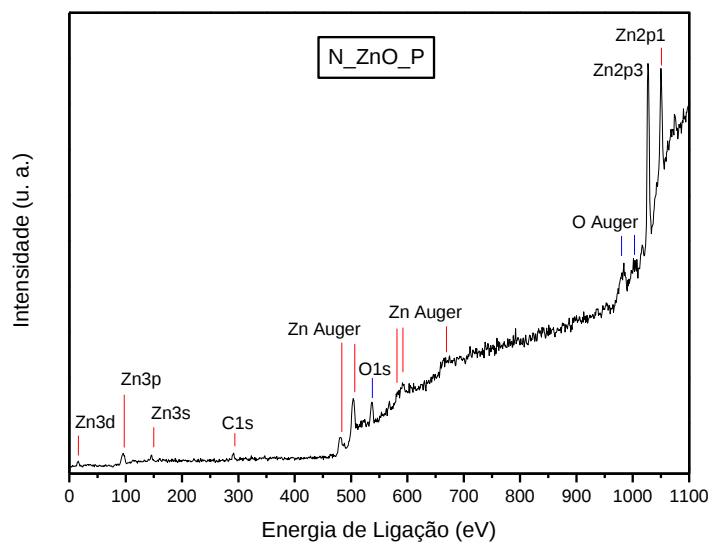


Figura 36 – Espectro *Survey* para amostra N_ZnO-P.

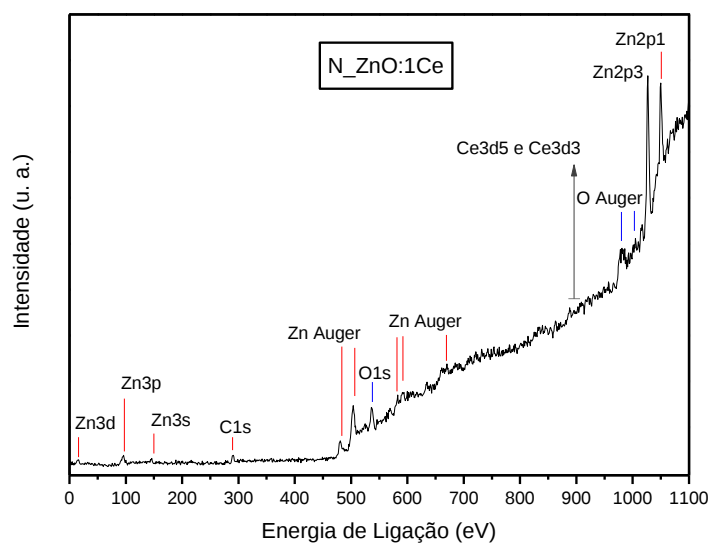


Figura 37 – Espectro *Survey* para amostra N_ZnO:1Ce.

A partir da análise das Figuras 36 e 37, é possível perceber que todos os picos referentes à fase de ZnO estão presentes em ambas, porém nenhum sinal para o Ce (3d) foi verificado na amostra N_ZnO:1Ce. Tal resultado reforça a hipótese levantada anteriormente, de que a incorporação dos elementos terras-raras à matriz de ZnO não foi significativa.

Nas Figuras 38, 39 e 40, são apresentadas as curvas de $[F(R) * hv]^2$ em função de hv para as amostras N_ZnO-P, N_ZnO:1Ce e N_ZnO:1Sm, respectivamente, a partir das quais o *gap óptico* destas amostras foi determinado. O *inset* para cada uma destas figuras representa a curva de K/S em função do comprimento de onda, que pode ser comparadas à curva de absorção da luz na região do ultravioleta-visível, uma vez que K é o coeficiente de absorção, S é o coeficiente de espalhamento, que pode ser considerado constante no que diz respeito ao comprimento de onda. Cabe ressaltar que as medidas de Uv-Vis deste trabalho foram realizadas no modo de refletância difusa, e os dados obtidos analisados a partir das equações propostas por Kubelka-Munk (KUBELKA e MUNK, 1931).

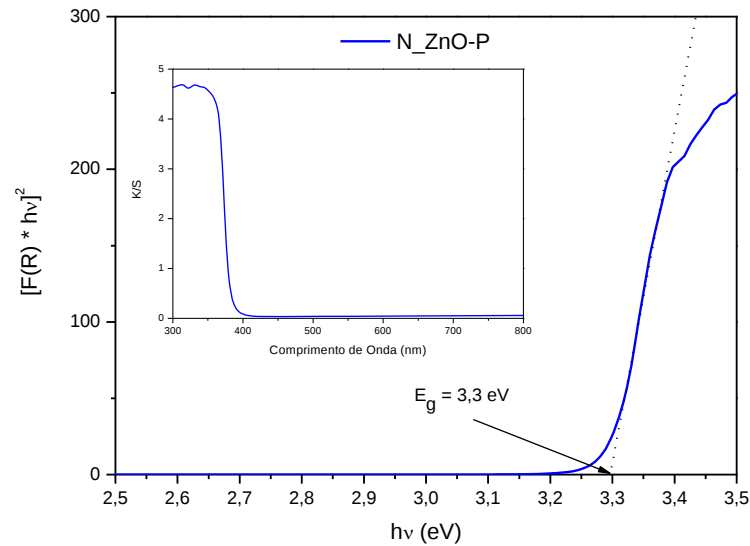


Figura 38 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra N_ZnO-P. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

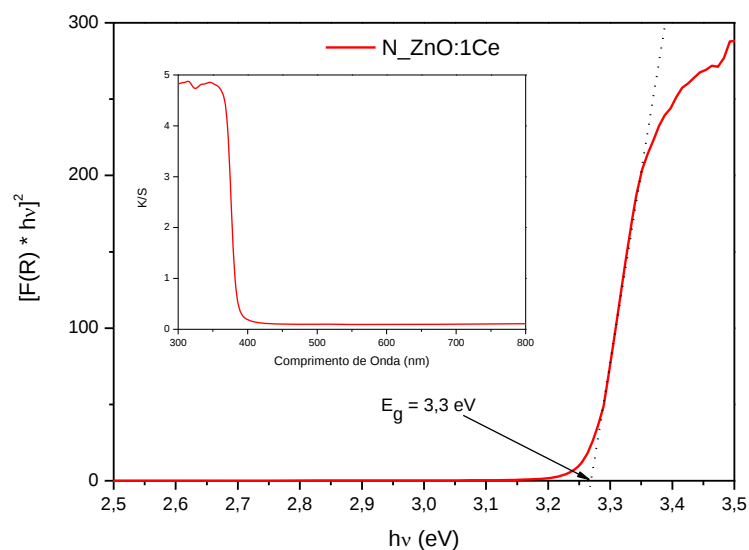


Figura 39 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra N_ZnO:1Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

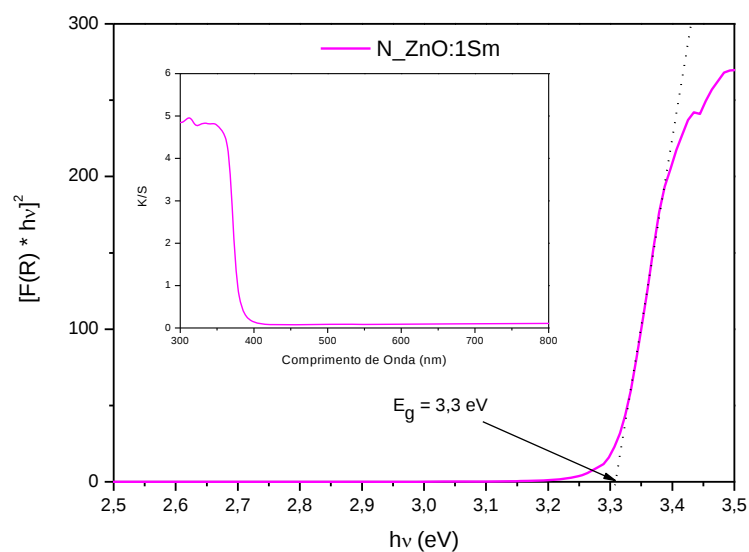


Figura 40 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra N_ZnO:1Sm. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

Analisando as Figuras 38, 39 e 40 é possível constatar que o valor de *band gap* calculado para todas as amostras é próximo de 3,3 eV, o que é condizente com os valores reportados na literatura para este semiconductor (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009; JAGADISH e PEARTON, 2006). Também é possível notar que o valor calculado para o *band*

gap das amostras com adição de cério e samário, está muito próximo deste valor calculado para a amostra pura. Este resultado corrobora com a hipótese levantada anteriormente a respeito da incorporação não significativa dos elementos terras-raras na matriz de ZnO, uma vez que, se a incorporação total do Ce e Sm tivesse ocorrido para estas amostras, esperava-se que modificações mais expressivas deveriam ter sido observadas.

Com relação aos *insets* destas mesmas figuras foi observado que as bandas de absorção identificadas em todas as amostras nas curvas de K/S em função do comprimento de onda (relacionadas à absorção óptica das amostras analisadas) limitam-se a região do ultravioleta. No entanto, em trabalhos anteriores realizados em nosso grupo, bandas de absorção na região do visível foram observadas para o ZnO sintetizado a partir do método sonoquímico em que uma amplitude de 90% da amplitude nominal do equipamento foi utilizada, as quais foram relacionadas a criação de defeitos superficiais nas partículas tratadas sonoquimicamente. (ARRUDA, 2011). De acordo com a literatura, as absorções/emissões do ZnO na região do visível são dependentes de defeitos superficiais, enquanto que a fase interna cristalina é responsável pelo mesmo fenômeno na região do UV (ANDELMAN, *et al.*, 2005; CHEN *et al.*, 2005). Desta forma, acredita-se que a utilização da amplitude de 40% da amplitude nominal do processador ultrassônico, além de não ser efetiva para incorporação dos elementos terras-raras na matriz de ZnO, não foi capaz de promover a criação de defeitos superficiais para estas amostras, como observado anteriormente.

5.3 - AMOSTRAS OBTIDAS A PARTIR DOS ÓXIDOS COM TEMPO FIXO E ADIÇÃO DE TERRAS-RARAS

A Figura 41 mostra a comparação entre os difratogramas obtidos a partir das análises de difração de raios-X (DRX) para as amostras obtidas a partir do tratamento ultrassônico dos óxidos de zinco e cério (ZnO e CeO₂). Inicialmente, identificou-se a partir dos difratogramas para as amostras com adição de cério, a presença de duas fases distintas: uma fase hexagonal de ZnO (wurtzita) e uma fase cúbica de CeO₂, e para tal utilizou-se como padrão de comparação as fichas cristalográficas JCPDS 36-1451 para o ZnO e JCPDS 89-8436 para o CeO₂. A presença de picos de Bragg para uma segunda fase de CeO₂ evidencia a ocorrência da segregação de tal óxido na amostra, o que indica que a incorporação total dos átomos de Ce, adicionados nas proporções de 1, 2, 3 e 4 at% na matriz de ZnO não ocorreu. A análise do

difratograma por si só, no entanto, não permite afirmar se o processo de incorporação foi completamente ou parcialmente insatisfatório.

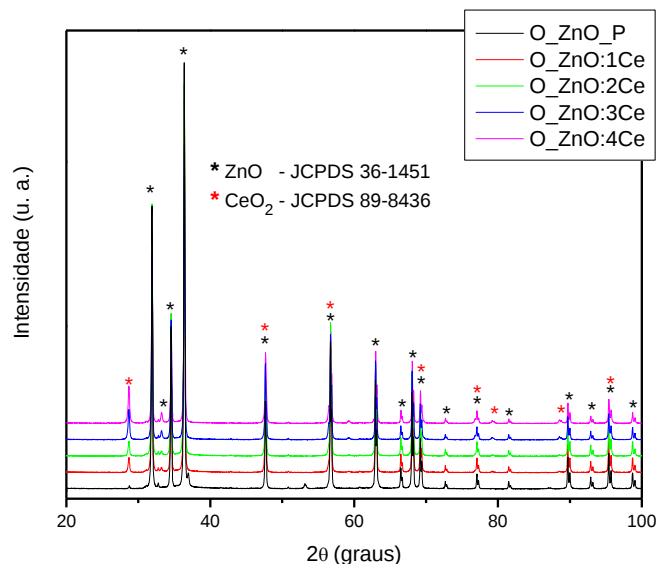


Figura 41 – Comparação entre os difratogramas obtidos para as amostras O_ZnO_P, O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce e O_ZnO:4Ce.

Para uma verificação mais precisa desta informação, foram realizados refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld para cada uma das amostras. Para tal, os arquivos cristalográficos ICSD 26170, correspondente à fase hexagonal de ZnO (wurtzita) e ICSD 88759, referente à fase cúbica de CeO₂, foram utilizados.

Ao iniciar o refinamento, e numa análise mais cuidadosa, alguns picos de difração não referentes à fase hexagonal de ZnO foram detectados para a amostra O_ZnO_P, os quais foram indexados como uma segunda fase correspondente a ZnO cúbico. Por esta razão, adicionou-se ao refinamento desta amostra o arquivo cristalográfico ICSD 60763. A Figura 42 mostra os refinamento para a amostra pura de ZnO, obtida a partir do tratamento sonoquímico do pó comercial. Uma vez que durante o fenômeno de cavitação acústica no processo de irradiação ultrassônica, condições críticas são atingidas em pontos localizados, com temperaturas transientes de até 5000 °C e pressões de cerca de 1000 atm (SUSLICK e PRICE, 1999), é possível que a cristalização da segunda fase de ZnO cúbico para a amostra O_ZnO-P possa estar relacionada com as altas pressões atingidas durante o processo de síntese, pois a cristalização do óxido de zinco na estrutura cúbica do tipo sal-gema pode ser obtida em pressões relativamente altas (ÖZGÜR, *et al.*, 2005).

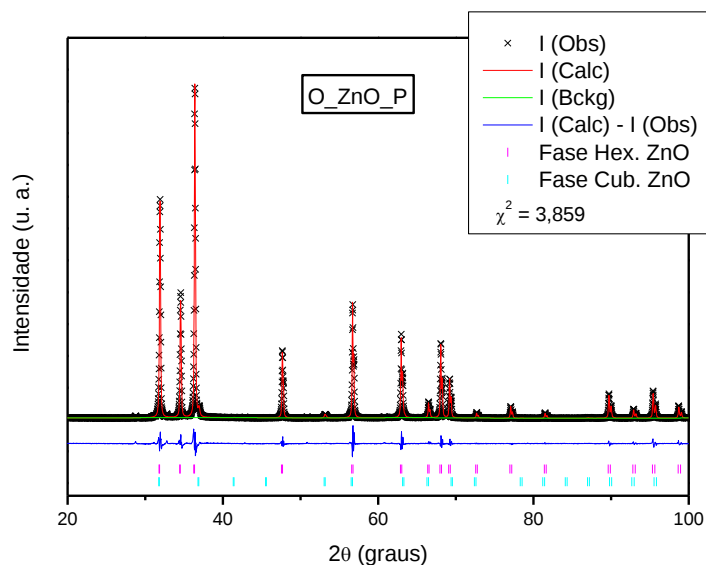


Figura 42 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO_P.

Ademais, foi verificado que para as amostras obtidas a partir dos óxidos com a adição de Ce, os picos referentes à fase cúbica de ZnO não foram observados, estando presentes somente as fases ZnO (wurtzita) e CeO₂ cúbica, como já ilustrado na Figura 41.

Adicionalmente, foram realizados os refinamentos para as amostras com a adição de cério, nas proporções de 1, 2, 3 e 4 at%, com intuito de estimar a incorporação dos átomos dopantes na matriz de ZnO. Para isto, utilizou-se os arquivos cristalográficos referentes às duas fases presentes (ZnO e CeO₂), em que o átomo de Ce foi introduzido no modelo estrutural proposto para a fase de ZnO, ocupando substitucionalmente as posições do Zn nas proporções propostas inicialmente. Desta forma, com a quantificação em porcentagem em massa das fases presentes, obtida através do refinamento, posteriormente convertida para porcentagem atômica, seria possível a determinação da porção de Ce segregado ou incorporado à matriz, a partir de um cálculo simples.

As Figuras 43 – 46 mostram os refinamentos estruturais pelo método de Rietveld para as amostras, O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce e O_ZnO:4Ce, respectivamente, nas quais, durante o processo foram refinados os parâmetros de cela unitária, os deslocamentos e as posições atômicas, bem como os parâmetros referentes à microestrutura.

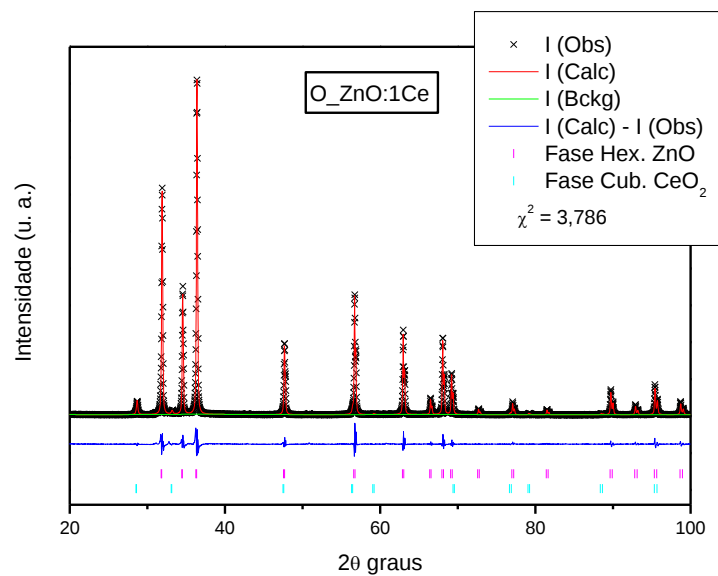


Figura 43 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:1Ce .

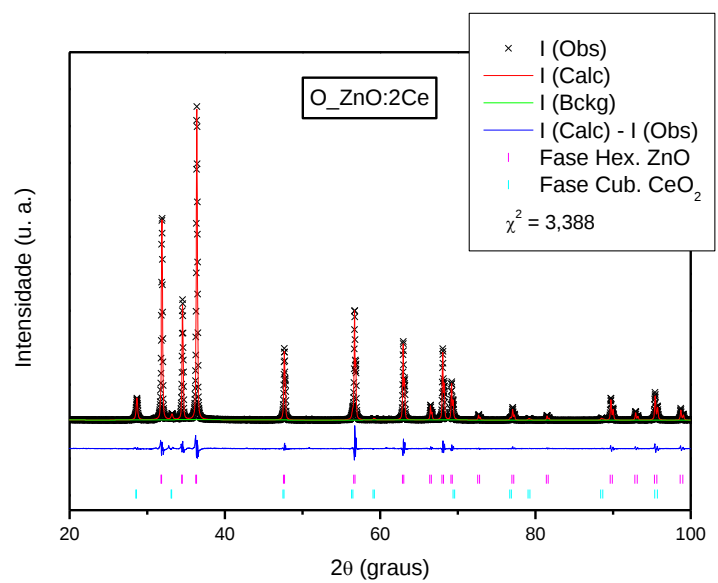


Figura 44 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:2Ce .

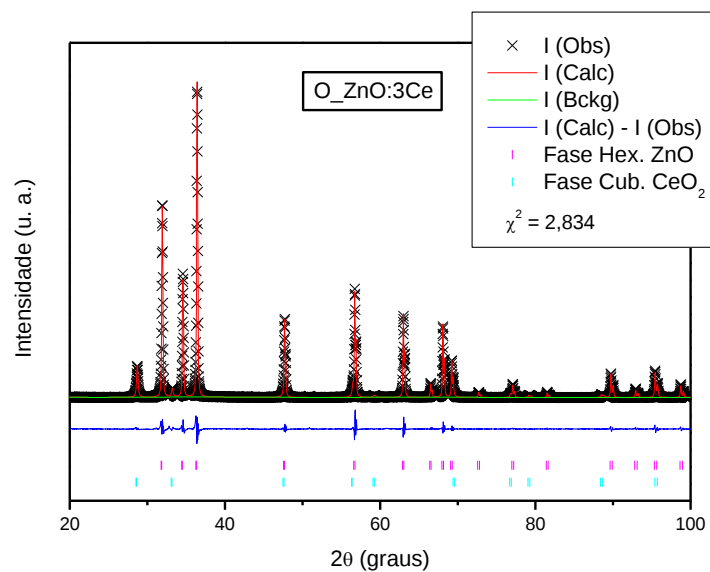


Figura 45 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:3Ce.

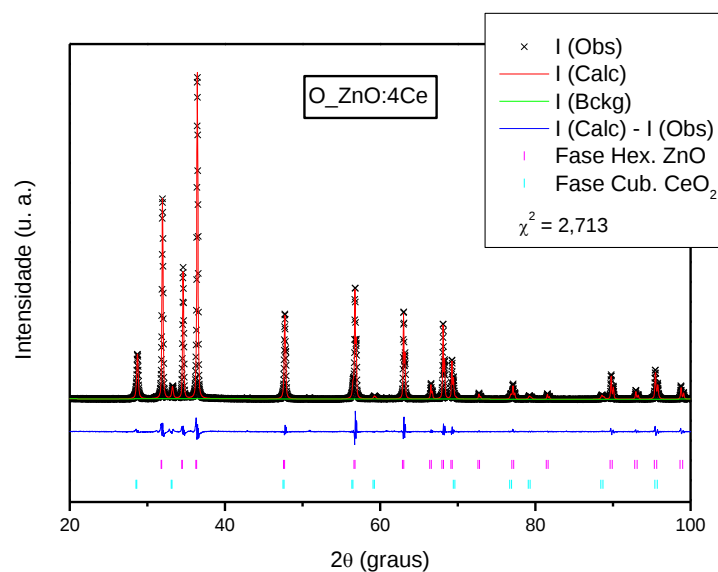


Figura 46 – Refinamento estrutural pelo método de Rietveld para a amostra O_ZnO:4Ce.

A Tabela 15 apresenta os valores obtidos para a quantificação das fases presentes a partir do refinamento em porcentagem em massa, bem como a mesma para o CeO_2 , convertida em porcentagem atômica.

Tabela 15 - Quantificação das fases presentes nas amostras.

Amostra	ZnO (wt %)	CeO ₂ (wt %)	CeO ₂ (at %)
O_ZnO:1Ce	97,98(6)	2,01(4)	0,96(3)
O_ZnO:2Ce	96,42(2)	3,57(8)	1,72(4)
O_ZnO:3Ce	94,85(1)	5,15(9)	2,50(7)
O_ZnO:4Ce	92,92(1)	7,07(9)	3,47(7)

A partir da determinação da quantidade em porcentagem atômica da segunda fase de CeO₂, foi possível determinar a quantidade (também em porcentagem atômica) da possível incorporação dos átomos dopantes na matriz de ZnO, a partir da subtração entre a proporções de Ce pretendida e segregada. Para isso, considerou-se que a porção de Ce não segregada, havia sido incorporada a matriz. As conversões entre as porcentagens em massa e atômica foram realizadas partir da equação abaixo, em que MM é a massa molecular dos óxidos em questão.

$$CeO_{2(at \%)} = \frac{CeO_{2(wt \%)} / MM_{CeO_2}}{CeO_{2(wt \%)} / MM_{CeO_2} + ZnO(wt \%)/MM_{ZnO}} \quad (15)$$

Desta forma, os valores obtidos para as porcentagens atômicas de Ce possivelmente incorporadas à matriz de ZnO para estas amostras, são mostrados na tabela a seguir:

Tabela 16 – Quantidade de dopante incorporado à rede nas amostras de ZnO com adição de Ce, obtidas a partir dos óxidos.

Amostra	Quantidade de Ce incorporado (at %)
O_ZnO:1Ce	0,03(7)
O_ZnO:2Ce	0,27(6)
O_ZnO:3Ce	0,49(3)
O_ZnO:4Ce	0,52(3)

A tendência apresentada pelos dados resumidos na Tabela 16, podem ser mais bem visualizados a partir do gráfico abaixo, que ilustra a quantidade de cério incorporada a matriz de ZnO em função da quantidade pretendida e adicionada a cada uma das amostras. A margem de erro utilizada neste gráfico é de 2%.

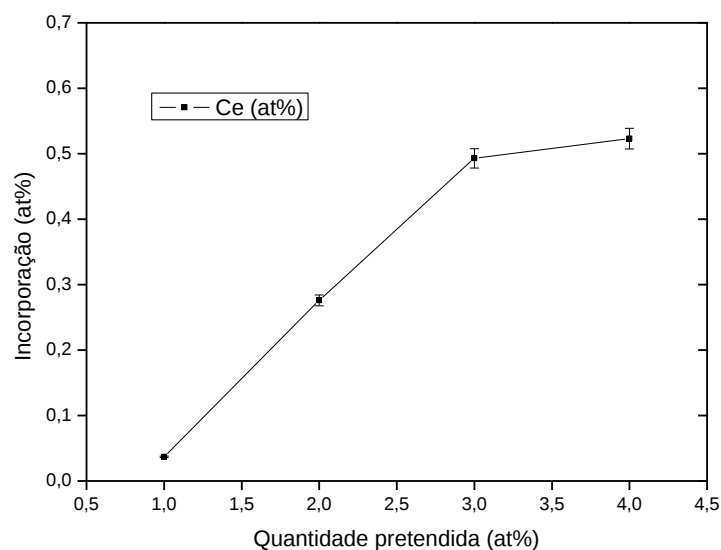


Figura 47 – Quantidade de cério incorporado à matriz de ZnO em função da quantidade pretendida e adicionada a cada uma das amostras.

A partir da análise deste último gráfico é possível notar que a quantidade de cério incorporado à matriz de ZnO, para as amostras obtidas a partir do tratamento ultrassônico dos óxidos, aumenta conforme o aumento da quantidade adicionada para as três primeiras amostras: O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce e O_ZnO:3Ce. A partir da adição de 3 at% de cério, a quantidade de cério incorporada à matriz não aumenta significativamente, sugerindo que o limite de solubilidade para Ce em ZnO, utilizando como método de síntese o método sonoquímico e a amplitude de ultrassom fixada em 40%, fica em torno de 0,5%.

Os demais resultados para os refinamentos realizados em todas as amostras com adição de cério são mostrados nas Tabelas 17 e 18. Além disso, a partir dos dados obtidos nos mesmos, foi possível calcular o tamanho médio de cristalito anisotrópico para todas as amostras, os quais são mostrados na Tabela 19. A Tabela 20, por sua vez, traz os valores de χ^2 e RF^2 , obtidos durante os refinamentos, para cada uma das amostras.

Tabela 17 – Informações cristalográficas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos óxidos.

Informações Cristalográficas – Fase ZnO			
Simetria	: Hexagonal		
Grupo Espacial	: P 63 mc		
Amostra	Parâmetros de Célula Unitária (Å)	Volume da Célula Unitária (Å ³)	Densidade (g/cm ³)
O_ZnO_P	$a = 3,2495(68)$ $c = 5,2065(89)$	47,614	5,676
O_ZnO:1Ce	$a = 3,2493(32)$ $c = 5,2057(98)$	47,600	5,886
O_ZnO:2Ce	$a = 3,2494(19)$ $c = 5,2061(00)$	47,605	5,833
O_ZnO:3Ce	$a = 3,2496(10)$ $c = 5,2062(35)$	47,612	5,782
O_ZnO:4Ce	$a = 3,2496(15)$ $c = 5,2064(10)$	47,614	5,728

Tabela 18 – Coordenadas atômicas estimadas nos refinamentos estruturais para as amostras obtidas a partir dos óxidos.

Coordenadas Atômicas				
Amostra	Átomo	X	Y	z
O_ZnO_P	Zn	0,3333(00)	0,6667(00)	0,0130(18)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0,3821(82)
O_ZnO:1Ce	Zn/Ce	0,3333(00)	0,6667(00)	0,0179(52)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0,3941(98)
O_ZnO:2Ce	Zn/Ce	0,3333(00)	0,6667(00)	0,0206(95)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0,3941(52)
O_ZnO:3Ce	Zn/Ce	0,3333(00)	0,6667(00)	0,0103(81)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0,3859(06)
O_ZnO:4Ce	Zn/Ce	0,3333(00)	0,6667(00)	0,0107(20)
	O	0,3333(00)	0,6667(00)	0,3727(42)

Tabela 19 – Características microestruturais para as amostras obtidas a partir dos óxidos.

Amostra	Tamanho Médio de Cristalito (nm)	
	P //	P ⊥
O_ZnO_P	333,95	252,63
O_ZnO:1Ce	333,93	288,82
O_ZnO:2Ce	338,76	292,01
O_ZnO:3Ce	364,57	298,32
O_ZnO:4Ce	383,53	298,96

Tabela 20 – Parâmetros dos refinamentos para as amostras obtidas a partir dos óxidos.

Amostra	χ^2	RF² (%)
O_ZnO_P	3,859	2,54
O_ZnO:1Ce	3,786	2,50
O_ZnO:2Ce	3,388	2,63
O_ZnO:3Ce	2,834	2,17
O_ZnO:4Ce	2,713	2,43

Como é possível observar a partir das Tabelas 17 e 18, os parâmetros de rede, bem como a coordenada z das posições atômicas para o Zn e O tiveram seus valores alterados para todas as amostras com adição de cério, conforme a variação na proporção de cério adicionada (e possivelmente incorporada) a cada uma das amostras. Neste caso não é possível utilizar como referência a amostra pura (O_ZnO_P) para comparação, pois esta apresentou a presença de uma fase adicional cúbica de ZnO, enquanto as amostras com adição de cério não, no entanto, pode-se notar que os volumes das células unitárias para estas últimas sofreram uma pequena expansão. Atribui-se estas modificações observadas a pequena incorporação de átomos de Ce na matriz de ZnO, sugeridas a partir dos refinamentos estruturais e ilustradas na Tabela 16 e Figura 47. A amostra que apresenta maior expansão volumétrica para célula unitária é também aquela que apresentou maior incorporação de átomos de Ce (O_ZnO:4Ce), enquanto aquela que apresenta menor expansão volumétrica é também a amostra que apresentou menor incorporação de átomos dopantes na matriz.

Os valores de densidade também apresentaram alterações para amostras com adição de Ce, conforme observado na Tabela 17, modificações que também podem ser atribuídas a esta possível incorporação dos átomos dopantes na matriz, pois além da alteração observada para os volumes das células unitárias destas amostras, consideramos a introdução substitucional de átomos de Ce (peso atômico para o Ce = 140,12 u.m.a.) nos sítios de Zn (peso atômico do Zn 65,38 u.m.a.) na matriz de ZnO.

A partir da Tabela 19, é possível constatar que os tamanhos médios de cristalito, determinados a partir dos dados dos refinamentos, também sofreram alterações para as amostras com adição de Ce. De acordo com esta tabela, a amostra O_ZnO:4Ce, cujo refinamento aponta para uma maior incorporação de Ce, apresenta maiores tamanhos de cristalito na direção perpendicular, enquanto a amostra O_ZnO:1Ce, que indicou a menor incorporação de átomos dopantes na rede, apresenta menores dimensões para este mesmo parâmetro, o que está de acordo com as expansões observadas para os parâmetros de rede

destas amostras. Além disso, comparando estes resultados com os resultados obtidos anteriormente para as amostras preparadas a partir dos nitratos, notam-se tamanhos médios de cristalito muito maiores para estas amostras.

A análise dos dados expostos até aqui permite concluir que a quantidade de átomos de Ce incorporados à rede de ZnO sugerida pelos refinamentos estruturais para todas as amostras, foi muito menor que a quantidade pretendida (e adicionada), para as amostras obtidas a partir do tratamento sonoquímico dos pós comerciais de ZnO e CeO₂ e acredita-se que este fato pode estar relacionado à metodologia empregada na síntese dessas amostras, em que a amplitude e, conseqüentemente, a energia das ondas de ultrassom utilizadas durante o tratamento ultrassônico não foi capaz de promover a quebra das ligações dos óxidos, permitindo o rearranjo de todos os átomos adicionados à matriz de ZnO, e a conseqüente introdução total dos átomos de Ce nas proporções desejadas. A pequena incorporação dos átomos de dopante na matriz de ZnO observada, também sugere que o limite de solubilidade do ZnO para a formação de uma solução sólida substitucional total para deste tipo é baixo, o que está relacionado com o fato do raio iônico do Ce⁴⁺, o estado de oxidação do átomo de Ce no reagente precursor, ser maior que o raio iônico para o Zn²⁺ (0,87 Å para o Ce⁴⁺ em comparação com 0,60 Å para o Zn²⁺).

Também foram realizadas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) para estas amostras. Nas figuras abaixo é possível observar as imagens obtidas, em que a Figura 48 (a) refere-se às partículas do pó comercial de óxido de zinco puro, sem nenhum tipo de tratamento ultrassônico, utilizado como reagente precursor para obtenção das cinco amostras sintetizadas nesta etapa do trabalho, que são posteriormente ilustradas nas Figuras 48 (b – f) que representam as amostras O_ZnO_P e O_ZnO1:Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce e O_ZnO:4Ce, respectivamente.

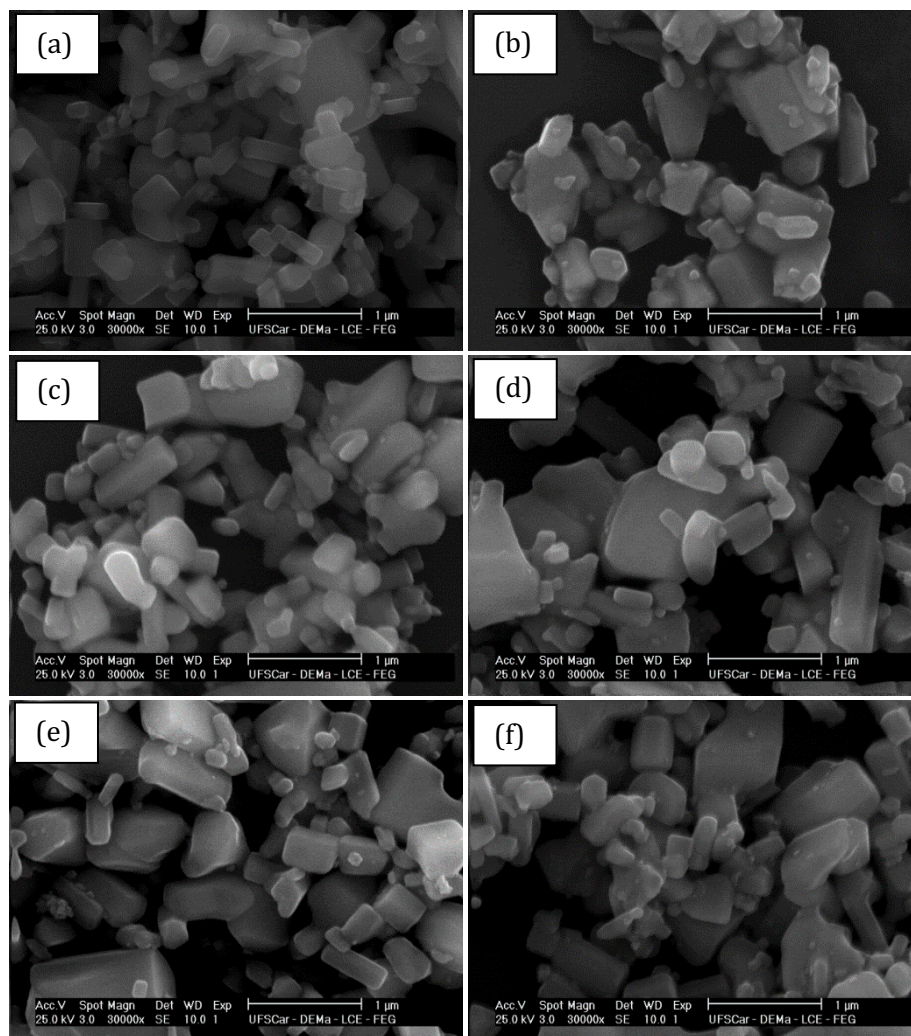


Figura 48 – Imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura para as amostras: (a) ZnO em pó comercial, (b) O_ZnO_P, (c) O_ZnO:1Ce, (d) O_ZnO:2Ce, (e) O_ZnO:3Ce e (f) O_ZnO:4Ce.

De acordo com estas imagens, pode-se visualizar que a morfologia inicial para o ZnO utilizado como reagente precursor (a) para síntese das demais amostras (b – f) não foi severamente modificada pelo tratamento ultrassônico, isto porque a energia pré-estabelecida para as ondas ultrassônicas utilizadas foi relativamente baixa. No entanto, é possível observar que algumas das partículas para as amostras sonoquimicamente tratadas apresentam superfícies fragmentadas. De um modo geral, a distribuição de tamanhos de partícula observados para estas amostras é menor com relação àquele observado para o reagente não tratado. As características citadas até aqui podem ser mais evidentemente visualizadas a partir de uma comparação entre as imagens (a) e (b) e estão relacionados ao fenômeno de cavitação acústica que ocorre durante o processo de irradiação ultrassônica, em que as ondas de choque criadas podem acelerar as partículas sólidas a altas velocidades, fazendo que estas colidam umas com as outras, o que pode induzir a fragmentação das mesmas. Além disso, a

propagação das ondas de choque pode induzir também à sinterização entre partículas sólidas do soluto em um sistema líquido-sólido, a partir da colisão entre as mesmas em ângulos diretos, como já discutido anteriormente e ilustrado na Figura 4 (SUSLICK e PRICE, 1999), o que também foi observado neste trabalho e pode ser visualizado na figura abaixo.

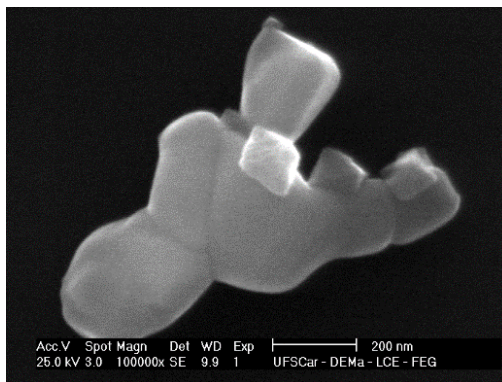


Figura 49 – Partículas sinterizadas para a amostra O_ZnO_P.

Ademais, todas as amostras apresentaram uma distribuição inhomogênea com relação ao tamanho de partícula. Este efeito pode ser principalmente visualizado para as amostras com adição de Ce, ilustradas nas Figuras 48 (c – f), em que é possível observar grandes diferenças entre os tamanhos de partículas, que variam de nanômetro à micron.

A segregação para o óxido de cério verificado por DRX nas amostras O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce e O_ZnO:4Ce, não é evidentemente identificada a partir da análise destas imagens, uma vez que as morfologias apresentadas são muito semelhantes. No entanto, a presença de diferenças muito grandes para os tamanhos de partículas observados nestas amostras, sugere este resultado. Desta forma, a verificação do mesmo foi realizada através de do mapeamento dos elementos presentes nas amostras a partir da emissão de raios-X característicos, e ilustrado nas Figuras 50 (a-d), nas quais fica claro que as partículas de maiores tamanhos são partículas de CeO₂.

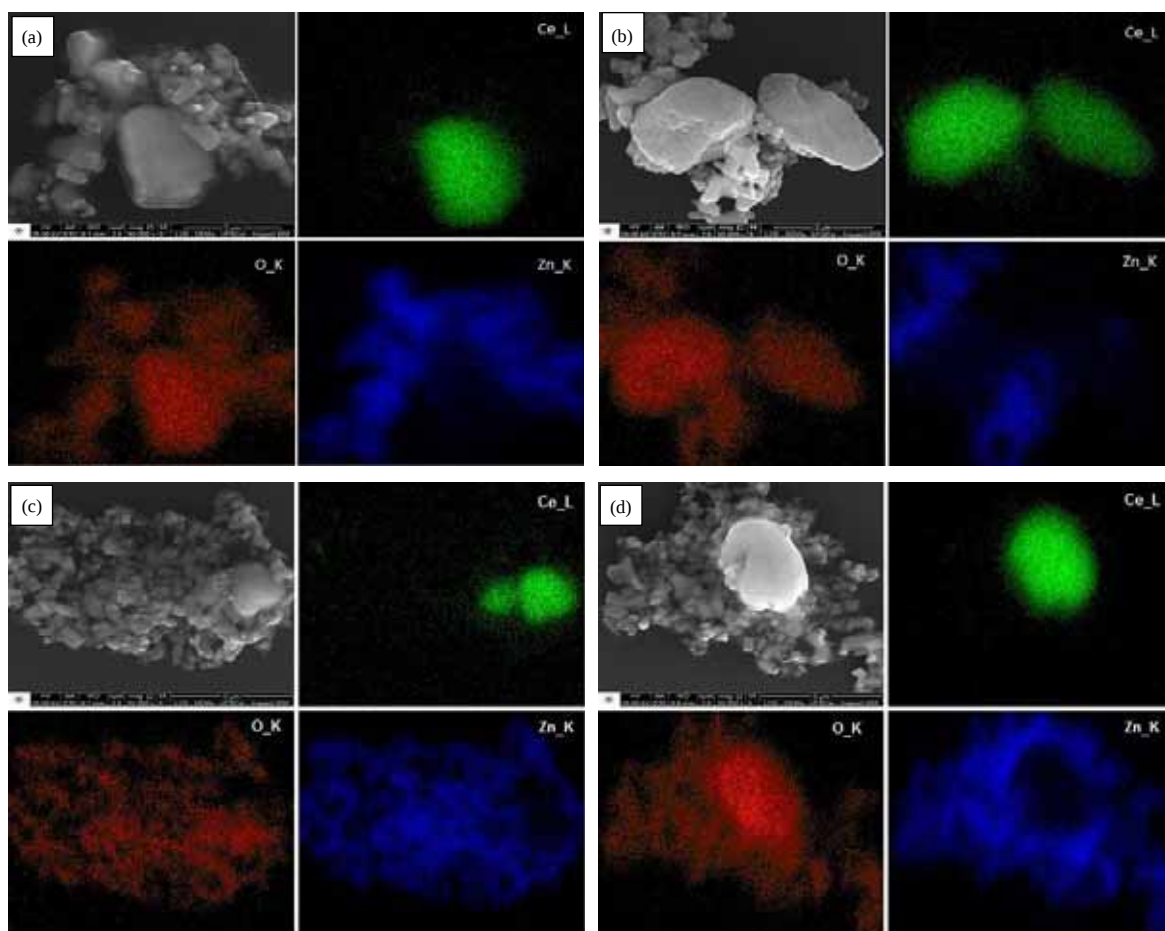


Figura 50 – Mapeamento dos elementos presentes na amostras: (a) O_ZnO:1Ce; (b) O_ZnO:2Ce; (c) O_ZnO:3Ce e (d) O_ZnO:4Ce.

É possível observar também, a partir destas figuras, que o Ce não foi identificado nos mesmos pontos em que há a presença de Zn, resultado que sugere que a incorporação dos elementos dopantes na matriz de ZnO não ocorreu de forma efetiva, divergindo do que foi constatado a partir dos refinamentos estruturais para estas amostras, em que, mesmo em quantidades mínimas, esta incorporação teria ocorrido. Sendo assim, da mesma forma que anteriormente, acredita-se aqui que uma incorporação em quantidade não significativa e de forma superficial também ocorreu para estas amostras.

Com intuito de aprofundar este estudo e melhor determinar a possível incorporação do Ce e a presença de CeO₂ nas diferentes amostras, estudos de análise química de superfície, através da técnica de XPS, foram realizados. Nas Figuras 51 a 55 são apresentados os espectros *survey* ilustrativos para as amostras obtidas a partir do tratamento sonoquímico dos pós comerciais de ZnO e CeO₂.

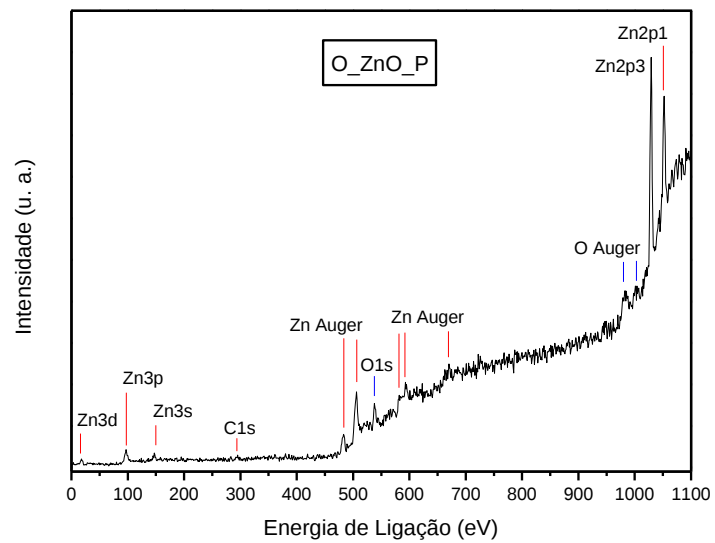


Figura 51 – Espectro *Survey* para amostra O_ZnO-P.

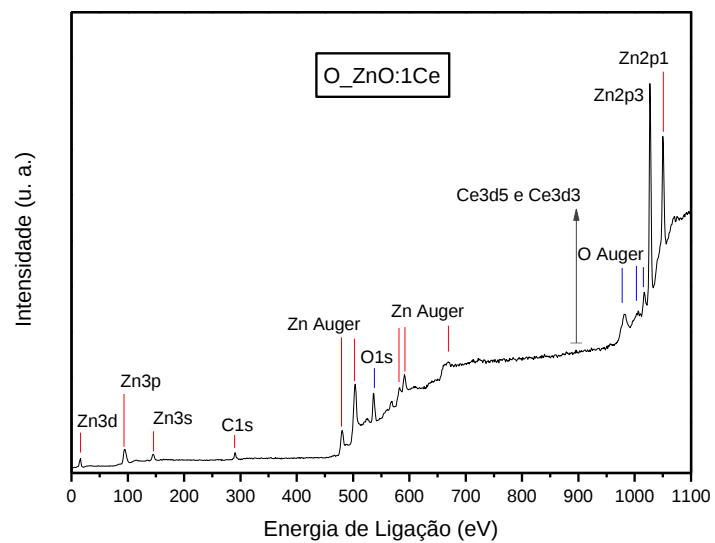


Figura 52 – Espectro *Survey* para amostra O_ZnO:1Ce.

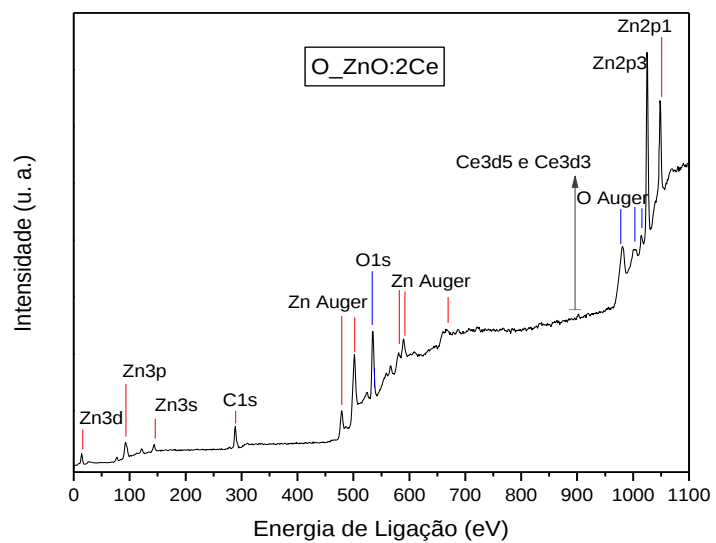


Figura 53 – Espectro Survey para a amostra $O_ZnO:2Ce$.

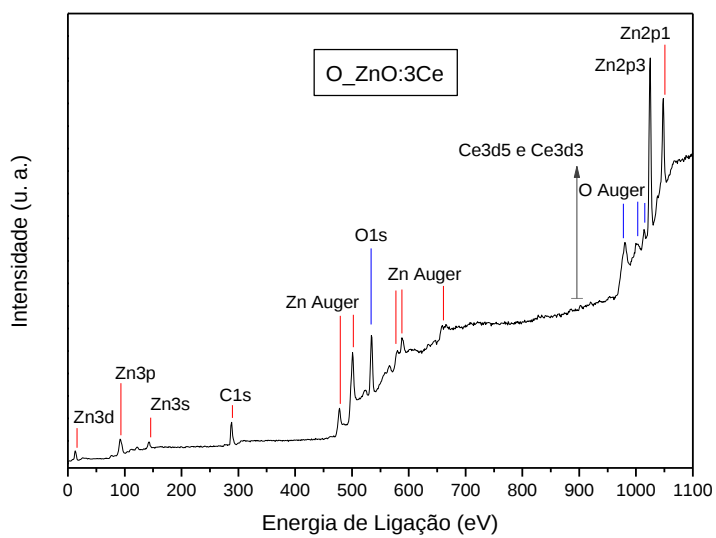


Figura 54 – Espectro Survey para a amostra $O_ZnO:3Ce$.

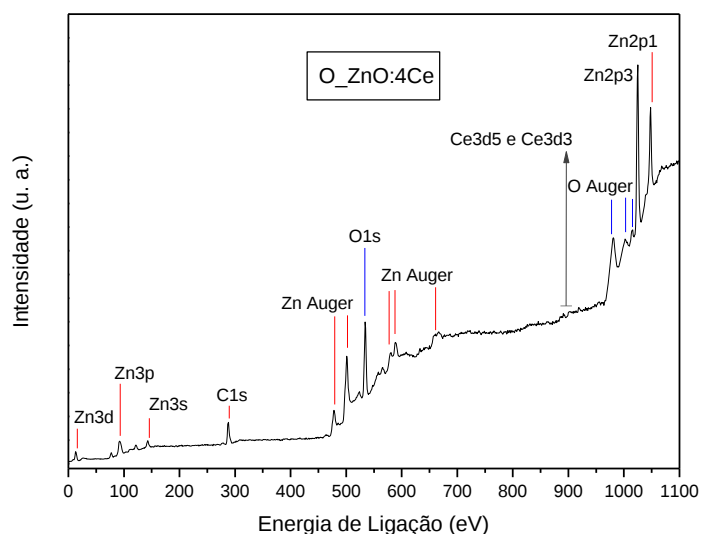


Figura 55 – Espectro *Survey* para a amostra O_ZnO:4Ce

A partir da análise das Figuras 51 a 55, é possível verificar que todos os picos referentes à fase de ZnO estão presentes para todas as amostras, porém nenhum sinal para o Ce(3d) foi verificado nas amostras O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce, de modo que os primeiros traços deste elemento na superfície aparecem para a amostra O_ZnO:4Ce. Este resultado, mais uma vez, reforça a hipótese levantada anteriormente de que a incorporação de cério ocorrida para estas amostras não foi significativa.

Na Figura 56 é apresentada a comparação entre os espectros referentes ao Zn 2p para as amostras N_ZnO-P e O_ZnO-P. Nesta figura é possível observar a presença de dois picos: o primeiro deles, centrado em menores valores de energia de ligação, referente aos elétrons $2p_{3/2}$, e o segundo, centrado em maiores valores de energia de ligação, referente aos elétrons $2p_{1/2}$. É possível observar ainda, que o máximo para o pico referente aos elétrons $2p_{3/2}$ para a amostra N_ZnO-P, em 1019,94 eV, sofre um pequeno deslocamento para maiores valores de energia de ligação em comparação com o máximo para o mesmo pico na amostra O_ZnO-P, em 1020,83 eV. Além disso, pode-se visualizar também a simetria para este pico em ambas as amostras, o que está relacionado ao estado de oxidação para o zinco nas amostras, que como esperado, é $2+$.

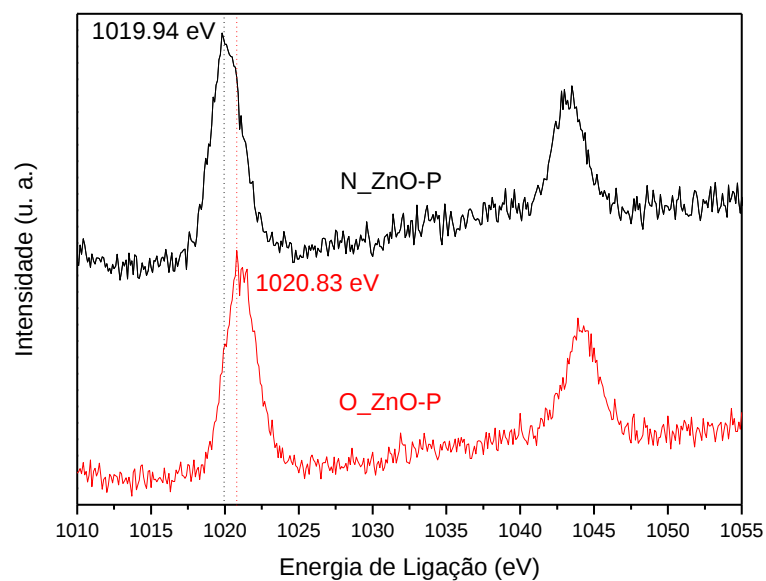


Figura 56 – Comparação entre os espectros d o Zn2p para as amostras N_ZnO-P e O_ZnO-P.

Nas Figuras 57 e 58 são apresentados os espectros para o O1s e suas deconvoluções para as amostras N_ZnO-P e O_ZnO-P, respectivamente.

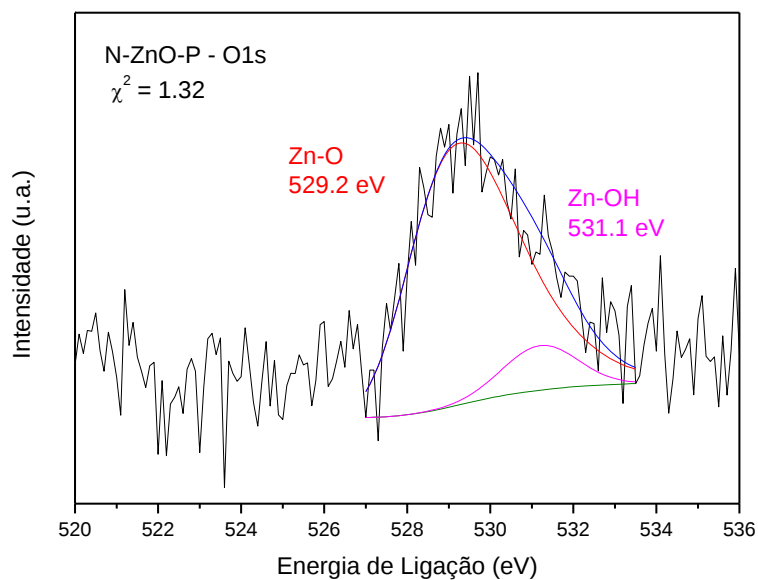


Figura 57 – Deconvolução do espectro O1s para a amostra N_ZnO-P.

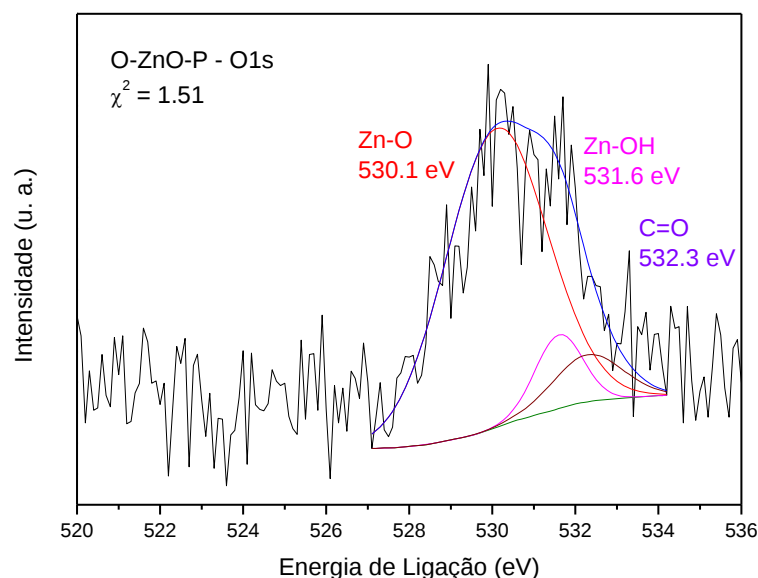


Figura 58 – Deconvolução do espectro O1s para a amostra O_ZnO-P.

Na Figura 57, referente à amostra N_ZnO-P, é possível observar que foi necessária a introdução de duas gaussianas para melhor ajustar o espectro experimental observado ao espectro teórico. A primeira delas (em 529,2 eV) refere-se à ligação do oxigênio com o zinco (Zn-O), o que já era esperado. A segunda (531,1 eV) refere-se à presença da ligação (Zn-OH), possivelmente relacionada a umidade adsorvida na superfície da amostra, também verificada em trabalhos anteriores (AL-GAASHANI, *et al.*, 2013). Na Figura 58, referente à amostra O_ZnO-P, observa-se as duas mesmas ligações observadas anteriormente, Zn-O (em 530,1 eV) e Zn-OH (531,6 eV). Além destas, é possível observar também a presença da ligação C=O (em 532,3 eV) que está possivelmente relacionada a presença de resíduos referentes à utilização do álcool isopropílico como solvente e não removidos completamente no processo de secagem, durante o processo de síntese desta amostra.

As Figuras 59 a 63 apresentam as curvas de $[F(R) \cdot hv]^2$ em função de hv para as amostras obtidas a partir dos óxidos, a partir das quais o *gap* óptico destas amostras foi determinado. Da mesma forma que anteriormente, o *inset* para cada uma destas figuras representa a curva de K/S em função do comprimento de onda, que podem ser comparadas à curva de absorção da luz na região do ultravioleta-visível.

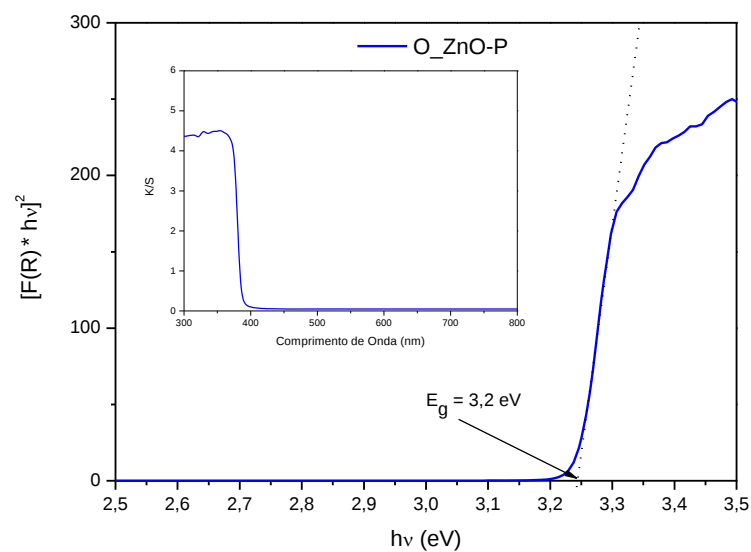


Figura 59 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO-P. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

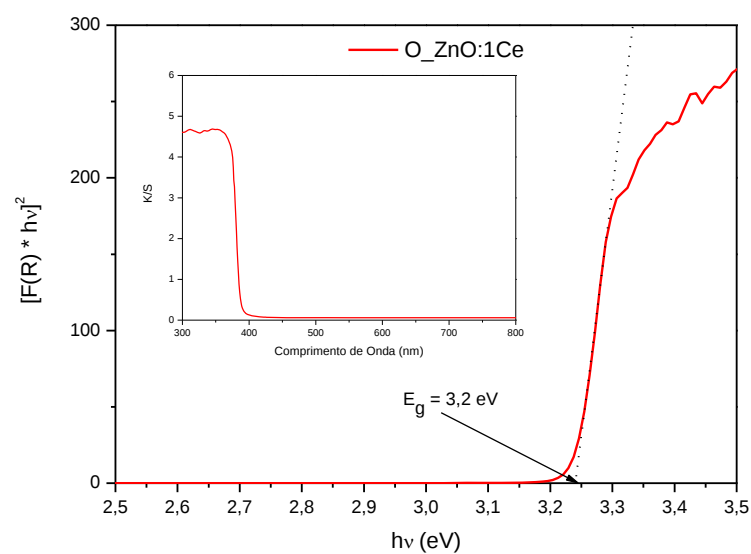


Figura 60 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:1Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

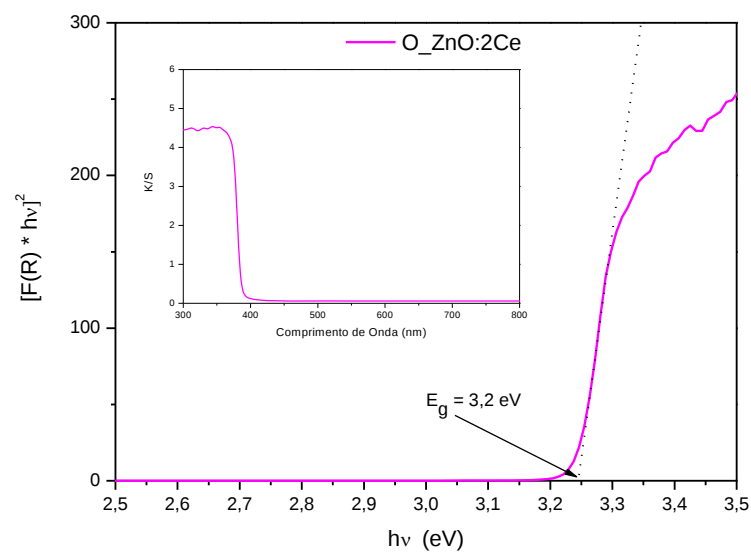


Figura 61 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:2Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

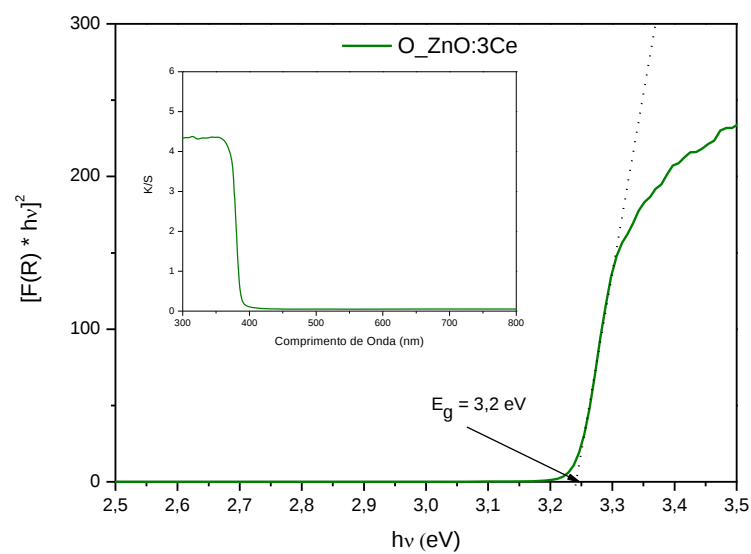


Figura 62 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:3Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

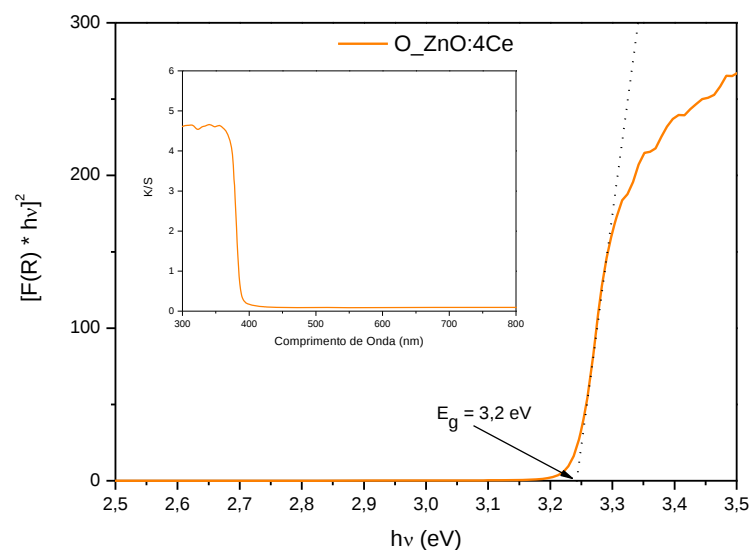


Figura 63 – Curva para o cálculo do gap óptico da amostra O_ZnO:4Ce. No inset, a curva de K/S em função do comprimento de onda, que representa a absorção óptica da amostra analisada.

Analisando as Figuras 59 – 63 é possível constatar que o valor de *band gap* calculado para todas as amostras é próximo de 3,2 eV, o que é um valor condizente com os valores reportados anteriormente na literatura para este semiconductor (JANOTTI e VAN DE WALLE, 2009; JAGADISH e PEARTON, 2006). No entanto, não foram observadas mudanças muito significativas para este valor nas amostras com adição de cério, com relação à amostra pura. Este resultado, novamente, está de acordo com a hipótese levantada anteriormente a respeito incorporação não significativa do cério na matriz de ZnO, (sugerida a partir das análises por DRX e MEV) uma vez que, se esta incorporação tivesse ocorrido de forma significativa para as amostras O_ZnO:1Ce, O_ZnO:2Ce, O_ZnO:3Ce e O_ZnO:4Ce, esperava-se que modificações mais expressivas deveriam ter sido observadas.

Com relação aos *insets* destas mesmas figuras, foi novamente observado que as bandas de absorção identificadas em todas as amostras nas curvas de K/S em função do comprimento de onda (relacionadas à absorção óptica das amostras analisadas) limitam-se a região do ultravioleta, o que da mesma forma que anteriormente, acredita-se estar relacionado a não criação significativa de defeitos superficiais nestas amostras a partir da utilização da amplitude de 40% da amplitude nominal do processador ultrassônico.

6. CONCLUSÕES

A análise dos resultados obtidos neste trabalho para amostras preparadas a partir do método sonoquímico utilizando o nitrato de zinco como principal reagente precursor e diferentes tempos de tratamento (incluindo $t = 0$, que corresponde às amostras obtidas sem tratamento ultrassônico), indica que o ultrassom atua como catalisador na formação do óxido de zinco, uma vez que todas as amostras tratadas sonoquimicamente apresentaram-se monofásicas sem a presença da segunda fase de Zn(OH)_2 , produzida em quantidades possíveis de remoção durante os processos de lavagem e secagem. A presença desta segunda fase foi identificada para as amostras obtidas sem tratamento ultrassônico, no entanto, observou-se que a utilização de tratamentos térmicos à vácuo contribui para o processo de remoção dos hidróxidos formados durante a precipitação do ZnO nestas últimas. Possíveis processos de recristalização também foram identificados para este grupo de amostras nos tempos $t = 30$ min e $t = 120$ min, os quais foram evidenciados a partir das análises de FWHM e tamanho médio de cristalito anisotrópico calculado a partir dos dados obtidos nos refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld.

Além disso, análises de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) revelam que estruturas com morfologia do tipo flores (formadas por subestruturas do tipo bastões) foram obtidas para este grupo de amostras, inclusive para as amostras sem tratamento ultrassônico. Desta forma, acredita-se que a obtenção das mesmas não esteja diretamente relacionada à utilização do ultrassom, mas sim a utilização do nitrato de zinco como principal reagente precursor, e principalmente com o pH da solução a ser (ou não) tratada sonoquimicamente. Ainda com relação às análises de MEV, foi observado que as amostras sem o tratamento ultrassônico apresentam subestruturas (bastões) regulares e definidas e que as flores formadas a partir destas apresentam tamanhos médios entre 2 e 3 μm . Quando o tratamento sonoquímico é iniciado, observa-se a fragmentação dos bastões, no entanto, em $t = 60$ min, a regularidade dos bastões é recuperada e é observada a sinterização dos mesmos, formando subestruturas maiores, o que está de acordo com os resultados obtidos nas análises de FWHM para estas amostras. Além disso, foi observada a diminuição do tamanho médio das flores para as amostras tratadas sonoquimicamente, em que estruturas entre 700 e 900 nm foram identificadas.

Para as amostras obtidas a partir do método sonoquímico com a adição de terras-raras e a utilização de um tempo fixo, as análises por DRX sugerem a incorporação total dos elementos dopantes na matriz de ZnO , uma vez que não foram identificadas fases secundárias

de óxido de cério e samário e o ajuste entre o difratograma observado experimentalmente e o modelo teórico proposto com ocupação de 1% dos sítios da rede sendo ocupados substitucionalmente pelos átomos de Ce e Sm nos refinamentos, apresentou bons resultados. Além disso, os resultados dos refinamentos também indicam dilatações nos parâmetros de rede e volume de célula unitária, além de deslocamentos nas posições atômicas, reforçando esta hipótese. No entanto, as análises de MEV para este grupo de amostras não corroboram com estes resultados, uma vez que nenhum traço de samário foi identificado nas análises por EDS realizadas em diversas regiões na amostra N_ZnO:1Sm, e a presença de cério só foi possível de ser identificada em partículas com morfologia diferenciada, presentes em quantidades mínimas na amostra N_ZnO:1Ce. As análises de XPS e Uv-Vis realizadas para este grupo, também apontam para esta conclusão, uma vez que nenhum sinal para o Ce foi identificado na amostra N_ZnO:1Ce e os valores calculados para o *band gap* das amostras com adição de terras-raras não apresentam modificações significativas com relação ao mesmo valor calculado para a amostra pura. Desta forma, acredita-se que a incorporação dos elementos terras-raras ocorreu de forma não significativa nas partículas com morfologia diferenciada, encontradas em pouquíssimas quantidades para estas amostras. Além disso, apenas bandas de absorção na região do ultravioleta foram identificadas nas medidas de Uv-Vis, o que diverge do que era esperado para estas amostras, uma vez que a criação de defeitos superficiais em amostras de ZnO sonoquimicamente tratadas foi previamente relatada, e estes seriam responsáveis por absorções na região do visível. Este resultado, bem como a baixa incorporação observada, está possivelmente relacionado à utilização de uma baixa amplitude (potência) durante o processo de síntese.

As análises por DRX para as amostras obtidas a partir do tratamento sonoquímico dos óxidos de zinco e cério evidenciam a segregação de CeO₂, no entanto, os refinamentos estruturais pelo Método de Rietveld para este grupo de amostras sugerem uma pequena incorporação de Ce na matriz de ZnO, que aumenta conforme o aumento da quantidade do elemento dopante adicionado, até um limite de aproximadamente 0,5%. Também foram evidenciadas, a partir dos refinamentos, dilatações nos parâmetros de rede e volume de célula unitária, além de deslocamentos nas posições atômicas para as amostras com adição de Ce, reforçando a hipótese de uma possível incorporação deste elemento na matriz de ZnO. No entanto, como observado para as amostras do grupo anterior, as demais análises realizadas apontam no sentido contrário desta conclusão, uma vez que, o mapeamento dos elementos presentes nestas amostras, realizados no MEV, indicam a segregação total dos átomos de cério e o sinal deste elemento só foi encontrado para a amostra O_ZnO:4Ce nas análises de

XPS. Além disso, os valores calculados para o *band gap* das amostras com adição de Ce não apresentam modificações significativas com relação ao mesmo valor calculado para a amostra pura. Sendo assim, acredita-se que para este grupo de amostras, a incorporação do elemento dopante também ocorreu de forma superficial e em quantidades não significativas. Também para estas amostras, apenas bandas de absorção na região do ultravioleta foram identificadas nas medidas de Uv-Vis, o que, novamente diverge do que era esperado. Desta forma, assim como anteriormente, acredita-se que este resultado, bem como a baixa incorporação de cério observada, está relacionado à utilização da amplitude de 40% da amplitude nominal do equipamento durante o processo de síntese.

De uma forma geral, foi possível observar que o método sonoquímico apresenta influências sobre a cristalinidade das amostras de ZnO preparadas a partir da utilização do nitrato de zinco como principal reagente precursor, além de um efeito de diminuição de tamanho das estruturas obtidas para as mesmas. Também foi possível observar que o método sonoquímico, com a utilização de uma baixa potência não foi efetivo para a incorporação dos elementos terras-raras na matriz de ZnO.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ADACHI, S. **Properties of Group-IV, III-V and II-VI Semiconductors**, Sussex West: John Wiley & Sons, 2005.

AL-GAASHANI, R.; RADIMAN, S.; DAUD, A. R.; TABET, N.; AL-DOURI, Y. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods, **Ceramics International**, Vol. 39, p. 2283-2292, 2013.

ANDELMAN, T.; GONG, Y.; POLKING, M.; YIN, M.; KUSKOVSKY, I.; NEUMARK, G.; O'BRIEN, S. Morphological Control and Photoluminescence of Zinc Oxide Nanocrystals, **The Journal of the Physical Chemistry. B**, Vol. 109, p. 14314, 2005.

ANTA, J. A.; GUILLÉN, E.; TENA-ZAERA, R. ZnO-based dye sensitized solar cells, **The Journal of the Physical Chemistry C**, Vol. 116, p. 11413-11425, 2012.

ARRUDA, L. B. **Materiais óxidos magnéticos nanoestruturados**. 2011. 103 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais), Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho" – UNESP, Bauru. 2011.

ARRUDA, L. B.; ORLANDI, M. O.; LISBOA-FILHO, P. N. Morphological modifications and surface amorphization in ZnO sonochemically treated nanoparticles, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 20, p. 799-804, 2013.

BLEICHER, L., SASAKI, J. M. A. **Introdução à difração de Raios-X em cristais**. Universidade Federal do Ceará, 2000.

CALLISTER, W. D. **Fundamentos da Ciência e Engenharia dos Materiais: Uma abordagem integrada**. 2ª ed. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

CALLISTER, W. D. **Materials science and engineering: An introduction**. 7^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CHEN, Y. F.; KIM, M.; LIAN, G.; JOHNSIN, M. B.; PENG, X. B. Side reactions in controlling the quality, yield, and stability of high quality colloidal nanocrystals, **Journal of the American Chemical Society**, Vol. 127, p. 13331, 2005.

CHEN, S.; KUMAR, R. V.; GEDANKEN, A.; ZABAN, A. Sonochemical synthesis of crystalline nanoporous zinc oxide spheres and their application in dye sensitized solar cells, **Israel Journal of Chemistry**, Vol. 41, p. 51-54, 2001.

CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. 2^a ed. Addison-Wesley Publishing Company Inc, 2001.

DAI, Y.; ZHANG, Y.; BAI, Y. Q.; WANG, Z. L. Bicrystalline zinco oxide nanowires, **Chemical Physics Letters**, Vol. 375, p. 96-101, 2003.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. **Microscopia Eletrônica de Varredura – Aplicação e preparação de amostras: Materiais poliméricos, metálicos e semicondutores**. EDIPURS, Porto Alegre, 2007.

DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. H. Optical properties of ZnO nanostructures, **Small**, Vol. 8-9, p. 944-961, 2006.

FU, M.; ZHOU, J.; XIAO, Q. F.; LI, B.; ZONG, R. L.; CHEN, W.; ZHANG, J. ZnO nanosheets with ordered pore periodicity via colloidal crystal template assisted electrochemical deposition, **Advanced Materials**, Vol. 18, p. 1001-1004, 2006.

GEDANKEN, A. Using sonochemistry for the fabrication of nanomaterials, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 11, p. 47-55, 2004.

HOLLER, F. J.; SKOOG, D. A.; CROUCH, S. R.; **Princípios de Análise Instrumental**, 6ª ed. Bookman Ltda, 2009.

JAGADISH C.; PEARTON, S. J. **Zinc Oxide Bulk, Thin Films, and Nanostructures: Processing, Properties and Applications**. 1ª ed. Nova York: Elsevier, 2006.

JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor, **Reports on Progress in Physics**, Vol. 72, 2009.

JUNG, S. H.; OH, E.; LEE, K. H.; YANG, Y.; PARK, C. G.; PARK, W.; JEONG, S. H. Sonochemical preparation of shape-selective ZnO nanostructures, **Crystal Growth e Design**, Vol. 8, p. 265-269, 2008.

KLEIN, J. J. **O Estudo por Espectroscopia de Fotoelétrons da Camada Passiva em Aços Inoxidáveis Ferríticos e Austeníticos sob diferentes Tratamentos Superficiais**. 2005. 94 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Programa Interdisciplinar de Pós-Graduação em Engenharia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba. 2005

KUMARI, L.; LI, W. Z.; VANNOY, C. H.; LEBLANC, R. M. WANG, D. Z. Zinc oxide micro- and nanoparticles: Synthesis, structure and optical properties, **Materials Research Bulletin**, Vol 45, p. 190-196, 2010.

LANLAN, L.; RENJIE, L.; TIANYOU, P.; FAN, K.; DAI, K. Effects of rare-earth ion modifications on the photoelectrochemical properties of ZnO-based dye sensitized solar cells, **Renewable Energy**, Vol. 36, p. 3386-3393, 2011.

LARSON, A. C., Von Dreele, R. B. **General Structure Analysis System (GSAS)**. Los Alamos National Laboratory report LAUR 86-748, 2004.

LAW, M.; GREENE, L. E.; JHONSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye sensitized solar cells, **Nature Materials**, Vol. 4, p. 455–459, 2005.

LI, D.; LIU, Z. T.; LEUNG, Y. H.; DJURISIC, A. B.; XIE, M. H.; CHAN, W. K. Transition metal-doped ZnO nanorods synthesized by chemical methods, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Vol. 69, p. 616-619, 2008.

LOOK, D. C.; CLAFLIN, B.; ALIVOV, Y. I.; PARK, S. J. The future of ZnO light emitters, **Physica Status Solidi A**, Vol. 201, p. 2203-2212, 2004.

MASON T. J.; LORIMER, J. P. An introduction to sonochemistry, **Endeavour, New Series**, Vol. 13, p. 123-128, 1989.

MASON T. J.; LORIMER, J. P. **Sonochemistry: theory, applications and uses of ultrasound in chemistry**, Chichester: Ellis Horwood, 1988.

MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO, **Journal of Applied Physics**, Vol. 106, p. 071101-1-071101-13, 2009.

MEYER, B. K.; ALVES, H.; HOFFMANN, D. M.; KRIEGSEIS, W.; FORSTER, D.; BERTRAM, F.; CHRISTEN, J.; HOFFMANN, A.; STRABBURG, M.; DWORZAK, M.; HABOECK, U.; RODINA, A. V. Bound exciton and donor-acceptor pair recombinations in ZnO, **Physica Status Solidi B**, Vol. 241, p. 231-260, 2004.

MORALES, A. E.; MORA, E. S.; PAL, U. Use of diffuse spectroscopy for optical characterization of un-supported nanostructures. **Revista Mexicana de Física**, Vol. 53, p. 18-22, 2007.

ONODERA, A.; YOSHIO, K.; SATOH, H. YAMASHITA, H. SAKAGAMI, N. Li-substitution effect and ferroelectric properties in piezoelectric semiconductor ZnO, **Japanese Journal of Applied Physics**, Vol. 37, p. 5315-5317, 1998.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A. et al. A comprehensive review of ZnO materials and devices, **Journal of Applied Physics**. Vol. 98, p. 041301-1-041301-103, 2005.

PAINULY, J. P. Barriers to renewable energy penetration; a framework for analysis, **Renewable Energy**, Vol. 24, p. 73-89, 2001.

PALUMBO, M.; HENLEY, S. J.; LUTZ, T.; STOLOJAN, V. SILVA, S. R. P. A fast sonochemical approach for the synthesis of processable ZnO rods. **Journal of Applied Physics**, Vol 104, p. 074906-1-074906-6, 2008.

PAIVA-SANTOS, C. O. **Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen**, 2009.

PAN, Z. W.; DAI, Z. R.; WANG, Z. L. Nanobelts of Semiconducting Oxides, **Science**, Vol. 291, p. 1947-1949, 2001.

PANDA, N. R.; ACHARYA, B. S.; SINGH, T. B.; GARTIA, R. K. Luminescence properties and decay kinetics of nano ZnO powder doped with cerium ions, **Journal of Luminescence**, Vol. 136, p. 369-377, 2013.

PHOLNAK, C.; SIRISATHITKUL, C.; HARDING, D. J. Characterizations of octahedral zinc oxide synthesized by sonochemical method, **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, Vol. 72, p. 817-823, 2011.

PU, X. P.; ZHANG, D. F.; JIA, L. P.; SU, C. H. Synthesis of zinc oxide nanostructures with controlled morphologies using a simple sonochemical method, **Communications of the American Ceramic Society**, Vol. 90, p. 4076-4078, 2007.

SANTOS, C. M. **Síntese e Caracterização de Compostos $\text{HoMn}_{1-x}(\text{Ni,Co})_x\text{O}_3$** . 2011. 160 f. Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais). Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Faculdade de Ciências, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” - UNESP, Bauru. 2011.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. **Química Inorgânica**. 4^a ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SUSLICK, K. S. , PRICE, G. J.; Applications of Ultrasound to Materials Chemistry, **Annual Reviews Materials Science**, Vol. 29, p. 295-326, 1999.

TOBY B. H. EXPGUI, a graphical user interface for GSAS. **Journal of Applied Crystallography**, 34, 210-213 (2001).

VAFAGEE, M.; GHAMSARI, M. S. Preparation and characterization of ZnO nanoparticles by a novel sol–gel route, **Materials Letters**, Vol. 61, p. 3265-3268, 2007.

VIEIRA, D. A.; RIBEIRO, M. A.; COSTA, A. C. F. M.; SIMÕES, A. N.; KIMINAMI, R. H. G. A.; GAMA, L. Avaliação estrutural e morfológica de pós de $\text{Zn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}$ sintetizados pelos métodos de reação de combustão e Pechini, **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Vol. 3.3, p. 26-30, 2008.

WANG, X. D.; DING, Y.; SUMMERS, C. J.; WANG, Z. L. Large-scale synthesis of six-nanometer-wide ZnO nanobelts, **The Journal of Physical Chemistry B**, Vol. 108, p. 8773-8777, 2004.

WILLIAMS, D. B., CARTER, C. B., **Transmission Electron Microscopy: A textbook for Materials Science**, 2^a ed, Nova York, Springer Science, 2009.

WOOD, D. L.; TAUC, J. Weak absorption tails in amorphous semiconductors. **Physical Review B**, Vol. 5, p. 3144-3151, 1972.

YANG, P. D.; YAN, H. Q.; MAO, S.; RUSSO, R.; JOHNSON, J.; SAYKALLY, R.; MORRIS, N.; PHAN, J.; HE, R. R.; CHOI, H. J. Controlled growth of ZnO nanowires and their optical properties, **Advanced Functional Materials**, Vol. 12, p. 323-331, 2002.

ZAK, A. K.; MAJID, W. H.; WANG, H. Z.; YOUSEFI, R.; GOLSHEIKH, A. M.; REN, Z. F. Sonochemical synthesis of hierarchical ZnO nanostructures, **Ultrasonics Sonochemistry**, Vol. 20, p. 395-400, 2013.

ZHANG, B. P.; BINH, N. T.; WAKATSUKI, K.; SEGAWA, Y.; YAMADA, Y.; USAMI, N.; KAWASAKI, M.; KOINUMA, H. Formation of highly aligned ZnO tubes on sapphire (0001) substrates, **Applied Physics Letters**, Vol. 84, p. 4098-4100, 2004.

ZHANG, Q. F.; DANDENEAU, C. S.; ZHOU, X. Y.; CAO, G.Z. ZnO nanostructures for dye sensitized solar cells, **Advanced Materials**, Vol. 21, p. 4087-4108, 2009.

ZHOU, L.; O'BRIEN, P. Mesocrystals – Properties and Applications, **The Journal of Physical Chemistry Letters**, Vol. 3, p. 620 – 628, 2012.

ZHOU, S. M.; YUAN, R. J.; LOU, S. Y.; WANG, Y. Q., YUAN H. L.; ZHU, G. Y.; LIU, L. S; HAO, Y. M.; LI, N. Sonochemical synthesis and optical properties of amorphous ZnO nanowires, **Journal of Nanoparticle Research**, Vol. 13, p. 4511-4518, 2011.