UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA

"Júlio de Mesquita Filho"

INSTITUTO DE QUÍMICA DE ARARAQUARA

ESTUDO ESTRUTURAL DOS PRECURSORES, INTERMEDIÁRIOS E COLÓIDES DERIVADOS DO ACETATO DE ZINCO

e

PROPRIEDADES ELÉTRICAS, ÓTICAS E ESTRUTURAIS DOS FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADOS COM ÍNDIO

Miriam Sanae Tokumoto

Tese desenvolvida em regime de co-tutela apresentada ao Instituto de Química de Araraquara / UNESP, Brasil e a Universidade de Limoges / Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI), França para obtenção do título de Doutor em Química.

Prof. Dr. Sandra Helena Pulcinelli
(orientadora brasileira)

Prof. Dr. Agnès Smith
(orientadora francesa)

2000

THESE

UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CERAMIQUE INDUSTRIELLE

Spécialité: Matériaux Céramique et Traitements de Surfaces

Formation: Science des Matériaux Céramique

Ecole Doctorale: Science, Technologie et Santé

ETUDE STRUCTURALE DES PRECURSEURS, INTERMEDIAIRES ET COLLOIDES DERIVES DE L'ACETATE DE ZINC

et

PROPRIETES ELECTRIQUES, OPTIQUES ET STRUCTURALES DES COUCHES MINCES D'OXIDE DE ZINC DOPE AU INDIUM

par

Miriam Sanae TOKUMOTO

Soutenue le 12 décembre 2000, à l'Institut de Chimie d'Araraquara - UNESP

JURY:

Mme Agnès SMITH, professeur des Universités, ENSCI, Limoges, France	*examinateur et directeur de thèse*
Mme Sandra Helena PULCINELLI, professeur des Universités, IQ, UNESP, Araraquara, Brésil	*Examinateur et directeur de thèse*
Mme Elisabeth DARTYGE, professeur des Universités, LURE, U-PSud, Orsay, France	*rapporteur*
Mme Márcia C. A. FANTINI, professeur des Universités, IF, USP, São Paulo, B*résil*	*rapporteur et examinateur*
Mme Marian R. DAVOLOS, professeur des Universités, IQ, UNESP, Araraquara, Brésil	*examinateur*
Mme Valérie BRIOIS, Chargée de Recherches CNRS, LURE, U-PSud, Orsay, France	*invitée*

2000

Titre: Etude structurale des précurseurs, intermédiaires et colloïdes dérives de l'acétate de zinc et propriétés électriques, optiques et structurales des couches minces d'oxyde de zinc dope au indium

Résumé: Des couches minces de ZnO, transparentes à la lumière visible et refléctantes pour les radiations infrarouges, ont été mises au point par pyrosol (procédé sol-gel). Le sol a été obtenu à partir d'une solution éthanolic d'acétate de zinc sous reflux a 80ºC pendant 3 heures. La dépendance de la croissance et agrégation des particules du sol par rapport aux variables du procédé sol-gel lui-même (effet du catalyseur, de la température, de la concentration) a été couplée à des caractérisations structurales par turbidimétrie, SAXS et EXAFS. Les résultats montrent que dès le début de la réaction, des petits clusters (≈20 Å) se forment et s'agrègent pour donner naissance aux particules primaires et secondaires (60 a 100 Å). L'étude structurale des poudres obtenues après séchage des différents sols montre que quelle que soit la nature du catalyseur, les poudres sont constituées par un mélange de différentes phases. Ceux dérivés de la catalyse basique sont sensibles au chargement de température: ils présentent la plus haute teneur en oxyde de zinc quand ils sont hydrolysés à 10ºC, sont riches en hydroxyacétate de zinc pour les températures d'ordre de 40ºC et présentent une proportion élevé d'acétate de zinc quand ils sont l'hydrolysés à 70ºC. Par ailleurs, les solides dérivés de l'hydrolyse acide ne montrent pas de forte dépendance vis à vis de la température du traitement iso thermique et sont constitués en majorité par de l'acétate de zinc. Les propriétés électriques et optiques des couches minces de ZnO non dopés ou dopés par de l'indium ont été étudiées. Ces mesures ont révélé que tous les couches sont transparentes à la lumière visible et qu'à la fois la concentration en indium dans le film (0,2; 1,3 et 2,5 % atomique) et la température de déposition modifient de façon drastique les propriétés électriques du film, le rendant d'isolant à très conducteur. L'étude de l'anisotropie des couches minces aussi que l'ordre local autour de l'indium, pour comprendre les modifications de propriétés électriques en fonction du taux de dopants, a été réalisé par DRX, GISAXS et EXAFS.

Mots clés: oxyde de zinc, couche mince, propriétés électriques et óptiques, caractérisation structurale, GISAXS, EXAFS, DRX, et TEM.

Title: Structural study of precursors, intermediates and colloids derived from zinc acetate and electrical, optical and structural properties of indium-doped zinc oxide thin layers

Abstract: ZnO thin layers, transparent to the visible and reflective to the infrared lights have been performed by spray pyrolysis (sol-gel process). The sol has been prepared by refluxing (80ºC, 3 hours) an ethanolic solution of zinc acetate. The dependence between growth and aggregation of the sol particles and the variables of the sol-gel process (effect of catalyst, temperature, concentration) have been coupled to structural characterisation by turbidimetry, SAXS and EXAFS. Results show that from the beginning of reaction, small clusters (≈20 Å) are formed and become aggregated giving rise to primary and secondary particles (60 to 100 Å). The structural characterisation of powders prepared by during the different sols has evidenced that whatever the catalyst nature, the powders are constituted by a mixture of several phases. Powders prepared from basic catalysis are temperature sensitive: it present the highest amount in zinc oxide as hydrolysed at 10ºC, are rich in zinc hydroxiacetate for temperatures of order of 40ºC and present high amount of zinc acetate as hydrolysed at 70ºC. Otherwise, powders prepared under acid catalysis are not temperature sensitive and are mostly constituted of zinc acetate. The electrical and optical properties of pure or indium doped ZnO layers have been studied and results show that all of the layers are transparent to the visible light. Moreover both the In concentration (0,2; 1,3 and 2,5 at %) and the temperature of deposition could drastically modify the electrical properties of films, giving rise to isolating or conductive layers. Aiming to elucidate the dependence between properties and structure, the study of the anisotropy of the layers coupled to that of local order around In, have been performed by XRD, GISAXS and EXAFS.

Keywords: Zinc oxide, Thin film, electric and optic properties, structural characterisation, GISAXS, EXAFS, XRD and TEM.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Sandra Helena PULCINELLI (orientadora brasileira), Instituto de Química, UNESP, Araraquara, Brasil.

Prof. Dr. Agnès SMITH (orientadora francês), Ecole Nationale Supérieure de Céramique Industrielle, ENSCI, Limoges, França

Prof. Dr. Valérie BRIOIS, Laboratoire pour l'Utilisation du Rayonnement Electromagnétique, LURE, U-PSud, Orsay, França

Prof. Dr. Márcia C. A. FANTINI, Instituto de Física, USP, São Paulo, Brasil

Prof. Dr. Marian R. DAVOLOS, Instituto de Química, UNESP, Araraquara, Brasil.

DADOS CURRICULARES

Nome: Miriam Sanae Tokumoto

Nacionalidade: brasileira

Naturalidade: Lins, SP

Data de Nascimento: 20/12/71

Estado Civil: Solteira

RG.: 21.685.666-8

CIC.: 196 343 358 - 02

Título de eleitor: 1 866 559 201 - 41

Endereço: Rua Carlos Gomes, 1263 - apto 91 "Edifício Angelo Smirni"

Centro – Araraquara/SP 14801-390

Fone: (0xx) 16 232 8565

Endereço Profissional: Instituto de Química, UNESP, Câmpus Araraquara

Departamento de Físico-Química

Caixa Postal 355, Araraquara, SP - 14 800 - 970

Fone: (0xx) 16 201-6766

Fax: (0xx) 16 222 79 32

FORMAÇÃO ACADÊMICA

1989 - 1993: Graduação em Química no Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

Fev 1994: Diploma de Bacharel em Química.

1994 – 1996: Dissertação de Mestrado no Instituto de Química, UNESP, Araraquara.

Out 1996: Defesa da Dissertação: "*Evolução Estrutural Durante a Transição Sol-Gel em Suspensões Coloidais Aquosas de SnO_2: Abordagem Reológica* ".

Maio 1997: Diploma de Mestre em Química (área de concentração: Físico - Química)

BOLSAS

Bolsa de Iniciação Científica concedida pelo CNPq de fevereiro de 1993 a fevereiro de 1994.
Bolsa de Pós Graduação a nível de mestrado concedida pela CAPES (bolsa Institucional) de março de 1994 a agosto de 1996, projeto intitulado "*Evolução Estrutural Durante a Transição Sol-Gel em Suspensões Coloidais Aquosas de SnO_2: Abordagem Reológica*".

Bolsa de Pós Graduação aprovada pela FAPESP a nível de doutorado (processo 97/00247-1), projeto intitulado "*Preparação de Camadas Delgadas a Partir de Suspensões Coloidais de ZnO*".

Bolsa de Doutorado Saduíche concedida pela CAPES (processo BEX 0295/98-1) para o período de novembro de 1998 a outubro de 1999 na École Normal Superiere de Ceramique Industrielle (ENSCI), Limoges, França e no Laboratorie de l'Utilization de Rayonnement Électromagnetique (LURE), Orsay, França.

CURSOS

"*Proteção Contra Corrosão por Meio de Tintas*", Instituto de Química - UNESP, 1991.
"*Introdução à Química de Cerâmicas*", Instituto de Química - UNESP, 1993.
"*Programa de Desenvolvimento de Empreendedores*", Instituto de Química – UNESP, 1993.
"*Utilização do Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo na Caracterização de Materiais*", Instituto de Química – UNESP, 1995.
" *Absoption des Rayons X, Initiation à EXAFS*", École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier (ENSCM), 1999.

TRABALHOS APRESENTADOS EM CONGRESSO

Nacionais

Resumos:

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. - "*Efeito do Envelhecimento nas Características Estruturais e Reológicas de Hidrossóis de SnO_2*", no 37° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Cerâmica, Ano XXXIX, Vol. XXXIX, N°260 mar./abr./1993, Ref. 29, pp 32.

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. - "*Efeito do Envelhecimento na Textura de Xerogéis de SnO_2*", no 38º Congresso da Associação Brasileira de Cerâmica, Cerâmica, Ano XL, Vol. XL, N265 abr./mai./jun./1994, Ref. 291, pp. 50.

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. - "*Estudo Reológico da Transição Sol-Gel para Hidrossóis de SnO_2*" no 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, Cerâmica, Ano XLI, Vol. XLI, N269, abr./mai./jun./1995, Ref. 007, pp. 21.

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. - "*Evolution of the Viscoelastic Characteristics of SnO_2 Colloidal Suspensions During the Sol-Gel Transition*", no 11° Encontro Regional de Química da SBQ, Livro de Resumos, 1995, pp.90.

Gomes, A.M.; Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V. - "*Preparação de Suspensões Coloidais de ZnO*", no 41° Congresso Brasileiro de Cerâmica, Cerâmica, Ano XLIII, Vol. 43 N° 279, Jan/Fev/1997, Ref. 086, pp23.

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S.H.; Santilli, C.V.; Craievich, A.F. - "*Estudo da Formação de Suspensões Coloidais de ZnO por Espalhamento de Raios-x a Baixo ângulo*", no VIII Workshop Anual de Usuários do LNLS (Laboratório Nacional de Luz Sincrotron), Livro de Resumos, Ref. 4.16, 1997, pp128.

Tokumoto, M.S.; Smith A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S. H.; Elkaim, E.; Traverse A., Briois, V - "*Influence of Indium on the Structure and the Electrical Behaviour of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Process*", no 44° Congresso Brasileiro de Cerâmica, II

Simpósio Brasileiro de Cerâmica Eletro-Eletrônica e 5° FIEPAC - Feira Internacional de Equipamentos, Produtos e Arte Cerâmica, 2000.

Trabalhos Completos:

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Efeito do Envelhecimento nas Características Estruturais e Reológicas de Hidrossóis de SnO_2*", no 37° Congresso Brasileiro de Cerâmica, anais do congresso Vol. I, pp 31-35 (1993).

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Efeito do Envelhecimento na Textura de Xerogéis de SnO_2*", no 38º Congresso Brasileiro de Cerâmica, anais do congresso Vol.I, pp. 104-108 (1994).

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Evolução das Características Viscoelásticas Durante a Transição Sol-Gel em Hidrossóis de SnO_2*", no 11º Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, anais do congresso Vol II, pp 809-812 (1994).

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Estudo Reológico da Transição Sol-Gel para Hidrossóis de SnO_2*", no 39º Congresso Brasileiro de Cerâmica, anais do congresso Vol.II, pp 802-807 (1995)

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Análise Reológica da Cinética de Transição Sol-Gel em Suspensões coloidais de SnO_2*", no 12º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (CBECIMAT), anais do congresso Vol.I, pp 168-171 (1996)

Internacionais

Resumos:

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Evolution of the Viscoelastic Characteristics os SnO_2 Colloidal Suspensions During the Sol-Gel Transition*", 8th International Work Shop on Glasses and from Gels (1995).

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Formation of ZnO Colloidal Suspensions: Effect of the Nature and Ratio of Hidrolysis*", no 3rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials (1998).

Trabalhos Completos:

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V., Craievich, A.F. – "*SAXS Study of the Kinetics of Formation of ZnO Coloidal Suspensions*", no 3rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials (1998).

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Preparation of ZnO Powders by the Sol-Gel Process*", no 9th International Conference on Modern Materials & Technologies (1998).

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Evolution of the Viscoelastic Characteristics of SnO_2 Colloidal Suspensions During the Sol-Gel Transition*", no 4rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials (1999).

Tokumoto, M.S.; Smith A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S. H.; Elkaim, E.; Briois, V. – "*Effect of In Concentration in the Starting Solution on the Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Process at 450°C*", no 4rd Brazilian Symposium on Glasses and Related Materials (1999).

PUBLICAÇÕES INTERNACIONAIS

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V., Craievich, A.F. – "*SAXS Study of the Kinetics of Formation of ZnO Coloidal Suspensions*", Journal of Non-Crystalline Solids, **247** (1999) 176-182.

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Preparation of ZnO Powders by the Sol-Gel Process*", 9th Cimtec – World Ceramics Congress, Advanced in Science and Technology, N°14, Ceramics: Getting into the 2000's – Part B (1999) 73-80.

Tokumoto, M.S.; Pulcinelli, S. H. e Santilli, C.V. – "*Evolution of the Viscoelastic Characteristics of SnO_2 Colloidal Suspensions During the Sol-Gel Transition*", Journal of Non-Crystalline Solids, **273** (2000) 116-123.

Tokumoto, M.S.; Smith A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S. H.; Elkaim, E.; Briois, V. – "*Effect of In Concentration in the Starting Solution on the Structural and Electrical Properties of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Process at 450°C*", Journal of Non-Crystalline Solids, **273** (2000) 302-306.

Tokumoto, M.S.; Smith A.; Santilli, C.V.; Pulcinelli, S. H.; Elkaim, E.; Traverse A., Briois, V. – "*Influence of Indium on the Structure and the Electrical Behaviour of ZnO Thin Films Prepared by the Pyrosol Process*", submetido ao Thin Solid Films (2000).

CONFERÊNCIA

Foi proferida uma conferência para os alunos do Curso de Química do Câmpus de Araraquara (UNESP), no contexto da disciplina de Iniciação Científica, sobre o tema "Um exemplo de cooperação científica franco-brasileira: Os materiais preparados pelo processo sol-gel", juntamente com o Dr. Karim Dahmouche, no dia 25 de maio de 2000.

IDIOMAS

Português: Língua materna
Japonês: Fala, lê, escreve
Francês: Fala, lê, escreve
Inglês: Fala, lê, escreve
Espanhol: boas noções

Este trabalho contou com o apoio financeiro da **FAPESP** e da **CAPES/COFECUB**

Aos meus pais Hisaiti e Fusako e ao meu irmão, pela força, carinho e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Aos professores Sandra H. Pulcinelli e Celso V. Santilli pela orientação recebida, pelas oportunidades que culminaram neste trabalho e pela disponibilidade que sempre tiveram no decorrer destes anos de convívio e principalmente pela amizade.

As professoras Agnès Smith e Valérie Briois por me acolherem em seus laboratórios e pelo interesse demonstrado no desenvolvimento deste trabalho, bem como pelo auxílio na resolução dos problemas encontrados na França.

Ao professor Jean-Pierre Bonnet pelo apoio.

A professora Agnès Traverse pelas análises e discussões de RBS.

Ao professor Dr. Aldo Craievich pelas discussões dos resultados referentes a técnica de SAXS.

Aos funcionários do Departamento de Físico-Química, Sebastião, Maria Helena, Neide, Eva, Ione, e Ricardo, pelo auxílio técnico recebido e pela amizade demonstrada.

Ao Prof. Dr. Valim (USP/Ribeirão Preto) e aos seus alunos pelas análises térmicas realizadas.

Aos funcionários e professores da École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) pela ajuda na adaptação em Limoges.

Aos funcionários e professores do Laboratoire pour l'Utilisation de Rayonnement Electromagnétique (LURE) pela ajuda na técnica de EXAFS.

Aos amigos do grupo Leila, Alessandro (Frango), Carla Soledad, Carla, Juliano, Adriano, Gisele (Gica), Victor, Eduardo, Emília, Andrea (Nenê), Bianca, Mauricio, Thomas, Karim Damouche, Léo, Ana Paula e Léo Bambam (apesar dos desencontros) pela amizade demonstrada durante estes anos todos.

Ao grupo de amigos (Hervé Roussel, Hervé, Isabelle, Marc, Charle, Eric, Marilyne...) do Laboratoire pour l'Utilisation de Rayon Electromagnetique (LURE) pela companhia na hora do almoço e pelas conversar agradáveis durante a pausa nos cafezinhos.

A minha amiga Lilian pela amizade de tantos anos!!!!! E por aguentar o meu mal humor tanto tempo.

Aos amigos Rogéria, Rafael, Regiane, Paula, Ivan, Hosana, Xuxa, Buda, Juliane e a todos os amigos do IQ pela amizade.

Ao Hannes e Guinter pela amizade e no auxílio dos tratamento dos dados de SAXS.

Ao Prof. Dr. Younés Messadeq e sua esposa Sandra pela amizade.

As Meninas da minha república (Maki, Luciana, Débora, Roberta, Cristina e Juliana) pela amizade e convivência por todos esses anos.

A família Chiavacci (Oswaldo, Maria, Irene, Leila e Victor Elias e todos seus parentes próximos) obrigada por me acolher todos estes anos como um membro desta família.

A aqueles outros que me faltam agora na memória, o meu obrigado.

REMERCIEMENTS

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à Mesdames Sandra H. Pulcinelli, Agnès Smith, Valérie Briois et Monsieur Celso V. Santilli , qui m'ai accueilli au sein de ses équipes et pour les suivi et l'intérêt qu'ils ont toujours apporté à ces travail tout au long de sa réalisation. Ses expériences scientifiques dans le domaine de la céramique, chimie des matériaux et les caractérisation des échantillon.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Jean-Pierre Bonnet (Directeur GEMH) pour l'aide.

Je tiens également à remercier Madame Agnès Traverse (LURE) pour les manip et discussions des résultats de RBS.

Je tiens à remercier Monsieur Professeur Aldo Craievich pour les discussions des résultats de diffusion centrale de rayons X.

Je tiens à remercier Monsieur Professeur Valim (USP/Ribeirão Preto) et ses étudiants pour les mesure de analyse thermique.

Aux Techniciens du Departamento de Físico-Química, Sebastião, Maria Helena, Neide, Ione, et Ricardo, et la secrétaire Eva pour l'aide technique qui j'ai reçu et par l'amitiés démontre.

Mes remerciements vont également aux techniciens et les professeurs d'École Nationale Supérieure de Céramique Industrielle (ENSCI) pour l'aide au laboratoire de chimie et les mesures des MEB.

Aux Techniciens et chercheurs du Laboratoire pour l'Utilisation de Rayonnement Electromagnétique (LURE) pour l'aide des mesures d' EXAFS.

A mes amis: Leila, Alessandro (Frango), Carla Soledad, Carla, Juliano, Adriano, Gisele (Gica), Victor, Eduardo, Emília, Andrea (Nenê), Bianca, Mauricio, Thomas, Karim Damouche, Léo, Ana Paula e Léo Bambam, pour l'amitiés démontres au cours de toutes les années qui j'ai passé avec eux.

A mes amis français Hervé Roussel, Hervé, Isabelle, Marc, Charle, Eric, Marilyne du Laboratoire pour l'Utilisation de Rayon Electromagnetique (LURE) pour les bonnes moments qu'ont passées ensemble pendant mon séjour au LURE.

A m'amie Lilian pour l'amitié de long temps!!!!!

A mes amis Rogéria, Rafael, Regiane, Paula, Ivan, Hosana, Xuxa, Buda, Juliane et touts mes amis d'Institut de Chimie pour l'amitié.

Je tiens à remercier Hannes Fischer et Guinter Kellerman pour l’amitié et l’aide pour les donnés de SAXS.

A mes amis Professeur Younés Messadeq et sa épouse Sandra pour l’amitié.

A mes amis Maki, Luciana, Débora, Roberta, Cristina et Juliana, pour amitié.

A famille Chiavacci (Oswaldo, Maria, Irene, Leila e Victor Elias), merci pour toutes ses anées qui m’ai accueilli comme un membre de la famille.

A FAPESP et CAPES pour la bourse.

A toutes les autres qui me manquent à la mémoire, mon merci beaucoup.

ÍNDICE GERAL

APRESENTAÇÃO 1

REFERÊNCIAS 6

CAPÍTULO I

I - ESTUDO DO PRECURSOR 8

I.1 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO 8

I.2 – ESTRUTURAS DE ALGUNS COMPOSTOS A BASE DE ZINCO 10

I.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 15

I.3.1 – Preparação do precursor 15

I.3.2 – Preparação do hidroxiacetato de zinco 15

I.3.3 – Caracterização 16

I.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 17

I.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS 29

I.6 – REFERÊNCIAS 29

CAPÍTULO II

II - ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL 32

II.1 - A QUÍMICA DO PROCESSO SOL-GEL 32

II.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 33

II.2.1. Materiais 33

II.2.2. Métodos de Caracterização 34

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 36

II.3.1 – Estudo da catálise básica 36

II.3.1.1 - Cinética de formação e crescimento 36

II.3.1.2. Evolução da Estrutura Local . 45

II.3.1.3 – Efeito da temperatura na cinética de formação e crescimento 49
II.3.2 – Estudo da catálise ácida 52
II.3.2.1 - Cinética de Formação e Crescimento 52
II.3.2.2 Evolução da Estrutura Local 56
II.3.2.3 - Efeito do ácido acético 58
II.3.3 – Estudo da reação na presença de água 60
II.3.3.1. Cinética de formação e crescimento 60
II.3.3.2. Evolução da estrutura local 62
II.4 - CONCLUSÕES PARCIAIS 66
II.5 – REFERÊNCIAS 66
CAPÍTULO III
III - ESTUDO DOS PÓS OBTIDOS APÓS A HIDRÓLISE 67
III.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 67
III.1.1 – Materiais 67
III.1.2 – Método de caracterização 68
III.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 68
III.2.1 – Morfologia dos pós 68
III.2.2 - Características Estruturais 75
III.2.3 - Composição das Famílias 89
III.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS 91
III.4 – REFERÊNCIAS 92

CAPÍTULO IV

IV - ESTUDO DOS FILMES FINOS 93

IV.1 – PROPRIEDADES DOS FILMES FINOS DE ZnO 93

IV.2 – MÉTODOS QUÍMICOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES 99

IV.2.1 – Spray pirolise e pirosol 100

IV.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS 105

IV.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL 112

IV4.1 – Deposição dos filmes 112

IV.4.2 – Caracterização 114

IV.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES 118

IV.5.1 – Propriedades elétricas e ópticas 118

IV.5.2. – Composição, espessura e densidade dos filmes 127

IV.5.3 – Características nanoestruturais dos filmes 130

IV.5.4 – Estrutura e textura do filme 134

IV.6 – CONCLUSÕES PARCIAIS 144

IV.7 – REFERÊNCIAS 145

CONCLUSÕES GERAIS 148

APÊNDICE I

A. FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO 150

A.1 – Nefelometria 150

A.2 - Análise térmica 151

A.3 - Microscopia eletrônica de varredura 151

A.4 - Microscopia eletrônica de transmissão 152

A.5 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho 154

A.5.1 - Estudo da evolução morfológica a partir da teoria da constante

dielétrica média (TADC) 155
A.6 - Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS) 157
A.7 - Difração de raios X 160
A.8 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) 161
A.9 - GISAXS (espalhamento de raios X a baixo ângulo em incidência rasante) 163
A.9.1 - Aspectos teóricos: GISAXS 164
A.10 – Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) 169
A.10.1 - Extração do espectro EXAFS 173
A.10.2 - Simulação numérica 175
A.11 - Reflexão especular de raios X 176
A.12 - Espectroscopia na região do visível e ultravioleta próximo 178
A.13 – Referências 180
APÊNDICE II
B.1 - Interação radiação-matéria 183
B.1.1 - Regra de ouro de Fermi 183
B.1.2 - Cálculo de $\chi(k)$ para uma borda K, quando a luz é polarizada e retilínea 184
B.2 – Referências 190
APÊNDICE III
C.1 – Fichas de JCPDS 191

ÍNDICE DE FIGURAS

APRESENTAÇÃO

Figura.1 - Representação da estrutura do óxido de zinco[3]. 1

CAPÍTULO I

Figura 1 - Projeção de uma parte de uma camada polimérica formadora da estrutura do acetado de zinco(II) anidro ao longo do eixo a[16]. 11
Figura 2 - Estrutura proposta para o $[Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$[18]. 12
Figura 3 - Representação de uma monocamada de hidroxicarbonato de zinco da estrutura do $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, vista ao longo da direção [100][32]. 14
Figura 4 - Fluxograma da etapa de preparação do precursor. 15
Figura 5 - Fluxograma da etapa de preparação do sal duplo hidroxiacetato de zinco ($Zn_5(OH)_8(OCOCH_3)_2.2H_2O$). 16
Figura 6 – Espectro de absorção na região de UV-vis-NIR do precursor antes e após o refluxo. 18
Figura 7 - Esquematização do cálculo de $\lambda_{1/2}$ para o espectro de absorção na região de UV-vis-NIR do precursor após o refluxo. 19
Figura 8 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) para o precursor de zinco em solução antes e após o refluxo. 20
Figura 9 - Comparação dos espectro de EXAFS e sua TF para a solução precursora após o refluxo e a simulação por FEFF7.0 utilizando-se a estrutura molecular do $Zn_4O(CH_3COO)_6$. 22
Figura 10 - Evolução dos espectros de EXAFS para o precursor de zinco em solução e pó após o refluxo. 23
Figura 11 - Espectros no infravermelho para (a) solução precursora e para o pó obtido após a extração do solvente e (b) solvente extraído e etanol absoluto. 25
Figura 12 - Espectro no infravermelho para o pó do precursor obtido após a

extração do solvente e hidroxiacetato de zinco (SHA). 26
Figura 13 - Difratogramas de raios X do pó precursor e do sal de hidroxiacetato de zinco. 27
Figura 14 - Curvas termogravimétricas e termodiferenciais do pó precursor comparadas às curvas obtidas para o acetato de zinco dihidratado comercial. 28

CAPÍTULO II

Figura 1 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras. 34
Figura 2 - Evolução da turbidez em função do tempo de tratamento isotérmico das amostras catalisadas com hidróxido de lítio (LiOH) (r=0,1). 37
Figura 3 - Evolução temporal das intensidades de SAXS em função de q, para a catálise básica (LiOH), r=0,1, T=40°C. 39
Figura 4 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho das partículas, para a catálise básica (LiOH), r=0,1, T=40°C. 41
Figura 5 - Evolução temporal do volume total e do volume de cada família de partículas (partículas oligoméricas, primárias e secundárias), para LiOH, r=0,1, T=40°C. A curva pontilhada corresponde ao ajuste do modelo de J-M-A para a evolução do volume total. 42
Figura 6 - Evolução temporal do tamanho médio das partículas coloidais obtidas a 40°C na presença de LiOH, r=0,1. 42
Figura 7 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras dos pós obtidos após 30 minutos de reação a 40°C na presença de LiOH (r=0,1). 44
Figura 8 – Representação esquemática da geometria de difração com a amostra, a uma distância L do plano de observação O feixe transmitido e o feixe difratado são representados por vetor de onda k e k’ , respectivamente (a) e os raios dos anéis formados pela difração de elétrons (b). 45
Figura 9 - Evolução dos espectros de EXAFS na borda K do zinco coletadas *in situ* durante a reação a 40°C da solução precursora na presença de+ LiOH (r=0,1). 46
Figura 10 - Evolução da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS

referentes a borda K do zinco, coletadas *in situ* durante a reação a 40°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1). 47
Figura 11 - Evolução temporal das curvas de SAXS em função de q durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1). 49
Figura 12 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho das partículas, durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1). 50
Figura 13 - Evolução temporal das intensidades de SAXS durante a reação a 60°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1). 51
Figura 14 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho de partículas durante a reação a 60°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1). 51
Figura 15 - Evolução da turbidez em função do tempo para as amostras catalisadas com ácido succínico (a) r=0,01 e (b) r=0,05, mantidas em diferentes temperaturas. 52
Figura 16 - Evolução da turbidez com o tempo de reação em diferentes temperaturas para as amostras catalisadas com ácido succínico (r=0,1). 53
Figura 17 - Evolução temporal das curvas de SAXS durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,1. 55
Figura 18 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho de partículas, durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,1. 55
Figura 19 - Evolução dos espectros de EXAFS na borda K do zinco, coletados *in situ* durante a reação a 10°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,5. 56
Figura 20 - Evolução da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS coletados *in situ* durante a reação a 10°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,5. 57
Figura 21 – Evolução da turbidez em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para as amostras catalisadas com ácido acético glacial (r=0,5). 59
Figura 22 – Evolução da turbidez em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para as amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05). 61

Figura 23 - Evolução temporal das curvas de SAXS, durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05). 61
Figura 24 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho des partículas durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05). 62
Figura 25 - Evolução dos espectros de EXAFS na borda K do zinco, durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05). 63
Figura 26 - Evolução e da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS, durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05). 63

CAPÍTULO III

Figura 1 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras. 67
Figura 2 - Evolução dos espectros no infravermelho em função da temperatura para os catalisadores: (a) ácido acético glacial, (b) ácido succínico e (c) hidróxido de lítio. 70
Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV dos pós obtidos com auxílio de diferentes catalisadores : ácido acético (a), ácido succínico (b e c) e hidróxido de lítio (d) 72
Figura 4 - Curvas termodiferenciais e perda de massa para as amostras hidrolisadas a T=10°C e T=70°C com (a) LiOH (r=0,1), (b) ácido acético (r=0,5), (c) ácido succínico (r=0,1), (d) H_2O (r=0,05) e (e) H_2O (r=0,07). 74
Figura 5 – Evolução dos difratogramas de raios X das amostras hidrolisadas a T=10°C e T=70°C com LiOH (r=0,1), ácido acético (r=0,5), ácido succínico (r=0,1), H_2O (r=0,05), H_2O (r=0,07), ZnO, SHA e acetato de zinco dihidratado. 76
Figura 6 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) dos pós obtidos após a reação de hidrólise com LiOH (r=0,1) em diferentes temperaturas. 77
Figura 7 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e as respectivas TF (b) das amostras utilizadas como referência e da solução precursora original. 78

Figura 8 – Evolução dos difratogramas de raios X para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família I. 79
Figura 9 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e das suas respectivas TF (b) para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise empregando diferentes catalisadores e a diferentes temperaturas para a Família I. 81
Figura 10 – Comparação dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) para a amostra hidrolisada com LiOH a 10°C lavada exaustivamente com água e a referência ZnO. 81
Figura 11 - Evolução dos difratogramas de raios X para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família II. 82
Figura 12 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e das suas respectivas TF (b) para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e a diferentes temperaturas para a Família II. 83
Figura 13 - Comparação dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) para a amostra hidrolisada com LiOH a 40°C lavada com água e a referência hidróxiacetato de zinco. 84
Figura 14 - Evolução dos difratogramas de raios X para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família III. 85
Figura 15 - Evolução dos espectros de EXAFS (a) e das suas respectivas TF (b) para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e a diferentes temperaturas para a Família III. 86
Figura 16 – Comparação dos espectros de EXAFS experimentais das amostras referentes a cada família e os espectros calculados por combinação linear dos espectros de EXAFS de ZnO, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ e SHA. 89
Figura 17 – Correlação entre o número de coordenação média do átomo de Zn à 3,23Å no ZnO e o tamanho de nanocristalitos do cluster de ZnO. 90

CAPÍTULO IV

Figura 1 - Influência da temperatura do substrato [27]._____ 103
Figura 2 - Influência do tamanho das gotas sobre a evolução do precursor [27].___ 103
Figura 3 - Esquema do dispositivo experimental do processo pirosol [27]._____ 105
Figura 4 - Esquema da banda proibida [29]._____ 106
Figura 5 – Esquema de banda em um semicondutor intrínseco a 273K comparado a 0K. Os elétrons são transferidos para a banda de condução pela ativação térmica[29]. _____ 106
Figura 6 - Esquema das bandas de condução a 0 K: (a) semicondutor intrínseco, (b) semicondutor do tipo n (excesso de elétrons nos níveis doadores) e (c) semicondutor do tipo p (níveis receptores adicionais)[29]._____ 107
Figura 7 – Esquema dos níveis de energia eletrônicos associados aos defeitos puntiformes no cristal de ZnO[31]._____ 108
Figura 8 – (a) Absorção óptica A(ω) do semicondutor de banda proibida direta no zero absoluto de temperatura em função da energia $\hbar\omega$ dos fótons incidentes. (b) Esquema de um semicondutor da banda proibida direta: $d_{E_g} = \hbar.d_{\omega_g}$ [30]._____ 109
Figura 9 - (a) Absorção óptica A(ω) do semicondutor de banda proibida indireta no zero absoluto de temperatura em função da energia $\hbar\omega$ dos fótons incidentes. (b) Esquema de um semicondutor da banda proibida indireta[30]._____ 110
Figura 10 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras._____ 113
Figura 11 - Dispositivo experimental utilizado para a caracterização elétrica.____ 114
Figura 12 - Esquema do feixe incidente de raios X para realização de medidas de EXAFS polarizado nos filmes. (X, Y) é o plano do filme. (a) Para a incidência normal, o feixe incide na superfície do filme. (b) Para a incidência rasante, os raios X incidem no plano (X, Z) formando um ângulo de 10° entre $\vec{\varepsilon}$ e Z._____ 115
Figura 13 - Montagem experimental na linha do SAXS do LNLS._____ 117
Figura 14 – Evolução das curvas de corrente-tensão medidas nas temperaturas compreendidas no intervalo de 50-450°C para as amostras

nas diferentes temperaturas de deposição (a) ZnO – 450°C, (b) ZnO – 400°C, (c) ZnO/5In – 450°C e (d) ZnO/5In – 400°C._____ 119
Figura 15 – Variação da resistividade em função do inverso da temperatura para os filmes de ZnO puro e ZnO dopados com índio a 5%at, entre 300 e 450°C._____ 120
Figura 16 – Variação da resistividade em função do inverso da temperatura para os filmes de ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de $In(acac)_3$ depositados a 450°C._____ 121
Figura 17 - Evolução das curvas $(\alpha h\nu)^2$ em função de hν para os filmes de ZnO puros preparados em diferentes temperaturas de deposição._____ 123
Figura 18 - Evolução das curvas $(\alpha h\nu)^2$ em função de hν para os filmes de ZnO dopados com 5at% de índio, preparados em diferentes temperaturas de deposição. 124
Figura 19 - Evolução dos espectros de reflexão especular (%R) e transmitância (%T) no UV-vis-NIR para os filmes de ZnO puros (a), e ZnO/2In (b), ZnO/5In (c) e ZnO/10In (d) preparados em diferentes temperaturas de deposição._____ 125
Figura 20 - Evolução dos espectros de reflexão especular (%R) e transmitância (%T) no UV-vis-NIR para os filmes de $ZnO/2InCl_3$ (a), e $ZnO/5InCl_3$ (b), ZnO/LiOH e ZnO/HSucc (c) preparados em diferentes temperaturas de deposição._____ 126
Figura 21 – Espectros de RBS para os filmes finos de ZnO dopados com 5at% de índio nas temperaturas de deposição entre 300 e 450°C._____ 128
Figura 22 - Curvas de reflexão especular de raios X para os filmes finos de ZnO depositados em diferentes temperaturas: (a) puro, (b) dopado com índio a 2at%, (c) 5at% e (d) 10at%. As curvas experimentais e as ajustadas pelo modelo de Nèvot & Croce[46] são representadas pelos símbolos e pelas linhas contínuas, respectivamente._____ 130
Figura 23 - Imagem bidimensional do espalhamento de raios X em incidência rasante (GISAXS) para os filmes finos de ZnO dopados com 5at% de índio depositados entre 300 e 450°C._____ 131
Figura 24 - Evolução das curvas de GISAXS para os filmes de ZnO dopados com

5 at% de índio preparados nas várias temperaturas de deposição, para a região de extração na vertical-2 (V2). 132
Figura 25 - Evolução das curvas de GISAXS para os filmes de ZnO dopados com 5 at% de índio preparados nas várias temperaturas de deposição, para a região de extração na horizontal-1 (H1). 133
Figura 26 - Tratamento dos dados utilizando a equação de Porod, passo a passo, para o filme depositado a 300°C. 133
Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes finos para diferentes temperaturas de deposição (a) ZnO puro – 450°C, (b) ZnO puro – 400°C, (c) Zn/5In – 450°C e (d) Zn/10In – 450°C. 136
Figura 28 – Evolução dos difratogramas de raios X dos filmes finos dopados com 5at% de índio com a temperatura de deposição. 137
Figura 29 – Evolução dos difratogramas de raios X dos filmes depositados a 450°C, com o teor de dopante. 137
Figura 30 – Evolução dos espectros de EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal (linhas cheias) e incidência rasante (pontos) para os filmes depositados a 450°C contendo diferentes porcentagens de dopantes. 140
Figura 31 - Evolução das TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal (linhas cheias) e incidência rasante (pontos) para os filmes depositados a 450°C contendo diferentes porcentagens de dopantes. 141
Figura 32 - Evolução das amplitudes de TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal (linhas cheias) e incidência rasante (pontos) para os filmes de ZnO puros e ZnO/5In nas temperaturas de deposição de 400 e 450°C. 142
Figura 33 – Simulação por FEFF6 da TF do espectro EXAFS não polarizado para o cluster de ZnO, comparado com o espectro experimental da referência isotrópica ZnO, e simulação das TF dos espectros polarizados, considerando a direção do campo elétrico do feixe incidente paralelo à direção [1 0 0] (linha contínua, equivalente à incidência normal) e paralelo à direção [0 1 1] (linha pontilhada, equivalente à incidência rasante). 143
Figura 34 – Evolução das de TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K

do índio para o filme ZnO/5In e a referência In_2O_3._____ 144

APÊNDICE I

Figura 1 - Esquema da formação de imagem de campo claro e escuro no microscópio eletrônico de transmissão[4]._____ 153
Figura 2 – Modelo teórico de partículas elipsoidais dispersas em uma matriz hospedeira[6] ._____ 155
Figura 3 – Freqüências e formatos das bandas de absorção no IV das partículas de ZnO com diferentes morfologias[7]._____ 157
Figura 4 - Esquema de um experimento de RBS (a) um feixe colimado de íons He é incidido sobre a amostra planar e (b) representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1, velocidade v e energia E_o e um alvo de massa M_2[8,9]._____ 158
Figura 5 - Esquema de um experimento de RBS quando é submetida a um feixe incidente de He[8, 9]._____ 159
Figura 6 - Percurso dos raios X incidentes de baixo ângulo em um material, reflexão e refração dos raios para incidência rasante[15]._____ 165
Figura 7 - GISAXS para o ângulo crítico igual ao ângulo de incidência ($\theta = \theta_c$). A resposta de GISAXS é dada pelo feixe refratado, que age como um feixe primário nos agregados depositados. Um beam stop é colocado ao longo do eixo z'z[16]._____ 166
Figura 8 - GISAXS para um ângulo incidente α maior do que o ângulo crítico θ_c ($\theta > \theta_c$) Um beam stop é colocado ao longo do eixo z'z[16]._____ 168
Figura 9- Princípios das medidas de reflectometria e GISAXS[16]._____ 168
Figura 10 - Esquema de uma experiência de absorção de raios X em transmissão. 170
Figura 11 - Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X, exemplo de um espectro da borda K do zinco[20]._____ 171
Figura 12 - Etapas de extração e de análise dos dados de EXAFS[20] (d) Função de distribuição radial (transformada de Fourier) e (e) Inverso da transformada de

Fourier do pico Zn-O). 174
Figura 13 – Representação esquemática do fenômeno de reflexão especular de raios X em filmes finos[24]. 177
Figura 14 - Representação esquemática da curva de reflexão especular de raios X, indicando como calcular a espessura, densidade e rugosidade[25]. 178
Figura 15 - Representação esquemática da promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, através da absorção de fótons[27]. 179

APÊNDICE II

Figura 1 - Esquema do espalhamento de uma onda que parte de um átomo central para um átomo vizinho. A onda espalhada retorna ao átomo central e interfere com a onda original. 184
Figura 2 – Visualização das notações utilizadas nos cálculos. 185

ÍNDICE DE TABELAS

CAPÍTULO I

Tabela I - Valores de distância interatômicas na estrutura do Acetato de Zn(II) anidro. 11

Tabela II - Distâncias interatômicas e ângulos na estrutura do ZnO[28]. 13

Tabela III - Distâncias interatômicas e ângulos de ligação nos octaédros e tetraedros formadores da estrutura do $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [32]. 14

Tabela IV - Tabela dos modos normais de vibração dos espectros de infravermelho encontrados[39]. 24

Tabela V – Porcentagens de perda de massa nas amostras. 29

CAPÍTULO II

Tabela I – Parâmetros ajustados no modelo de J-M-A para as amostras catalisadas com LiOH (r=0,1) em diferentes temperaturas: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico. 38

Tabela II – Evolução dos parâmetros estruturais, referentes a primeira esfera de coordenação (Zn-O), durante a reação a 40°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1). 48

Tabela III – Parâmetros fitados no modelo de J-M-A para as amostras catalisadas com ácido succínico, r=0,1, nas temperaturas entre 10 e 50°C: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico 54

Tabela IV – Evolução dos parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação (Zn-O) durante a reação a 10°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,5. 58

Tabela V – Parâmetros ajustados no modelo de J-M-A para as amostras catalisadas com ácido acético glacial, r=0,5, nas temperaturas entre 10 e 40°C: τ_o

e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico. _____ 59
Tabela VI – Parâmetros fitados no modelo de J-M-A para as amostras preparadas com adição de água destilada, r=0,05, nas temperaturas entre 20 e 70°C.: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico _____ 60
Tabela VII – Evolução dos parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação (Zn-O) durante a reação a 60°C da solução precursora na presença de H_2O, r=0,05._____ 65

CAPÍTULO III

Tabela I – Valores da integração das áreas sob as bandas de absorção e da wurtzita (420 a 550 cm^{-1}; ΣA) e do acetato de zinco (622cm^{-1}; S) e da razão entre estas áreas._____ 70
Tabela II – Porcentagens de perda de massa nas amostras._____ 73
Tabela III - Classificação dos sólidos em famílias de compostos, I, II e III. Os sólidos que não foram preparados são indicados por -._____ 78
Tabela IV – Parâmetros estruturais referentes a primeira esfera de coordenação para os pós da Família I._____ 80
Tabela V – Parâmetros estruturais referentes a primeira esfera de coordenação para os pós da Família II._____ 84
Tabela VI - Parâmetros estruturais referentes a primeira esfera de coordenação para os pós da Família III._____ 87
Tabela VII – Distâncias da primeira e segunda esfera de coordenação e a simetria local encontrada em alguns compostos de zinco._____ 87
Tabela VIII – Composição das diferentes fases obtidas a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS (* - amostra lavada)._____ 88

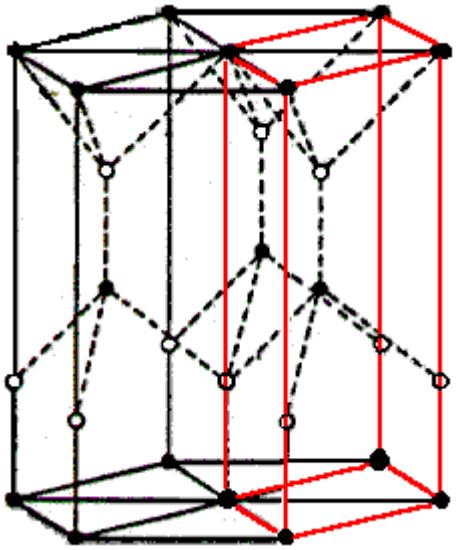
CAPÍTULO IV

Tabela I - Classificação dos métodos de deposição dos filmes finos[25]:_____ 100
Tabela II - Valores de E_g para os diferentes filmes em função da temperatura de deposição._____ 124
Tabela III – Valores de densidade, espessura, quantidade de índio obtidos por reflexão especular de raios X, RBS e pesagem._____ 129
Tabela IV - Resultado da aplicação do modelo de Porod aos dados experimentais extraídos das imagens de GISAXS._____ 134
Tabela V - Resistividade e tamanho médio dos cristalitos em função da concentração de índio na solução de partida para os filmes depositados a 450°C._____ 138
Tabela VI - Resistividade e tamanho médio dos cristalitos para filmes de ZnO puro e dopados com 5% de índio (solução de partida) depositados entre 300 e 450°C. _____ 138

APRESENTAÇÃO

APRESENTAÇÃO

O óxido de zinco é um semicondutor de banda larga, que cristaliza-se com estrutura tipo wurtzita. Os cristais deste óxido apresentam-se sob numerosas formas, como agulhas longas ou curtas de seção hexagonal, ou sob forma de agregados. No cristal, os átomos de zinco e de oxigênio formam um empacotamento hexagonal compacto e a estrutura pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$[1]. Os átomos de zinco e de oxigênio não ocupam mais do que 40% do volume da cela unitária e somente a metade dos sítios tetraédricos é ocupada pelos cátions (Figura 1), deixando espaços livres de 0,95Å de raio. Assim, a estrutura é pouco compacta, sendo que todas as posições octaédricas e metade dos sítios tetraédricos não são ocupados. Desse modo, é fácil a incorporação de impurezas ou dopantes no retículo cristalino do ZnO[2]. Os átomos de zinco em excesso estequiométrico alojam-se nestas lacunas, o que confere ao óxido de zinco propriedades particulares, tais como semicondutividade, fotocondutividade, luminescência, etc. Cada átomo de zinco é rodeado por 4 átomos de oxigênio situados nos vértices de um tetraedro. O átomo de zinco não ocupa exatamente o centro do tetraedro, encontrando-se deslocado de 0,11Å em uma direção paralela ao eixo c [1].



Oxigênio - ● Zinco - ○

Figura.1 - Representação da estrutura do óxido de zinco[3].

A energia reticular determinada a partir do ciclo de Born-Haber é de 4036KJ.mol^{-1} e o potencial interior de 13,9 V. Devido aos desvios da estequiometria, a densidade do cristal depende do modo de preparação do óxido variando de 5,05 a 5,84 g.cm^{-3}, o valor teórico médio, calculado a partir das dimensões da retículo é de 5,67 g.cm^{-3}. A dureza na escala de Moh localiza-se entre 4 e 5 e a compressibilidade é de 0,77x10^{-6} Mbar.cm^{2}. A energia da superfície varia muito, dependendo do modo de preparação do cristal. O tamanho médio dos microcristais preparados industrialmente estão entre 0,3 e 0,2 μm, e a dimensão da menor partícula é da ordem de 0,1 μm. O coeficiente de dilatação térmica linear é de 3,16x10^{-6} °C^{-1} e o cúbico de 16x10^{-6} °C^{-1}. A condutividade térmica do óxido é de 1,66x10^{-3} cal.cm^{-2}.grau^{-1}.s^{-1} e seu ponto de fusão de 1260°C [1] .

As ***propriedades semicondutoras*** do óxido de zinco são conhecidas há muito tempo. Em 1930, Wagner e col.[1] constataram que a condutividade do óxido depende do tratamento térmico e sugeriram que as propriedades de transporte deste óxido é governada pelas imperfeições da rede cristalina. A condutividade aumenta pouco quando o óxido é aquecido a 900°C em presença de ar, mas cresce muito se for aquecido por alguns minutos sob atmosfera redutora. Isto é, a condutividade aumenta com a temperatura e decresce com o aumento da pressão de oxigênio. Eles concluíram que os átomos de zinco em excesso estequiométrico estão em posição intersticial, e são provenientes da redução ou da dissociação parcial das moléculas de óxido da superfície.

Gupta[3] propõe 4 tipos principais de imperfeições na rede, responsáveis pelas propriedades semicondutoras:

(i) átomos de zinco em posição intersticial;

(ii) deformação da rede devido a tensões superficiais;

(iii) substituição de um átomo de zinco ou de oxigênio por um átomo menor;

(iv) substituição de um átomo de zinco ou de oxigênio por um átomo maior.

O óxido de zinco puro comercial não é ***luminescente***, pois o modo de preparação não favorece a formação dos átomos de zinco em posições intersticiais, mas sob a ação de raios catódicos eles emitem radiação ultravioleta de comprimento de onda de 390nm. Se a amostra do óxido é aquecida sob atmosfera reduzida, a emissão luminosa excitada pelos raios catódicos aparece na região do verde. Este fenômeno é geralmente atribuído aos íons zinco intersticiais, mas também pode resultar de vacâncias

de íons da rede ou à presença de traços de átomos metálicos em posição substitucional, que subsistem mesmo após a purificação[1] .

A ***fotocondutividade*** depende igualmente das condições de tratamento térmico do ZnO, da intensidade e do comprimento de onda da radiação incidente. A condutividade máxima do óxido sem tratamento térmico ocorre sob radiação ultravioleta em comprimento de onda de 390nm. Após o tratamento térmico este valor desloca-se para 420nm[1].

A ***atividade química*** do óxido de zinco depende do modo de preparação. O óxido obtido por decomposição de nitrato é geralmente pouco ativo, enquanto os óxidos preparados por decomposição térmica do carbonato são tanto mais ativos quanto menor a temperatura de decomposição. A atividade química não é função de modificações na rede cristalina, nem de diferenças nas dimensões das partículas, mas é relacionada ao grau de perfeição da rede[1].

Considerando as propriedades semicondutoras do óxido de zinco, há 3 domínios de temperatura correspondentes a propriedades químicas diferentes:

→acima de 1000°C, os defeitos de rede que constituem os centros de reatividade, podem difundir-se livremente da superfície do cristal em direção ao interior.

→entre 600 e 1000°C, os defeitos de rede são localizados na superfície. As reações superficiais são reversíveis.

→abaixo de 600°C, a atividade química superficial do óxido é nula.

A ***atividade catalítica*** do óxido de zinco depende da natureza dos produtos utilizados na sua preparação. No caso do óxido ativo obtido da decomposição térmica de hidróxido ou de carbonato de zinco, quanto menor a temperatura de decomposição, melhores são as propriedades catalíticas. Entretanto, o produto preparado por decomposição de nitrato é pouco ativo[1].

A atividade catalítica é determinada pelo número de imperfeições da rede cristalina. As amostras mais ativas são as que apresentam um estado cristalino intermediário, ou seja, a rede do sal de partida foi destruída mas a estrutura da rede do óxido ainda não foi atingida. A análise dos difratogramas de raios X (DRX) das amostras de óxidos ativos e inativos, preparados por decomposição de carbonato e de nitrato de zinco, respectivamente, mostra que os óxidos ativos tem as seguintes características[1]:

→óxidos ativos:

- apresentam a rede orientada em relação à rede do carbonato;
- têm uma estrutura lacunar;
- possuem uma rede deformada;
- são constituídos de grãos bem finos;
- são recobertos por uma película de hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), quando os cristais são submetidos a atmosfera úmida.

Por outro lado os óxidos inativos tem as seguintes características[1]:

- não apresentam nenhuma orientação de rede, pois o nitrato funde antes de se dissociar
- têm uma rede compacta;
- são misturados com nitrato básico de zinco, quando a temperatura de dissociação é baixa;
- apresentam uma coloração amarela devido a adsorção de uma camada superficial de dióxido de nitrogênio.

A seguir apresentamos as principais aplicações deste óxido:

O óxido de zinco é utilizado na indústria convencional devido, em grande parte, a cor branca inalterável, as partículas finas que facilitam a dispersão e a sua atividade química. Os objetos em borracha natural ou sintéticos contém geralmente de 3 a 30% de óxido de zinco; uma quantidade pequena é adicionada (3 a 5%) para ativar a reação de vulcanização e quantidades superiores a 20%, para melhorar a condutividade térmica, a resistência mecânica e para retardar o envelhecimento da borracha. Nas tintas de uso externo pós de ZnO são empregados como protetores, pois inibem a corrosão pela poluição. Além disto, o óxido acelera a secagem e melhora a durabilidade e a longevidade da pintura. Muitas vezes este óxido é incorporado em vidros para diminuir o coeficiente de expansão e aumentar a resistência à fratura[1].

Atualmente o óxido de zinco vem sendo empregado na fabricação de varistores, filmes finos condutores elétricos, filtros ópticos, sensores de gás e catalisadores, entre outras. Em função destas aplicações foram surgindo vários métodos de preparação do óxido de zinco.

Recentemente, observa-se na literatura um interesse crescente na preparação de nanopartículas de ZnO pelo processo sol-gel, devido à potencial aplicação deste material em dispositivos semicondutores como displays no estado

sólido[3], células fotovoltáicas[4,5] e guias de onda planares[6]. As partículas nanocristalinas de wurtzita são fluorescentes[6] e apresentam um fenômeno de confinamento quântico por éxcitons. A agregação destas partículas leva à formação de novos níveis de éxcitons, causando um deslocamento da borda de absorção óptica de 250 para 500nm[7]. Desse modo, é de grande importância a compreensão dos processos de agregação e de interação entre as partículas durante o processo sol-gel.

Além disto, o uso crescente de filmes de óxidos condutores e transparentes em diferentes aplicações optoeletrônicas despertou o interesse de muitos pesquisadores em obter filmes mais baratos, estáveis e de baixa toxicidade[8] . Estes filmes são utilizados em várias aplicações como células solares[9] e mostradores de cristal líquido, janelas aquecidas e sistemas de conversão fototérmico de multicamadas[2, 10]. O material mais utilizado para estas aplicações é o ITO (óxido de índio dopado com estanho)[11], mas recentemente, os filmes de óxido de zinco (ZnO) emergiram como um material promissor, devido a suas propriedades ópticas, elétricas e piezoeléctricas, aliadas à estabilidade química e mecânica. A condutividade eletrônica pode ser controlada através de tratamento térmico ou por dopagem adequada. Além das aplicações tradicionais, o ZnO também pode ser usado como sensor de gases.

O objetivo final deste trabalho foi preparar filmes condutores e transparentes a base de óxido de zinco pelo método sol-gel, proposto por Spanhel e Anderson [7]. Esta rota de síntese foi escolhida por ser a mais utilizada no preparo de nanopartículas e de filmes finos, apesar de não se conhecer a estrutura do precursor de zinco formado, assim sendo, foi efetuado um estudo estrutural do precursor e dos produtos de hidrólise. Portanto, este trabalho teve os seguintes objetivos específicos:

(i) identificação e estudo estrutural do precursor ;

ii) determinar a influência das variáveis físico-químicas na preparação e estabilidade do sol;

iii) identificar os pós obtidos após a secagem do precursor líquido.

iv) escolher e adaptar a técnica de deposição mais adequada para garantir as propriedades elétricas e ópticas dos filmes;

v) correlacionar os resultados estruturais às propriedades elétricas e ópticas dos filmes.

Todos os capítulos da tese são constituídos por uma breve revisão bibliográfica referente ao tópico abordado seguido da descrição do procedimento

experimental e fundamentos das técnicas avançadas de caracterização utilizadas em cada etapa. Em seguida os resultados são apresentados e discutidos.

No primeiro capítulo descreve-se a preparação e caracterização do precursor a base de zinco. O precursor foi preparado pelo processo sol-gel e sua estabilidade térmica avaliada por medidas turbidimétricas. O pó obtido após a secagem do precursor foi analisado por espectroscopia no infravermelho, difração de raios X, EXAFS e análise termogravimétrica e termodiferencial.

O segundo capítulo focaliza o estudo da influência da natureza do catalisador e da temperatura de tratamento isotérmico durante as reações de hidrólise e condensação do precursor. Este estudo foi acompanhado por medidas *in situ* de turbidimetria, SAXS, EXAFS e TEM, visando determinar os parâmetros que controlam a formação e o crescimento das partículas e agregados.

No capítulo III são apresentados os estudos estruturais envolvendo os pós obtidos após a reação de hidrólise e condensação realizada sob as diferentes condições descritas no capítulo anterior.

Finalmente, no quarto capítulo descreve-se o procedimento de preparação dos filmes finos pelo processo pirosol. As características elétricas e ópticas dos filmes de ZnO puros e dopados com índio são correlacionadas às suas características estruturais e microestruturais.

REFERÊNCIAS

[1] P. Pascal, *Nouveau Traité de Chimie Minérale*, Massom & Cia Editeurs, Tome V, Paris (1962) 182.

[2] K.L. Chopra, S. Major, D.K. Pandya, Thin solid films **102** (1983) 1.

[3] T.K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc., **73** (7) (1990) 1817.

[3] Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka, Y. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc. **79** (4) (1996) 825.

[4] P. Holyer; H. Weller, J. Phys. Chem., **99** (1995) 14096.

[5] L. Bahadur, J.P. Pandey, J. Appl. Electrochem., **22** (1992) 883.

[6] W.S. Hu; Z.L. Guo; C. Lin; S.N. Zhy; D. Feny, Mat. Lett., **25** (1995) 3.

[7] L. Spanhel, M.A. Anderson, J. Am. Chem. Soc. **133** (1991) 2826.

[8] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, Thin Solid Films **337** (1999) 176.

[9] J.A. Ronovich, D. Golmoya, R.H. Bube, J. Appl. Phys. **51** (1980) 4260.

[10] S. Major, K.L. Chopra, Solar Energy Materials **17** (1988) 319.

[11] R.N. Joshi, V.P. Singh, J.C.McClure, Thin Solid Films **257** (1995) 32

CAPÍTULO I

Estudo do precursor

I - ESTUDO DO PRECURSOR

O objetivo principal desta etapa do trabalho foi estabelecer a rota de síntese do sol precursor e identificá-lo. Este capítulo apresenta uma breve revisão dos métodos de síntese do óxido de zinco, estruturas de alguns compostos a base de zinco e seguida da descrição do procedimento experimental.

I.1 – MÉTODOS DE PREPARAÇÃO DO ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco natural, conhecido como zincita, não é encontrado em grande quantidade na superfície da Terra. Além disto, este mineral contém impurezas, como o óxido de manganês, que são responsáveis pela variação da cor de preto para vermelho, enquanto o óxido puro, preparado artificialmente, é branco[1].

O mineral de óxido de zinco era conhecido na Europa bem antes do metal de zinco, entretanto apenas na segunda metade do século XVIII Cramer, na Alemanha, propôs um método de fabricação do pó de ZnO. Este químico descobriu que o óxido poderia ser obtido queimando o zinco metálico. Em 1781, na França, Courtot preparou este óxido industrialmente, propondo a substituição do carbonato de chumbo, extremamente tóxico, pelo óxido de zinco inofensivo, na fabricação de tintas. Este processo foi aprimorado em 1840 pelo pintor Le Claire[1].

Atualmente dois processos de preparação são utilizados industrialmente, o processo indireto, ou francês, e o processo direto, ou americano.

No processo indireto o zinco metálico é aquecido até próximo do ponto de ebulição, onde os vapores são oxidados por combustão no ar. O óxido formado, chamado de flor de zinco, é aspirado por um ventilador e enviado para câmaras, onde uma série de peneiras permite classificar as partículas conforme o seu tamanho. A vantagem deste método é a obtenção de um produto muito puro, cuja qualidade só depende da pureza do metal[1].

No processo direto de fabricação, desenvolvido em 1852 pela New Jersey Zinc Company, o mineral de zinco (sob a forma de sulfato ou carbonato) é misturado com carvão e colocado em um forno onde circula uma corrente de ar. O calor da

combustão do carvão é suficiente para reduzir o mineral e volatilizar o zinco. Estes vapores são oxidados por anidrido carbônico ou pelo excesso de oxigênio. Os vapores de óxido são aspirados e conduzidos a câmaras idênticas àquelas descritas anteriormente. Este processo é mais econômico pois o produto é obtido de uma única vez a partir do mineral. A desvantagem é que o óxido obtido é menos puro, devido a inclusões de carvão e de minerais ou de sulfatos metálicos[1].

Em escala de laboratório este óxido pode ser preparado a partir de:

➲ Hidróxido: O hidróxido de zinco é precipitado a partir de uma solução de sal de zinco pela adição de uma base. Este precipitado é seco e desidratado por aquecimento, mas conserva moléculas de água adsorvida até 600°C. O óxido só é formado após tratamento térmico a 920°C.

➲ Nitrato: Pela decomposição do nitrato de zinco[2].

➲ Carbonato: Pela decomposição do carbonato a partir de um amálgama de zinco[3].

➲ Oxalato: Pela decomposição do oxalato de zinco ($ZnC_2O_4.2H_2O$)[4, 5, 6].

Recentemente foram propostos métodos alternativos para a preparação de pós de óxido de zinco.

O método proposto por Nobrega et al.[7] aborda a preparação de partículas coloidais para a fabricação de varistores a partir da precipitação de solução aquosa de sais de zinco ($ZnCl_2$ ou $Zn(NO_3)_2$), com NH_4OH. O óxi-hidróxido precipitado é centrifugado, lavado e redispersado em etanol absoluto sob forte agitação magnética. Em seguida esta suspensão é evaporada sob forte agitação, a 100-110°C, para a formação de um “gel ”, cuja calcinação leva à formação do pó.

O método proposto por Hingorani et al[8] envolve a síntese de nanopartículas de óxido de zinco a partir de uma microemulsão, que é preparada adicionando-se brometo de cetil trimetil amônio como surfactante, 1-butanol como co-surfactante, n-octano como fase oleosa e solução de nitrato de zinco como fase aquosa. Esta solução é precipitada com carbonato de amônio (em fase aquosa), formando-se então um precipitado de carbonato de zinco. A monocamada de surfactantes inibe o crescimento e a coagulação das partículas de carbonato. O precipitado de carbonato de zinco é centrifugado e lavado com uma mistura 1:1 de metanol e clorofórmio, para remover o óleo ou o surfactante das partículas. Este precipitado é transformado em óxido por tratamento térmico.

Takehana et al[9] utilizaram o acetato de zinco como material de partida e o óxido de praseodímio e cloreto de cobalto como aditivos. Estes aditivos foram dissolvidos em etanol, evaporados, secos, e então foram redissolvidos em um solução de ácido clorídrico. Esta solução foi adicionada a uma solução etanólica de acetato de zinco sob agitação magnética por duas horas a 70°C. Após este período, foi adicionado uma solução aquosa de ácido oxálico (agente precipitante). O precipitado foi filtrado e seco a 160°C por 12 horas, obtendo-se assim pós de $ZnO.PrO_2$ e ZnO.CoO.

Recentemente muitos pesquisadores utilizam o método proposto por Spanhel e Anderson[10-15] para a preparação de filmes finos de óxido de zinco pelo processo sol-gel. Estes filmes são nanocristalinos e transparentes, com propriedades luminescentes e fotoeletroquímicas. O procedimento consiste em 3 etapas:

(i) preparação do precursor;

(ii) hidrólise do precursor para formar uma suspensão coloidal;

(iii) concentração do colóide para formar o sol final.

Neste método prepara-se um precursor pela reação de acetato de zinco com etanol absoluto sob refluxo durante 3 horas a 80°C. Adiciona-se à esta solução precursora hidróxido de lítio em pó ($LiOH.2H_2O$), homogeneizando-se em um banho de ultrasom a 0°C por 10 minutos. Esta suspensão coloidal é concentrada por evaporação de 0,1 para 0,5 $mol.L^{-1}$ (com relação à concentração de zinco) ou dependendo do autor de 0,1 para 10 a 15 $mol.L^{-1}$, em um rota-vapor a 30°C. Neste último caso, após duas horas obtém-se um gel.

Neste trabalho o método proposto por estes autores[10] foi usado para preparar uma solução precursora, cuja identificação é o objeto de estudo deste capítulo da tese.

I.2 – ESTRUTURAS DE ALGUNS COMPOSTOS A BASE DE ZINCO

O acetato de zinco(II) anidro apresenta estrutura monoclínica formada por camadas poliméricas tridimensionais, onde os átomos de Zn possuem geometria de coordenação tetraédrica[16]. A Figura 1 apresenta uma projeção para uma parte de uma camada polimérica formadora da estrutura do acetado de zinco(II) anidro ao longo do

eixo *a* e a Tabela I apresenta os valores de distâncias interatômicas na estrutura deste acetato.

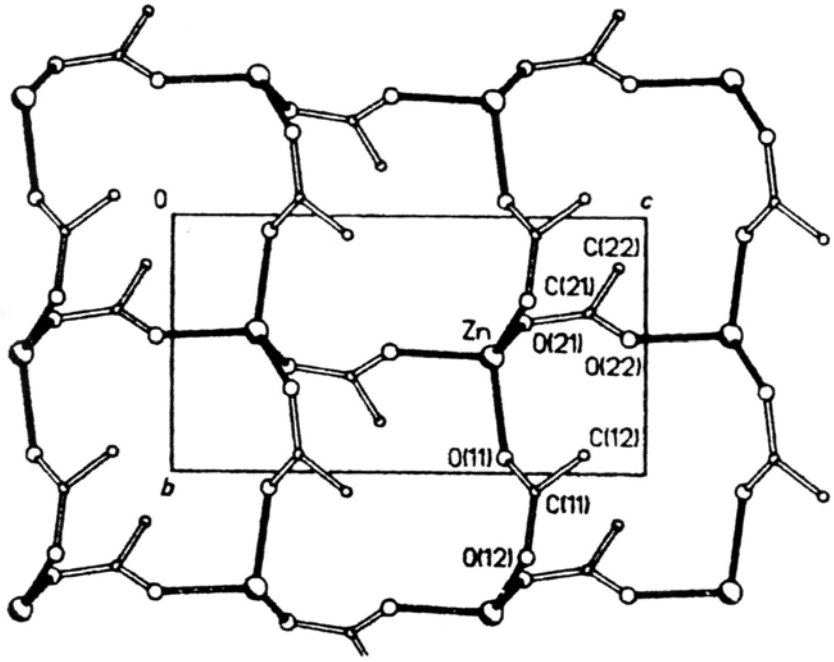


Figura 1 - Projeção de uma parte de uma camada polimérica formadora da estrutura do acetado de zinco(II) anidro ao longo do eixo a[16].

Tabela I - Valores de distância interatômicas na estrutura do Acetato de Zn(II) anidro

Par atômico	Distância interatômica (Å)
Zn-O(11)	1,952
Zn-O(12)	1,949
Zn-O(21)	1,960
Zn-O(22)	1,965

A estrutura do **acetato de zinco (II) dihidratado**, $[Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$, foi estudada por vários grupos de pesquisa[17, 18], e finalmente, refinada por Ishioka e col.[19] a partir de dados de intensidade de difração de raios X por monocristais até atingir o índice de discordância de 6%. A Figura 2 mostra a estrutura proposta para o $[Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$.

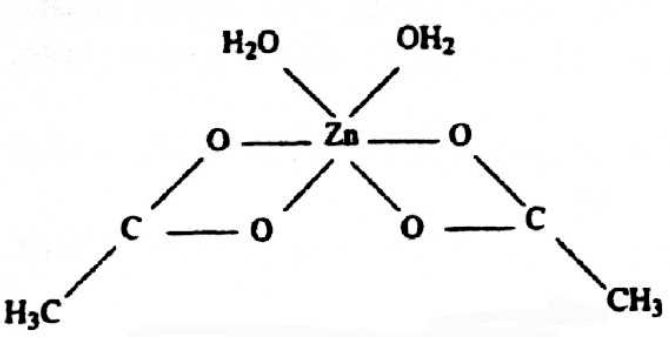


Figura 2 - Estrutura proposta para o $[Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$[18].

Neste composto, a geometria de coordenação ao redor do Zn(II) é octaédrica: o átomo de Zn é coordenado por 2 átomos de O provenientes de moléculas de água e por 4 átomos de O provenientes de ligantes acetato. A distância de ligação Zn-OH_2 neste complexo é de 1,987Å e a distância Zn-O (carboxilato) é de 2,179 e de 2,189Å. Estruturas hexacoordenadas similares foram observadas para outros complexos de Zn(II)[20-24]. No caso desses outros complexos diaquabis(carboxilato) de Zn(II), as distâncias de ligação Zn-OH_2 são compatíveis com as encontradas para o $[Zn(CH_3COO)_2(H_2O)_2]$., entretanto nota-se uma pequena divergência nos valores de distância de ligação Zn-O. Estudos complementares realizados por EXAFS[25], mostraram que a distância média de ligação Zn-O(carboxilato) nos complexos de Zn(II) aumenta com o número de coordenação do Zn: a distância média de ligação Zn-O para o Zn(II) tetracoordenado é de 1,957Å, para o pentacoordenado é de 2,016Å e para o hexacoordenado, de 2,188Å.

O **óxido de zinco** foi um dos primeiros cristais analisados por difração de raios X[26] e sua estrutura cristalina descrita como sendo formada pela interpenetração de duas redes hexagonais. A partir deste primeiro estudo, novas investigações foram realizadas[27, 28] e a estrutura e as propriedades físicas do cristal polar de ZnO foram determinadas experimentalmente levando em conta a relação entre o campo elétrico aplicado e o correspondente deslocamento atômico. Pode-se concluir que cada átomo de Zn é tetraédricamente coordenado por 4 átomos de oxigênio, com duas distâncias independentes por tetraedro, formando uma estrutura hexagonal compacta. Os valores para as distâncias interatômicas Zn-O, Zn-Zn e o ângulo O-Zn-O encontram-se listadas na Tabela II.

Tabela II - Distâncias interatômicas e ângulos na estrutura do ZnO[28].

Par atômico	Distância interatômica (Å)
Zn-O	1,992
Zn-O	1,973
Zn-Zn	3,209
Zn-Zn	3,250
	Ângulo (°)
O-Zn-O	108,1
O-Zn-O	110,8

Hidróxidos metálicos lamelares, como o **hidroxicarbonato de Zn,** $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, que denotaremos SHA (sal duplo hidroxiacetato de zinco), apresentam grande interesse científico devido a sua aplicação como trocadores iônicos[29], catalisadores[30] e como materiais magnéticos[31]. A estrutura do hidroxiacetato de Zn, pode ser vista como uma variação hipotética da estrutura do tipo C_6 do $Zn(OH)_2$[32]. No $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, assim como em outros compostos a base de zinco, o Zn possui coordenação mista, ou seja, coordenação octaédrica e tetraédrica na mesma estrutura[33-35]. Desta forma, a estrutura deste hidroxiacetato pode ser descrita em função dessas coordenações tetraédricas e octaédricas ao redor do Zn. A razão entre átomos de Zn coordenados octaédricamente e átomos de Zn coordenados tetraédricamente no $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ é de 3:2. Nesta estrutura, cadeias compostas por um octaedro $Zn(1)(OH)_4O_2$ e dois octaedros $Zn(2)(OH)_4O_2$ são interconectadas por vértices, formando camadas com interstícios octaédricos paralelos à direção [100]. Dois tetraedros $Zn_3(OH)_3O$ encontram-se acima e abaixo desta camada octaédrica, ligados por grupos carbonato. A Figura 3 representa uma monocamada de hidroxicarbonato de zinco da estrutura do $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, vista ao longo da direção [100]. As distâncias e os ângulos de ligação para essa estrutura encontram-se listadas na Tabela III. As ligações Zn-O tetraédricas no $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ são predominantemente covalentes e a distância média de ligação (1,95Å) é menor que a distância média de ligação Zn-O octaédrica (2,10Å).

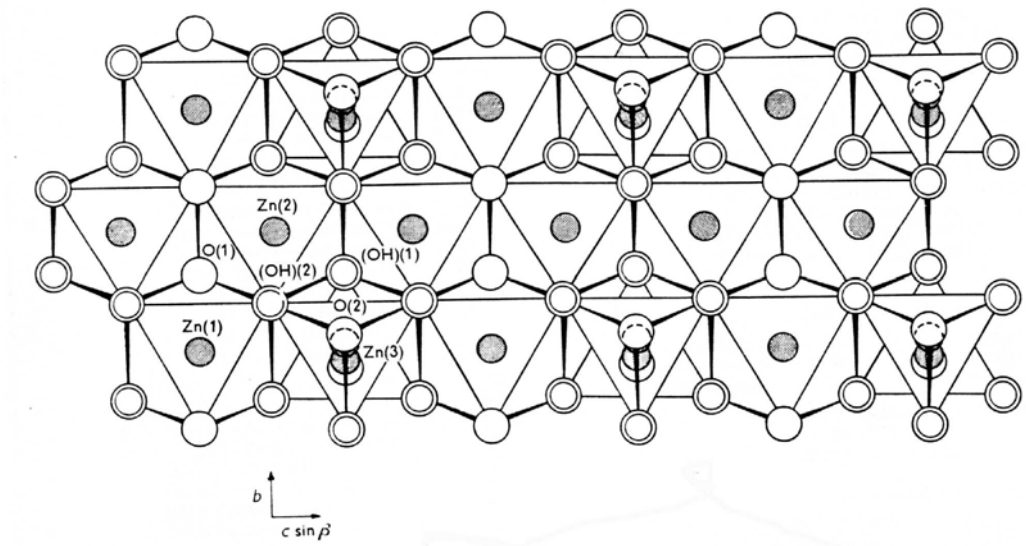


Figura 3 - Representação de uma monocamada de hidroxicarbonato de zinco da estrutura do $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$, vista ao longo da direção [100][32].

Tabela III - Distâncias interatômicas e ângulos de ligação nos octaédros e tetraedros formadores da estrutura do $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ [32].

	Par de átomos	Distância interatômica (Å)	Ângulo de ligação (°)
octaédro Zn(1)	Zn-OH (ou Zn-O)	2,10	(OH)(2)-Zn(1)-(OH)(2) (ou O(1)) varia de 81,7 a 98,3
octaédro Zn(2)	Zn-O (ou Zn-OH)	Varia ente 2,04 a 2,16	(OH)-Zn(2)-(OH) (ou O) varia de 79,6 a 95,7
tetraedro Zn(3)-OH	Zn-OH	1,98	
tetraedro Zn(3)O(2)	Zn-O	1,85	

I.3 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

I.3.1 – Preparação do precursor

O precursor foi preparado utilizando-se o método proposto por Spanhel e Anderson[10], a partir de uma solução etanólica (0,1mol.L^{-1}) de acetato de zinco ($Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$) (Synth), mantida sob refluxo a 80°C durante 3 horas. O sistema de refluxo foi acoplado a uma saída contendo cloreto de cálcio previamente seco e calcinado, de modo a evitar o contato da solução com a umidade exterior. Em seguida esta solução foi resfriada à temperatura ambiente e estocada a -10°C (Figura 4).

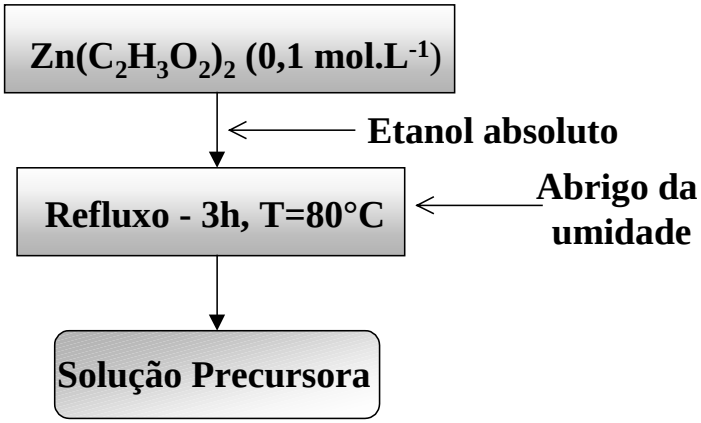


Figura 4 - Fluxograma da etapa de preparação do precursor.

I.3.2 – Preparação do hidroxiacetato de zinco

O sal duplo hidroxiacetato de zinco ($Zn_5(OH)_8(OCOCH_3)_2.2H_2O$) foi preparado à partir de uma solução aquosa de acetato de zinco dihidratado ($Zn(C_2H_3O_2)_2$ (0,1 mol.L^{-1})[36] .Foi adicionado gota a gota a esta solução (temperatura de 25°C), uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) (0,1 mol.L^{-1}) até atingir a proporção de OH:Zn=1,0 (Figura 5). O precipitado formado foi filtrado e seco sob vácuo a temperatura ambiente.

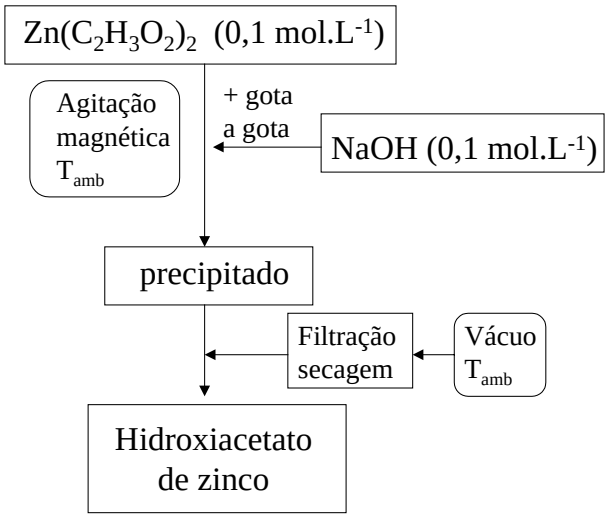


Figura 5 - Fluxograma da etapa de preparação do sal duplo hidroxiacetato de zinco ($Zn_5(OH)_8(OCOCH_3)_2.2H_2O$).

I.3.3 – Caracterização

O precursor obtido foi seco através da extração do solvente utilizando um evaporador rotatório (Büchi Rotavapor R-124) pressão reduzida a uma temperatura de 20°C (Büchi waterbath B-480), e caracterizado por difração de raios X (DRX), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), análise termogravimétrica e análise termodiferencial (TG - ATD) e EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure).

A natureza dos grupos químicos existentes nos precipitados obtidos foi analisada utilizando-se um espectrômetro FT-IR SPECTRUM 2000 da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1}, usando a média de 6 varreduras, na região de 4000 a 400 cm^{-1}. As medidas foram efetuadas no modo transmissão empregando-se pastilhas preparadas a partir da mistura de KBr (grau de pureza 99,9% - Aldrich) com a amostra a ser analisada na proporção 1:10. A pressão utilizada para a prensagem da pastilha foi 15 toneladas.

As análises termogravimétrica (TG) e térmodiferencial (DTA) foram realizadas em um equipamento SDT 2960 da TA Instruments, utilizando-se 7,45 mg de amostra em cadinhos de alumina (α-Al_2O_3), taxa de aquecimento de 20 °C.min^{-1} e atmosfera de ar sintético (fluxo 100 mL.min^{-1}).

Para a identificação das fases cristalinas utilizou-se um difratômetro de raios X para policristais Siemens D-5000, radiação de CuK_α monocromatizada por cristal de grafite. Os difratogramas foram coletados entre 4 e 70° com passo angular de 0,05° e tempo de exposição por passo de 1s. Os dados foram tratados usando-se o programa Winmetric®.

As medidas de EXAFS do precursor foram realizadas no anel de armazenamento DCI (1,85 GeV e 300mA do LURE, Orsay, França). Os dados foram coletados no modo transmissão na borda K do átomo de zinco (9656 eV), na estação experimental D44, equipada com um monocromador de cristal duplo de Si (111). Os espectros de EXAFS foram coletados em um intervalo de energia de 1000eV com passo de 3eV e 2s por ponto.

Para as medidas turbidimétricas utilizou-se um nefelômetro Del lab-DLA1000, com radiação policromática emitida por um filamento de tungstênio automatizado pela Microqímica. A esse nefelômetro foi ainda adaptado um sistema de circulação de água fria ou quente, termostatizado por um banho da Microquímica MQBTC 150-20, o que permite efetuar medidas a temperaturas controladas ($0 < T < 100°C$).

I.4 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 6 apresenta a evolução dos espectros na região do UV-visível-NIR da solução precursora antes e após o refluxo na temperatura ambiente (22°C). Observa-se um máximo em 207nm e 214nm para a solução precursora antes e após o refluxo, respectivamente, a solução precursora após o refluxo, observa-se ainda 2 bandas em 275 e 328nm, enquanto a solução antes do refluxo não mostra nenhuma absorção acima de 250nm. Kunkely e Vogler[37] mostraram que a transferência de carga ligante - metal em compostos mononucleares de zinco coordenados ao oxigênio do tipo Zn-O ou Zn-OH não ocorrem em comprimento de onda inferiores a 200nm. Esses autores verificaram uma banda de absorção a 200 e 216nm é característico de compostos polinucleares do tipo como o sal básico de zinco $Zn_4O(CH_3COO)_6$.

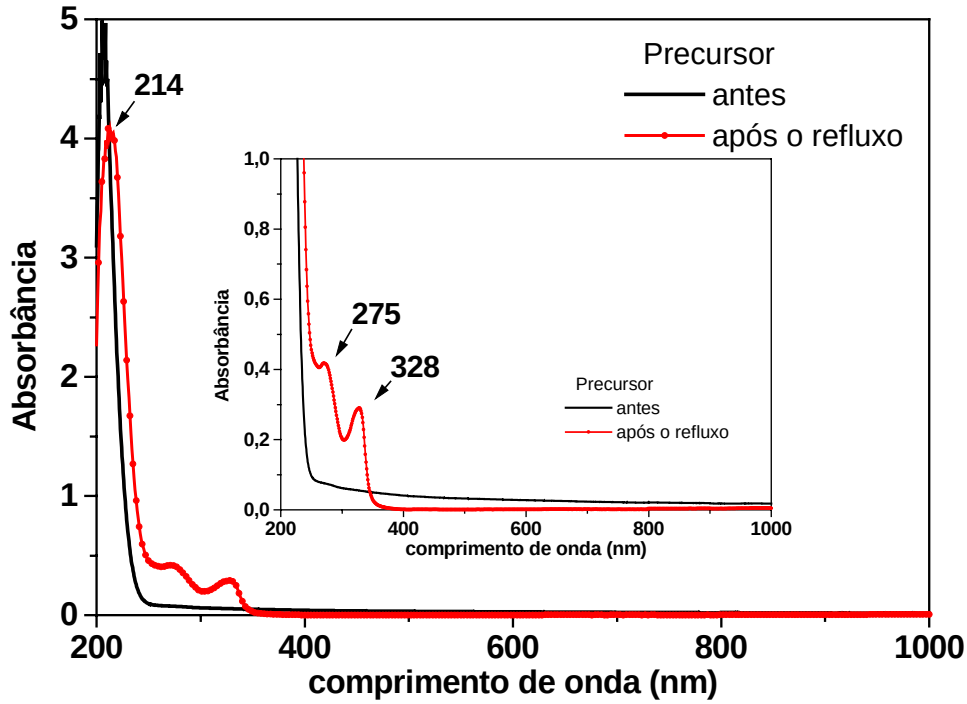


Figura 6 – Espectro de absorção na região de UV-vis-NIR do precursor antes e após o refluxo.

Por outro lado o aparecimento das bandas a 275 e 328nm pode ser atribuído ao aumento do número de átomos de zinco na espécie polinuclear. Neste caso a posição das bandas é dependente do tamanho das partículas (D) obedecendo a seguinte relação[38]:

$$\frac{1240}{\lambda_{1/2}} = a + \frac{b}{D^2} - \frac{c}{D} \qquad (1)$$

Onde $\lambda_{1/2}$ é em nanometro e D em Å, as constantes a, b e c assumem os seguintes valores 3,550, 799,9 e 22,64, respectivamente.

Este método de cálculo utilizado[38] equipara a energia da banda proibida com o comprimento de onda em que a intensidade da absorção é 50% do pico excitônico (ou ombro), chamado de $\lambda_{1/2}$. A Figura 7 mostra como foi obtido o valor de $\lambda_{1/2}$ para os cálculos de D. Portanto, a presença dos picos excitônicos na solução

submetida ao refluxo indica a presença de famílias de partículas com tamanho médio de 3,1 e 2,1nm[38, 39].

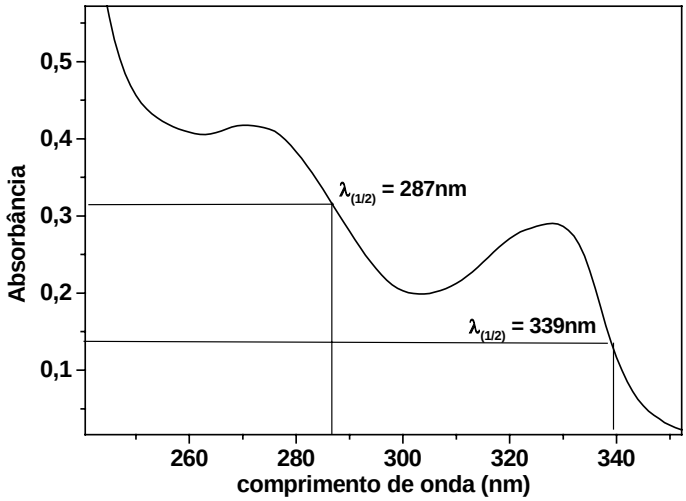


Figura 7 - Esquematização do cálculo de $\lambda_{1/2}$ para o espectro de absorção na região de UV-vis-NIR do precursor após o refluxo.

A Figura 8 apresenta os espectros de EXAFS na borda K do Zn (Figura 8(a)) e suas respectivas transformada de Fourier (TF) (Figura 8(b)) para o acetato de zinco dihidratado (sólido) ($Zn(C_2H_3O_2)_2.2H_2O$) utilizado como referência e o precursor de zinco em solução antes e após o refluxo. Os picos observados em 1,6 e 2,9Å são atribuídos a primeira esfera de coordenação Zn-O e a Segunda esfera de coordenação Zn-Zn, respectivamente.

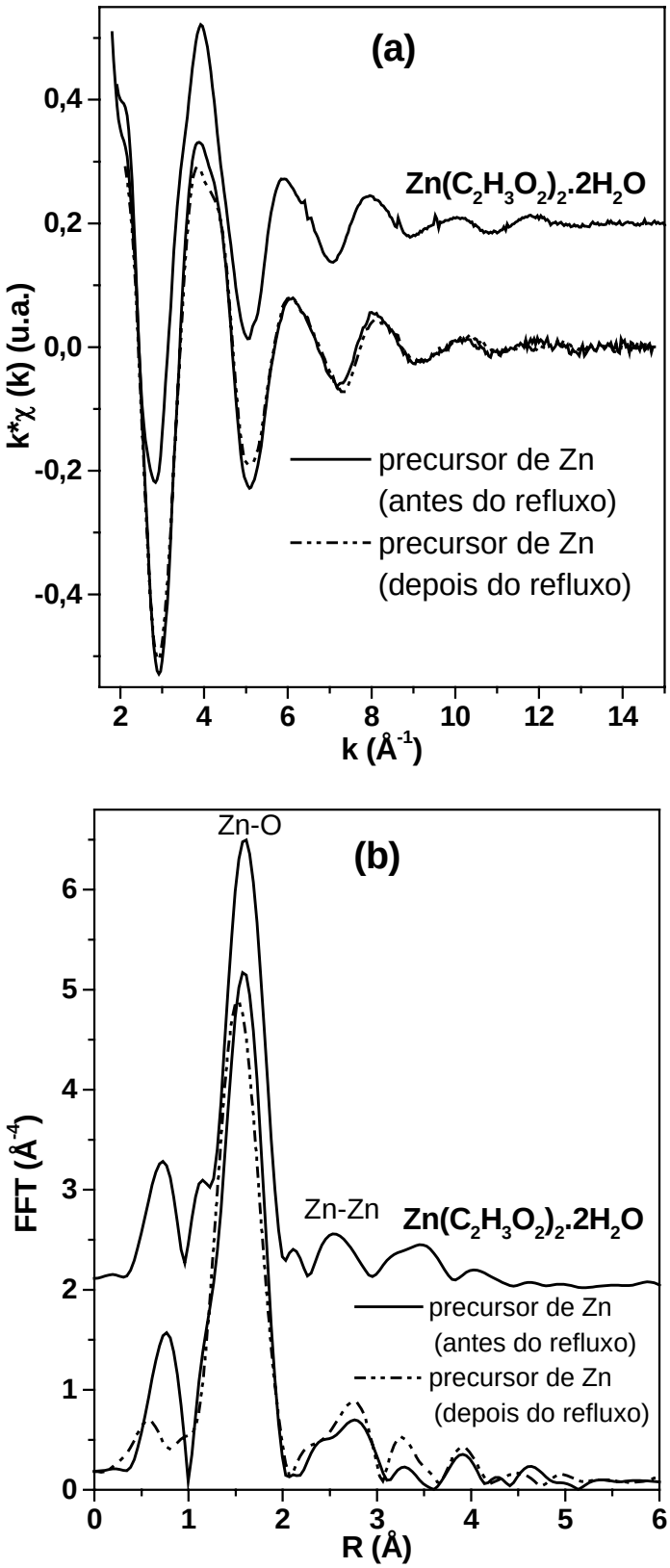


Figura 8 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) para o precursor de zinco em solução antes e após o refluxo.

Podemos observar que os espectros de EXAFS da solução antes e após o refluxo (Figura 8(a)) são praticamente coincidentes e na TF (Figura 8(b)), ocorrendo apenas um pequeno deslocamento do pico referente a ligação Zn-O após o refluxo. Os cálculos dos parâmetros estruturais efetuados para a solução precursora antes e após o refluxo, evidenciam a presença de Zn tetracoordenado, com 3 átomos de O a 2,02Å e um outro a 1,92Å. Portanto, a esfera de coordenação octaédrica característico do composto de partida (acetato de zinco dihidratado) muda para uma coordenação tetraédrica na solução precursora. Além disso, a presença da banda referente a contribuição Zn-Zn certifica a formação de estruturas oligoméricas. Nestes casos, os espectros de EXAFS podem ser satisfatoriamente reproduzidos com o auxílio do programa FEFF7.0, utilizando-se a estrutura molecular apresentada para $Zn_4O(CH_3COO)_6$ como é mostrada na Figura 9 . As medidas de UV-vis-NIR são também concordantes com a formação deste precursor oligomérico.

A Figura 10 apresenta a comparação dos espectros de EXAFS da solução e do pó precursor após o refluxo (o pó foi obtido com a extração do solvente em evaporador rotatório). Observa-se que os espectros não são coincidentes, indicando uma alteração do precursor devido à extração do solvente. Os cálculos dos parâmetros estruturais do pó na primeira esfera de coordenação evidencia a presença do átomo de zinco tetracoordenado com 3 átomos de O a uma distância de 2,06Å e um outro átomo de O à 2,01Å.

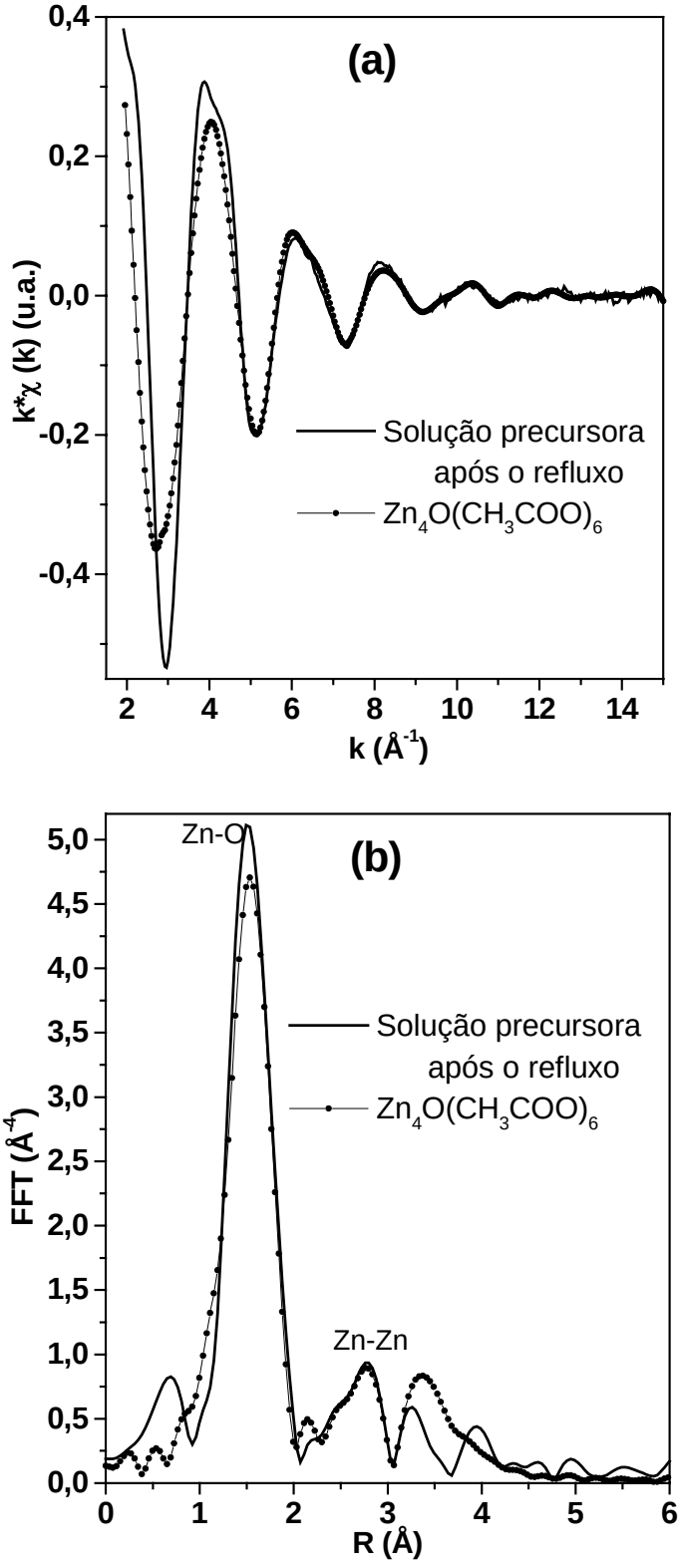


Figura 9 - Comparação dos espectro de EXAFS e sua TF para a solução precursora após o refluxo e a simulação por FEFF7.0 utilizando-se a estrutura molecular do $Zn_4O(CH_3COO)_6$.

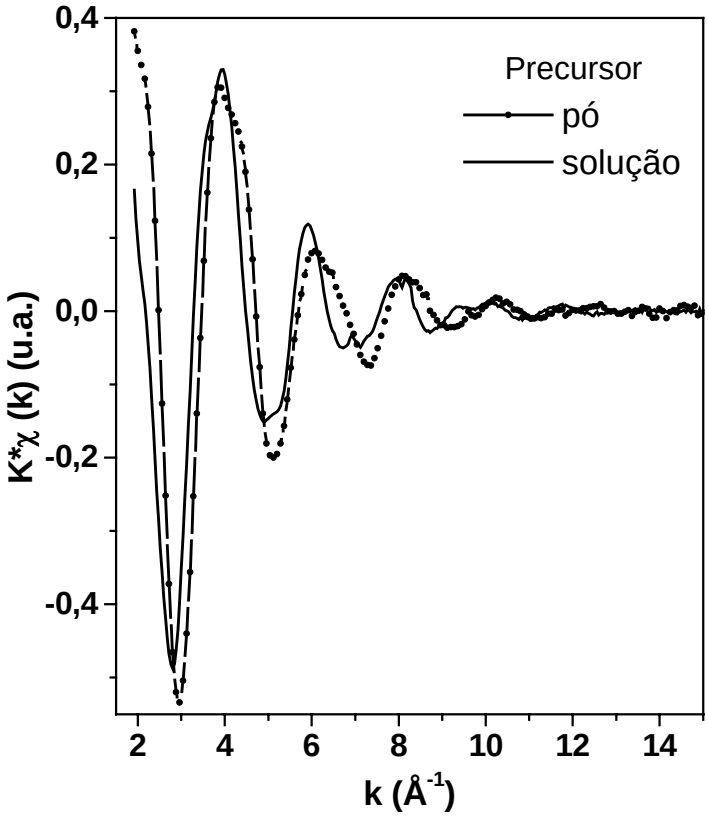


Figura 10 - Evolução dos espectros de EXAFS para o precursor de zinco em solução e pó após o refluxo.

A Figura 11(a) apresenta os espectros no infravermelho da solução precursora e do pó obtido após a extração do solvente e a Figura 11(b) mostra os espectros do etanol absoluto e do solvente extraído. Os espectros do etanol e do solvente extraído são idênticos, evidenciando que o solvente extraído é o etanol e que não há liberação de ácido acético. O espectro do precursor em solução mostra a presença das vibrações características da ligação C-O e C=O do ácido carboxílico em 1710 e 1400cm^{-1}, respectivamente, assim como a vibração O-H do etanol em 1650cm^{-1} [40]. Estas ultimas bandas, que caracterizam a presença de ácido e álcool na solução precursora, desaparecem no espectro do pó extraído. As bandas típicas das vibrações dos grupos CH_3 e CH_2 do álcool estão presentes nos espectros do etanol e do solvente extraído (Fig. 11b)[40]. No espectro do pó a banda referente a vibração do grupo CH_2 desloca-se para região de baixa energia, e, no espectro da solução precursora aparece extremamente alargada. O grupo hidroxila do álcool (1650cm^{-1}) é perfeitamente

identificável no espectro do etanol, mas está ausente no espectro do pó precursor; enquanto a vibração do grupo C-O, que aparece em 1058cm^{-1} no espectro de etanol, desdobra-se em 1054 e 1028cm^{-1}, tanto no pó quanto na solução precursora[40]. O espectro do pó apresenta ainda duas bandas em 679 e 619cm^{-1} que podem ser atribuídas as deformações das vibrações C-O-O[41], e não estão presentes nos espectros do etanol nem do acetato de zinco. Verifica-se no espectro do precursor em solução uma banda fraca em 505cm^{-1}, que torna-se muito mais evidente no espectro do pó, e pode ser atribuída a vibração metal-óxido[40]. Este conjunto de resultados indica que o precursor deve ser constituído por um derivado do acetato de zinco. Isto foi confirmada pela comparação dos espectros de infravermelho do pó do precursor e o sal duplo sintetizado hidroxiacetato de zinco ($Zn_5(OH)_8(OCOCH_3)_2.2H_2O$) como mostra a Figura 12.

Tabela IV - Tabela dos modos normais de vibração dos espectros de infravermelho encontrados[40].

	ligação	cm^{-1}
Ácido carboxílico	C-O	1710
	C=O	1400
	COO^-	679
		619
Etanol	O-H	1650
	CH_3	1380
	CH_2	1465
	C-O	1058
Acetato	R-COO-	1572
	C-O	1423

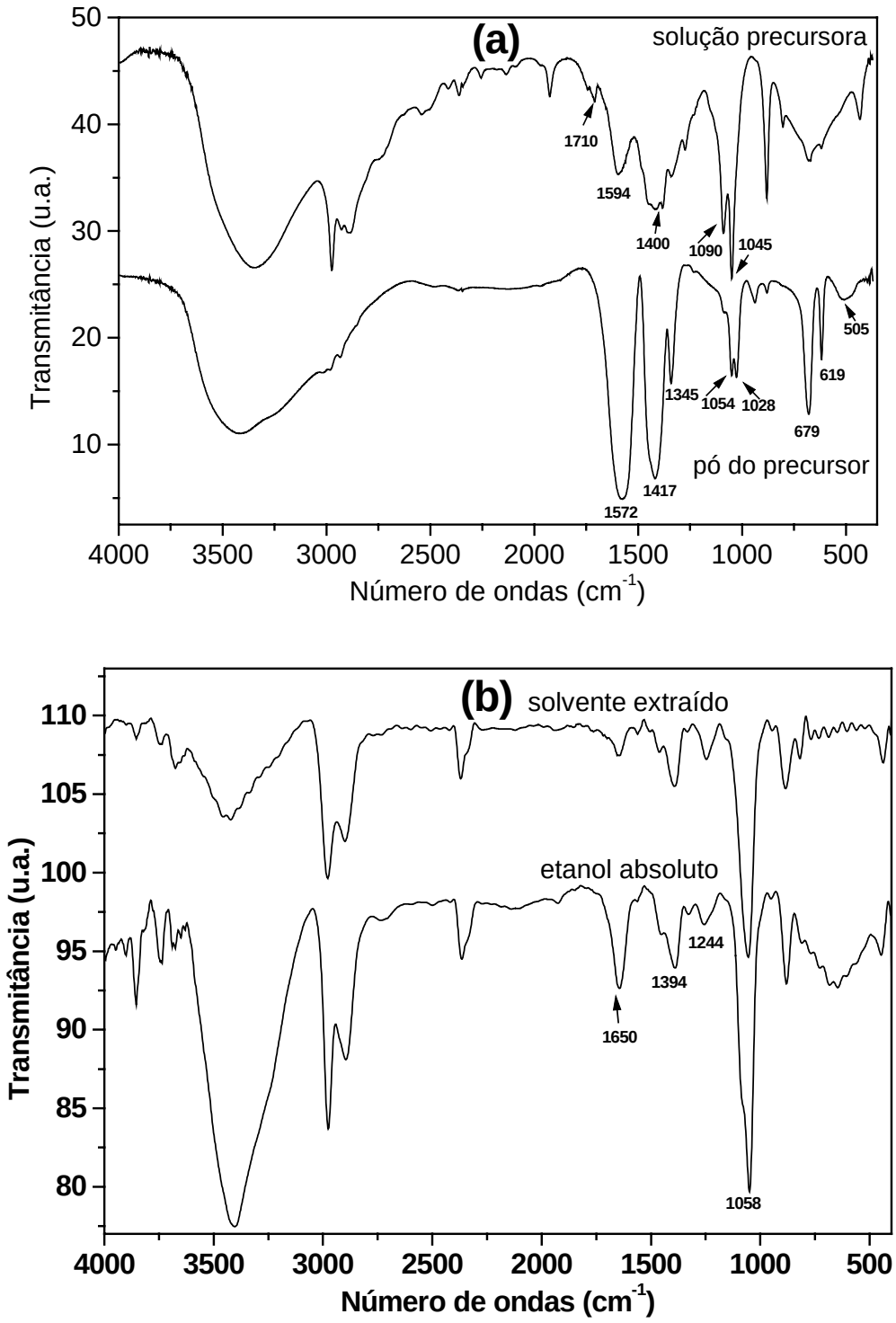


Figura 11 - Espectros no infravermelho para (a) solução precursora e para o pó obtido após a extração do solvente e (b) solvente extraído e etanol absoluto.

A Figura 12 apresenta os espectros na região do infravermelho para o pó precursor obtido após a extração do solvente e o sal duplo hidroxiacetato de zinco (SHA) ($Zn_5(OH)_8(OCOCH_3)_2.2H_2O$)[42]. Podemos observar que os dois espectros são semelhantes, onde foi possível confirmar a presença do íon acetato com a banda localizada em 1580 cm^{-1}, referente a vibração do carboxilato ($R\text{-}COO^-$) e a vibração do (C-O) em 1423 cm^{-1}[35]. Portanto evidenciamos claramente que houve uma alteração do precursor devido a secagem, formando um composto do tipo do sal duplo hidroxiacetato de zinco.

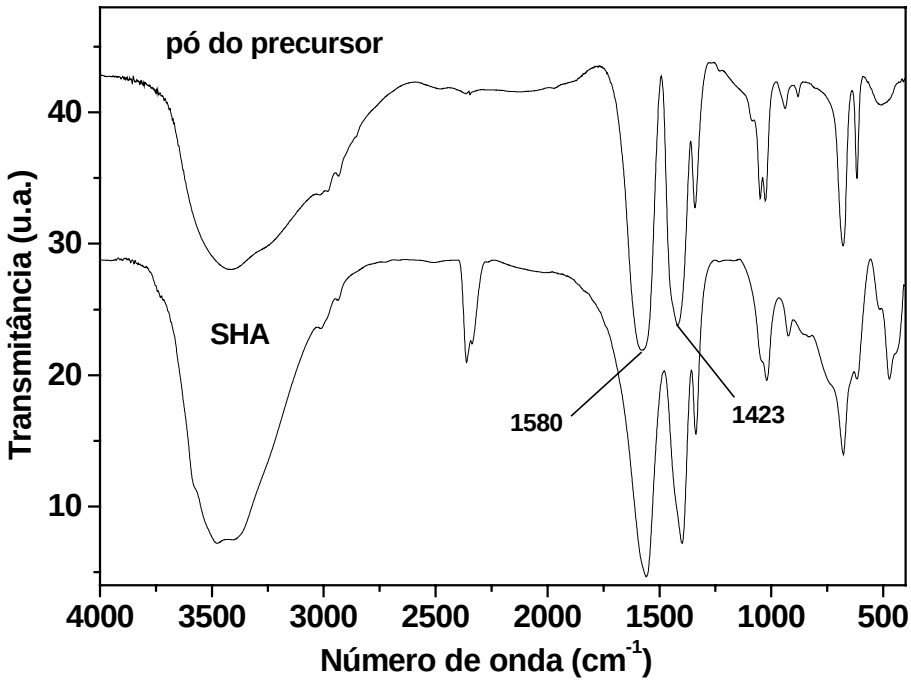


Figura 12 - Espectro no infravermelho para o pó do precursor obtido após a extração do solvente e hidroxiacetato de zinco (SHA).

A Figura 13 apresenta os difratogramas de raios X para o pó do precursor e do sal duplo hidroxiacetato de zinco (SHA). Observa-se que o pó do precursor apresenta 2 picos largos na região de 2 θ pequeno, evidenciando um sólido com pequenos cristalitos. O pico na região de 2 $\theta < 10°$ é característico da distância interlamelar em compostos lamelares [36, 42] que assemelha-se ao observado no difratograma do sal duplo hidroxiacetato de zinco. Isto confirma a presença do sal duplo lamelar, sugerida a partir da análise dos espectros de infravermelho.

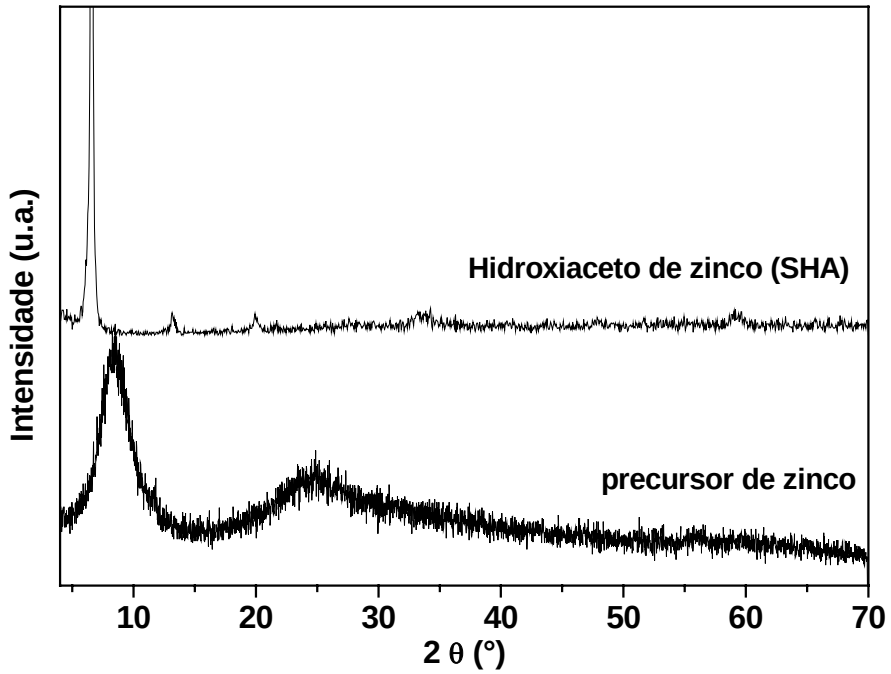


Figura 13 - Difratogramas de raios X do pó precursor e do sal de hidroxiacetato de zinco.

A Figura 14 comparam as curvas de análise termogravimétrica (TG) e análise termodiferencial (DTA) do pó isolado da solução precursora, do acetato de zinco dihidratado comercial e o sal duplo hidroxiacetato de zinco (SHA) sintetizado. Os valores envolvidos na perda de massa da água de cristalização (70<T<200ºC) observados para o acetato de zinco e para o SHA são próximos, enquanto para o pó precursor são muito inferiores a estes. Nesta primeira região de temperatura o acetato de zinco e o sal duplo perdem em torno de 16,28% e 17,7% de massa[43, 44], respectivamente, devido a saída das 2 moléculas de águas por mol, o pó precursor sofre uma variação de massa de apenas 6,4%. Além disto, a intensidade máxima do pico endotérmico na curva DTA e 50 vezes menor que a observada no acetato e no SHA. Isto sugere que esta perda de massa no pó precursor envolve espécies fracamente ligadas, ou seja, adsorvidas na superfície do pó. Além disto, este fenômeno é seguido por um pico exotérmico com máximo em 160ºC, que pode ser resultante da combustão dos vapores orgânicos (provavelmente etanol) dessorvidos na etapa inicial de perda de massa. Este comportamento térmico mostra que o pó precursor não apresenta as águas de cristalização típicas do acetato de zinco dihidratado. Na região de temperatura

compreendida entre 230 e 430ºC, a forma das curvas do precursor, acetato de zinco e SHA são muito semelhantes, apesar da diferença da intensidade dos fenômenos térmicos observados. Os dois picos endotérmicos, característicos da fusão (230<T<275ºC) do acetato de zinco e da decomposição deste composto (290<T<330ºC) em ZnO, são igualmente observados no caso do precursor e SHA. Além disto, o pico exotérmico correspondente a oxidação dos compostos orgânicos é igualmente observado na região de 330 a 400ºC. No caso do pó precursor, todos estes picos encontram-se deslocados para a região de menor temperatura, o que no caso da fusão e decomposição não indicam necessariamente uma diferença da natureza do grupo ligante, devido à dependência da cinética destes fenômenos com o tamanho e a forma das partículas do pó.

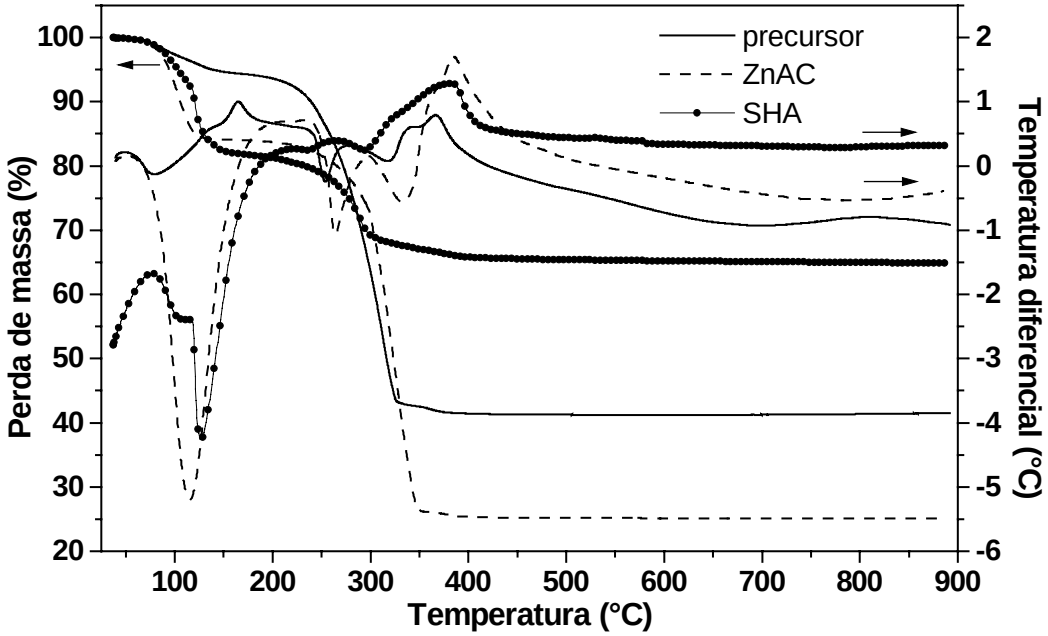


Figura 14 - Curvas termogravimétricas e termodiferenciais do pó precursor comparadas às curvas obtidas para o acetato de zinco dihidratado comercial.

A partir do valor da perda de massa (50,43 %) (Tabela V) observada entre 200 e 300ºC, e da natureza do resíduo (ZnO) pode-se estimar a massa molecular do precursor em aproximadamente 161,41g/mol. Este valor é inferior ao esperado para o acetato de zinco anidro (183,4g/mol), acetato de zinco dihidratado (219,49g/mol) e para o SHA

(616,95g/mol) e muito superior a etóxido de zinco (55,4g/mol). Além disto, a análise química elementar revelou que teor de carbono (20% em massa) no precursor é inferior ao previsto nos acetatos de zinco. Isto mostra que o pó precursor obtido apresenta baixos teores de substâncias voláteis, o que pode resultar da mistura de SHA e óxido de zinco amorfo.

Tabela V – Porcentagens de perda de massa nas amostras.

amostra	m/m_o I (%) (até 150°C)	m/m_o II (%) (150-300°C)	m/m_o III (%) (300-420°C)	massa residual (%) (420-900°C)
Precursor	6,4	50,43	-	41,27
Znac	16,28	57,41	1,87	25,17
SHA	17,7	13,02	4,36	64,92

I.5 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Foi evidenciado pelo espectro de UV-vis-NIR da solução precursora após o refluxo a formação de nanopartículas de ZnO de aproximadamente 3,1nm. Verificou-se também pelos espectros de EXAFS desta solução que a estrutura octaédrica do composto de partida (acetato de zinco dihidratado) muda para uma estrutura tetraédrica e com o surgimento de contribuição Zn-Zn, indicando a formação de uma estrutura oligomérica do tipo $Zn_4O(CH_3COO)_6$ confirmada por FEFF. Verificou-se ainda pelos espectro de EXAFS, IV e difração de raios X que o pó obtido após a extração do solvente é composto por um sal duplo do tipo hidroxiacetato de zinco.

I.6 - REFERÊNCIAS

[1] P. Pascal, *Noveau Traité de Chimie Minérale*, Massom & CIA Editeurs, Tome V, Paris (1962) 182.

[2] I.D. Campbell, Journal of the Chemical Society-Faraday Transaction **73** (1977) 487.

[3] Y. Sawada, M. Murakami, T. Nishida, Thermochimica Acta **273** (1996) 95.

[4] C.R.M. Rao, P.N. Mehrotra, Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry **42**(1) (1981) 136.

[5] A.M. Khalil, S. Kolboc, Surface Technology **18**(2) (1983) 135.

[6] J.P. Auffredic, A. Boultif, J.I. Langford, D. Louer, Journal of the American Ceramic Society **78**(2) (1995) 323.

[7] M.C.S. Nóbrega, M.S. Zolotar, W.A. Mannheimer, A. Espínola, J. Non-cryst. Solids, **147&148** (1992) 803.

[8] S. Hingorani, V. Pillai, P. Kumar, M.S. Multani, D.O. Shah, Mat.Res. Bull., **28** (1993) 1303.

[9] M. Takehana, T. Nishino, K. Sugawara, T. Sugawara, Mat. Sci. and Eng. B, **178** (1994) 327.

[10] L. Spanhel, M.A. Anderson, J. Am. Chem. Soc., **133** (1991) 2826.

[11] G. Redmond, A. O'keeffe, C. Burgess, C. Machale, D. Fitzmaurice, J. Phys. Chem., **97** (1993) 11081.

[12] S. Sakohara, L.D. Tickanen, M.A. Anderson, J. Phys. Chem., **96** (1992) 11086.

[13] P. Hoyer, H. Weller, J. Phys. Chem., **99** (1995) 14096.

[14] G. Redmond, D. Fitzmaurice, M. Graetzel, Chem. Mater., **6** (1994) 686.

[15] S. Hotchandani, P.V. Kamat, J. Electrochem. Soc., **139** (6) (1992) 1630.

[16] A.V. Capila, R.A. Aranda, Cryst. Struct. Commun. **8** (1979) 795.

[17] J.N. Van Niekerk, F.R.L. Schoening, J.H. Talbot, Acta Cryst. **6** (1953) 720.

[18] G. Vlaic, C.E. Williams, R. Jerome, M.R. Tant, G.L. Wilkes, polymer **29** (1988) 173.

[19] T. Ishioka, A. Murata, Y. Kitagawa, K.T. Nakamura, Acta Cryst. **C53** (1997) 1029.

[20] G. Smith, E.J. O'Reilly, C.H.L. Kennard, K. Stadnicka, B. Oleksyn, Inorg. Chim. Acta **47** (1981) 111.

[21] TC.W. Mak, W.H. Yip, G.S. Smith, E.J. O'Reilly, C.H.L. Kennard, Inorg. Chim. Acta **84** (1984) 57.

[22] W.H. Chan, T.C.L. Mak, W.H. Yip, G. Smith, E.J. O'Reilly, C.H.L. Kennard, Polyedron **6** (1987) 881.

[23] E.J. O'Reilly, G. Smith, C.H.L. Kennard, T.C. Mak, Aust. J. Chem. **40** (1987) 1147.

[24] G. Smith, D. E. Lynch, T.C.W. Mak, W. H. Yip, C.H.L. Kennard, Polyedron **12** (1993) 203.

[25] H.K. Pan, G.S. Knapp, S.L. Cooper, Colloid Polym. Sci. **262** (1984) 734.

[26] W.H. Bragg, W.L.Bragg, X-rays and Crystal Structure, London:Bell (1915)

[27] S.C. Abrahams, S.K. Kurtz, P.B. Jamieson, Phys.Rev. **172** (1968) 551

[28] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, Acta Cryst. **B25** (1969) 1233.

[29] H. Tagaya, S. Sato, H. Morioka, J. Kodokawa, M. Karasu, K. Chiba, Chem. Mater. **5** (1993) 1431

[30] M. Qian, H.C. Zeng, J. Mater. Chem. **7**(3) (1997) 493.

[31] W. Fujita, K. Awaga, J. Am. Chem.Soc. **119** (1997) 4563.

[32] S. Ghose, Acta. Cryst**. 17** (1964) 1051.

[33] W.H. McCarroll, L. Katz, R. Ward, J. Amer. Chem. Soc. **79** (1957) 5410.

[34] W.N. Nowacki, J.N. Silverman, Z. Kristallogr. **115** (1961) 21.

[35] Y. Itaka, S. locchi, H.R. Oswald, Acta Cryst. **15** (1962) 559.

[36] H.Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, J. Mater. Res. **13**(4) (1998) 848.

[37] H> Kunkely, A. Vogler, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **17** (1990) 1204.

[38] E.A. Meulenkamp, J. Phys. Chem B **102** (1998) 5566.

[39] T. Schmidt, G. Müller, L. Spanhel, Chem. Mater., **10** (1998) 65.

[40] K. Nakamoto, Infrared Spectra of Inorganic and Coordenation Compounds, 2nd Edition, Wiley, N.Y. (1970).

[41] D.Jezequel, J. Guenot, N. Jouini, F. Fievel, Materials Science Forum **152-153** (1994) 339.

[42] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, Inorg. Chem. **38** (1999) 4211.

[43] X. Zhao, B. Zheng, C. Li, H. Gu, Powder Technology **100** (1998) 20.

[44] L. Hiltunen, M. Leskelä, M. Mäkelä, L. Niinistö, Acta Chemica Scandinavia **A41** (1987) 548.

CAPÍTULO II

Estudo da cinética de formação da suspensão coloidal

II - ESTUDO DA CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA SUSPENSÃO COLOIDAL

Na estrutura deste capítulo, inicialmente a química do processo sol-gel é revista brevemente, o procedimento experimental e os fundamentos de algumas técnicas avançadas de análise são apresentados seguido dos resultados obtidos.

O objetivo deste capítulo é avaliar a influência da natureza e da quantidade de catalisador, e da temperatura de tratamento isotérmico durante a hidrólise e condensação, na formação das partículas coloidais em solução. O efeito destes parâmetros na evolução da estrutura local do precursor durante a formação das partículas coloidais e das suas características nanoestruturais foi analisado, visando estabelecer os mecanismos que levam à formação da fase condensada.

II.1 - A QUÍMICA DO PROCESSO SOL-GEL

O processo sol-gel fundamenta-se na idéia básica de construir uma rede sólida a partir da agregação de partículas coloidais ou polimerização dos precursores em solução. A principal vantagem deste processo advém do fato de que cada uma das etapas da síntese, desde a preparação do precursor até o material, pode ser quimicamente controlada[1,2].

A química do processo sol-gel é baseada em reações de polimerização inorgânica, e os precursores usualmente empregados são soluções aquosas de sais inorgânicos ou alcóxidos dissolvidos em solventes orgânicos. As reações químicas envolvidas neste processo são a hidrólise e a condensação.

(i) Hidrólise do precursor leva a formação de ligações M-OH (M é um metal). A hidroxilação de precursores inorgânicos é obtida principalmente pela modificação do pH da solução aquosa, resultando em:

protonação de oxo-íons aniônicos[3]:

$$MO_n^{x-} + H^+ \rightarrow HMO_n^{(x-1)-} \qquad (1)$$

ou na desprotonação de cátions aqua-complexos:

$$M(OH_2)_n^{z+} \rightarrow \left[M(OH)(OH_2)_{n-1}\right]^{(z-1)+} + H^+ \qquad (2)$$

A hidroxilação de alcóxidos é promovida pela adição de água:

$$M(OR)_n + H_2O \rightarrow M(OH)(OR)_{n-1} + ROH \qquad (3)$$

(ii) A etapa posterior envolve reações de condensação que podem se processar por:
Olação:

$$M - OH + H_2O - M \rightarrow M - \overset{H}{O} - M + H_2O \qquad (4)$$

$$M - OH + R - \overset{H}{O} - M \rightarrow M - \overset{H}{O} - M + ROH \qquad (5)$$

Oxolação:

$$M - OH + HO - M \rightarrow M - O - M + H_2O \qquad (6)$$

$$M - OH + RO - M \rightarrow M - O - M + ROH \qquad (7)$$

A condensação via olação envolve a reação de hidroxo ou aquo íons, $[M(OH)_x(OH_2)_{n-x}]^{(z-x)+}$, com x<n, correspondendo a uma substituição nucleofílica, na qual o nucleófilo é:M-OH, e o ligante aquo é removido da esfera de coordenação. Desse modo, a labilidade da ligação M-OH_2, que depende do tamanho, eletronegatividade e a configuração eletrônica do metal M, determina a cinética de olação, que geralmente é bastante lenta[2].

A condensação via oxolação é observada na ausência de ligantes aquo na esfera de coordenação do metal, envolvendo frequentemente a reação de íons oxo-hidroxo $[MO_x(OH)_{n-x}]^{(n+x-z)}$. Quando a esfera de coordenação do metal não está saturada, esta reação pode ocorrer por adição nucleofílica. Neste caso, grupos não são removidos e a espécie condensada é formada rapidamente e ocorre a eliminação de um grupo de saída (H_2O ou ROH) Estas etapas podem ser catalisadas por ácidos ou bases, o que torna a cinética de oxolação fortemente dependente do pH.

II.2 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

II.2.1. Materiais

Alíquotas da solução precursora foram empregadas no estudo da reação catalisada por ácido e base e em condições neutras. Foram utilizados diferentes

quantidades de água bidestilada e empregou-se como catalisadores o ácido acético glacial, ácido succínico, hidróxido de lítio em diferentes razões de hidrólise e a diferentes temperaturas.

As reações na presença de ácido succínico e hidróxido de lítio foram efetuadas sob ultrasom a 0°C durante 10 min. para dissolver o ácido e a base, e para acelerar a liberação dos grupos H^+ e OH^-, respectivamente. A razão nominal de hidrólise, tanto ácida ($r = \frac{[H^+]}{[Zn^{2+}]}$) como básica ($r = \frac{[OH^-]}{[Zn^{2+}]}$), foi variada de 0,01 < r < 0,5 (Figura 1).

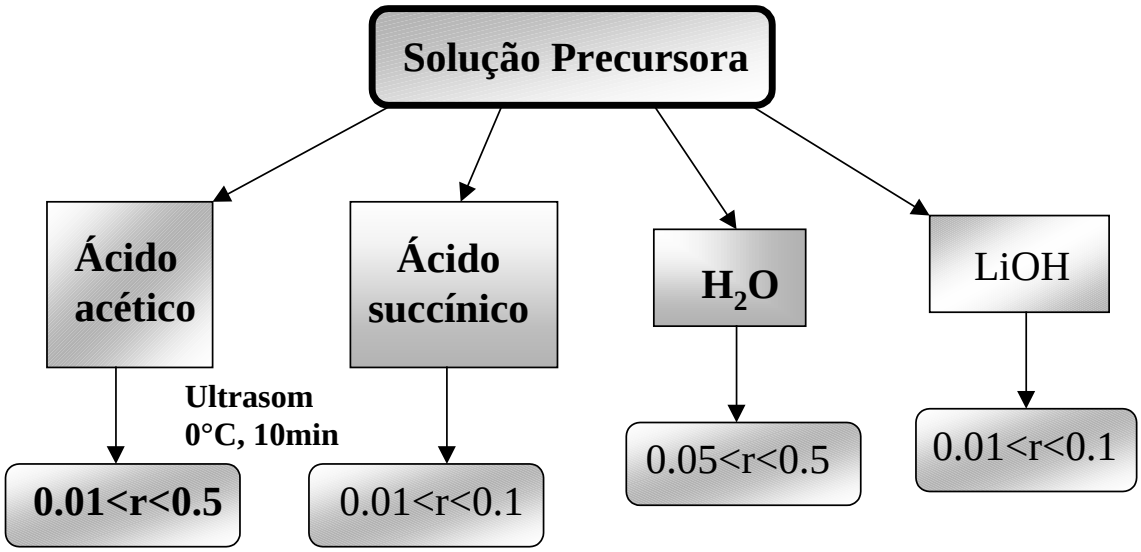


Figura 1 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras.

II.2.2. Métodos de Caracterização

O estudo cinético foi acompanhado por medidas de turbidez, espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM).

Para as medidas turbidimétricas utilizou-se um nefelômetro Del-Lab DLA1000, com radiação policromática emitida por um filamento de tungstênio automatizado pela Microquímica. A esse nefelômetro foi ainda adaptado um sistema de circulação de água fria ou quente, termostatizado por um banho da Microquímica MQBTC 150-20, o que permite efetuar medidas a temperaturas controladas

(0<T<100°C). A turbidez foi medida em relação a formazida, e portanto os valores são expressos em FTU (unidade turbidimétrica de formazida).

As medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo foram efetuadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas. O comprimento de onda do feixe de raios X monocromatizado e colimado utilizado foi de λ=1,68Å. Duas séries de fendas foram utilizadas para definir a colimação do feixe com uma seção transversal de 4 por 8mm. A intensidade espalhada foi determinada com um detetor linear sensível a posição. O espalhamento do ar e das fendas foi subtraído da intensidade total. As amostras foram colocadas em uma cela termostatizada para líquidos com o caminho óptico de 2mm. Empregou-se como janela duas folhas de mica com espessura de 10μm, que foram coladas com graxa de silicone. Cada espectro foi coletado por 200s e as medidas iniciaram-se imediatamente após a adição do catalisador na solução precursora. A evolução com o tempo de reação das amostras foi estudada em condições isotérmicas, com o auxílio de um termostato nas seguintes temperaturas de 20, 30, 40, 50 e 60°C.

As amostras para a microscopia eletrônica de transmissão foram preparadas a partir de suspensão coloidal, hidrolisadas com hidróxido de lítio na razão de r=0,1 a 40°C. Esta suspensão coloidal foi gotejada sobre tetracloreto de carbono e o filme sobrenadante foi depositado em uma tela de cobre de 1mm de diâmetro e seca à temperatura ambiente. Foram realizadas imagens de campo claro e campo escuro, além da difração de elétrons, utilizando-se um microscópio eletrônico de transmissão CM200 da Philips, com tensão de aceleração de 200 KV.

As medidas de EXAFS durante o estudo cinético *in situ* foram realizados no anel de armazenamento DCI (1,85 GeV e 300mA do LURE, Orsay, França). Os dados foram coletados no modo transmissão na borda K do átomo de zinco (9656 eV), na estação experimental D11, equipada com um policromador de cristal de silício curvo[4-6] e na estação experimental D44 equipada com um monocromador de cristal duplo de Si (111). A amostra foi colocada em uma cela especial para líquidos, de aço Inox, com janelas de Kapton (poliamida, $C_{22}O_5H_8N_2$), duas entradas para o líquido e um dispositivo que permite regular a sua espessura. Todas as medidas foram realizadas a temperatura constante, entre 20 a 70°C, acoplando-se ao porta amostras um banho termostatizado. Fora da gabinete de experimento foi colocado um outro banho

termostatizado com a amostra controle, para o acompanhamento da cinética. Os espectros de EXAFS foram coletados a cada 30s.

II.3 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

II.3.1 – Estudo da catálise básica

II.3.1.1 - Cinética de formação e crescimento

A Figura 2 apresenta a evolução da turbidez em função do tempo para as temperaturas de tratamento isotérmico entre 10 e 50°C, utilizando-se como catalisador o hidróxido de lítio (LiOH) com a razão de hidrólise de 0,1. Observa-se um o aumento lento da turbidez com o tempo até 40°C. Acima desta temperatura ocorre um aumento abrupto de turbidez e as curva apresentam um máximo. Neste ponto inicia-se a diminuição da turbidez, indicando a decantação das partículas.

Como a turbidez é altamente dependente da fração volumétrica das partículas em suspensão, o crescimento das curvas evidencia o aumento do número de partículas coloidais com o avanço da reação. Deste modo, a pequena variação da turbidez observada em temperaturas inferiores a 40°C indica a formação uma quantidade reduzida de partículas coloidais. Dois diferentes regimes são observados para soluções catalisadas com hidróxido de lítio: (i) período de tempo curto, em que a turbidez aumenta e a curva em função do tempo tem uma forma sigmoidal análoga àquela geralmente observada durante a transição de fases; (ii) período de tempo longo, em que uma diminuição rápida da turbidez é observada devido a decantação das partículas coloidais. Este comportamento somente é observado após alcançar alta concentração de partículas em suspensão (>100 FTU), favorecendo a agregação e consequentemente, a decantação.

A formação destas partículas colodais pode ser considerada como uma transição de fase de primeira ordem, em que soluções supersaturadas são transformadas em fases estáveis precipitadas. Em sistemas onde a nucleação ocorre a velocidade constante (Γ), e após esta etapa, as partículas crescem à velocidade constante (γ) até que

a solução torna-se insaturada, a cinética de transformação de fase pode ser descrita pelo modelo de Johnson-Mehl-Avrami (J-M-A)[7].

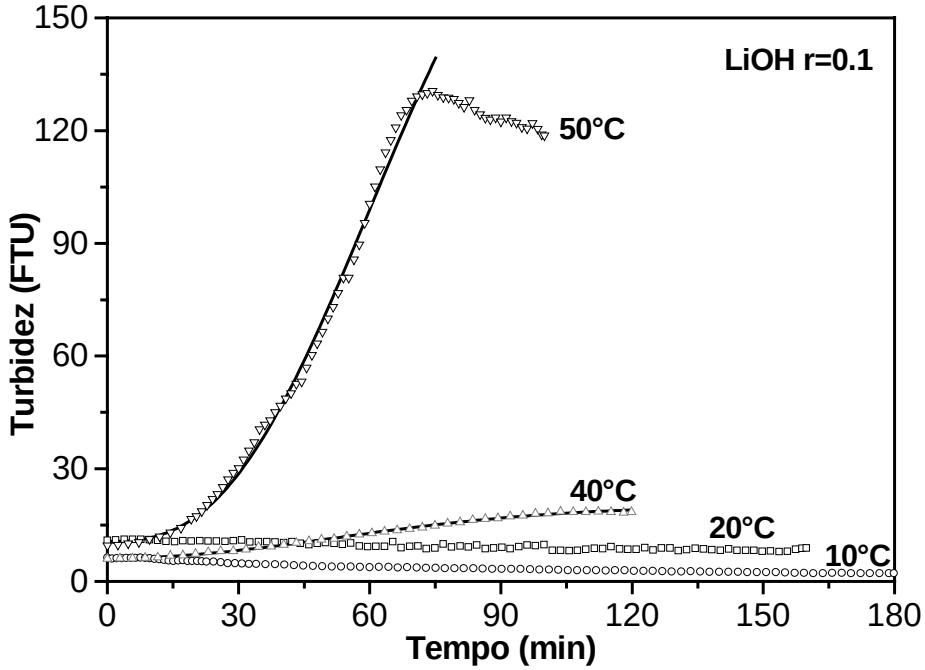


Figura 2 - Evolução da turbidez em função do tempo de tratamento isotérmico das amostras catalisadas com hidróxido de lítio (LiOH) (r=0,1).

$$x(t) = 1 - \exp\left(-\frac{C}{n} \Gamma \gamma^{n-1} t^{n} \right) \tag{8}$$

onde C é uma constante que depende da dimensão (d) do espaço Euclidiano de crescimento, sendo C=2 ou π ou 4π/3 para d=1 ou 2 ou 3, respectivamente. O expoente cinético é dependente do mecanismo de crescimento: n=d+1.

Para ajustar o modelo de J-M-A aos dados experimentais, considerou-se a turbidez proporcional ao volume de partículas coloidais, de maneira que a fração volumétrica pode ser calculada por:

$$x(t) = \frac{\tau(t) - \tau_o}{\tau_{\max} - \tau_o} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{t_o} \right)^{n} \right] \tag{9}$$

onde $t_o = \left(\frac{C}{n} \Gamma \gamma^{n-1} \right)^{-1/n}$, é um tempo característico, τ_o e τ_{max} são valores de turbidez no início (t=0) e no final da transformação. t_o é alcançada após o tempo característico, que depende das condições de equilíbrio de cada sistema. O ajuste dos dados experimentais através da equação 9 é representado pela linha contínua mostrada na Figura 2. A concordância entre as curvas experimentais e teóricas demonstra que o modelo de J-M-A é capaz de descrever os resultados obtidos. Os valores dos parâmetros fitados são mostrados na Tabela I, que agrupa a constante do tempo t_o, o expoente dinâmico n e a turbidez no início (τ_o) e no final (τ_{max}) da transformação. Os valores de n aumentam com a temperatura indicando mudanças no processo de formação de partículas coloidais. Os valores de n ≅ 1, observados para baixas temperaturas de síntese, são característicos do processo de nucleação em que partículas infinitesimais são produzidas randomicamente a uma taxa constante. O pequeno aumento na turbidez com o avanço da reação, observado para a T≤30°C, pode indicar o aumento do número de núcleos.

O valor do expoente cinético n aumenta sistematicamente com o aumento da temperatura, indicando que a dimensão do processo de crescimento é dependente da temperatura. O valor de n ≅ 2, obtido para a amostra preparada a 40°C, indica um crescimento unidirecional, que pode originar partículas alongadas (forma de agulha). Valores de n ≅ 3, observado para a amostra preparada a 50°C, são característicos de crescimento bidimensional, indicando a formação de placas. A diminuição da constante de tempo com o aumento da temperatura de síntese é concordante com uma maior facilidade de formação e crescimento de partículas.

Tabela I – Parâmetros ajustados no modelo de J-M-A para as amostras catalisadas com LiOH (r=0,1) em diferentes temperaturas: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico.

Catalisador	Temperatura (°C)	τ_o	τ_{max}	t_o (min)	n
LiOH	30	6	7	57	1,0
LiOH	40	6	20	74	2,0
LiOH	50	10	152	60	3,0

A Figura 3 mostra a evolução temporal "*in-situ*" das intensidades de SAXS, I(q), em função do módulo do vetor de espalhamento, q, em escala logarítmica, medidas durante a hidrólise básica (LiOH), r=0,1 em condições isotérmicas a 40°C. Observa-se um aumento nas intensidades com o avanço da reação. Este aumento é mais pronunciado para baixos valores de q e para tempos superiores a 60min, indicando que há um crescimento lento das partículas. A forma geral das curvas de SAXS permite distinguir dois estágios:

(i) No estágio inicial de formação de partículas, até 30min, as intensidades de SAXS são independentes do vetor de espalhamento para valores elevados de q. Isto deve-se à contribuição das flutuações na densidade eletrônica das soluções contendo as espécies reacionais dissociadas. Para baixos valores de q, a intensidade espalhada diminui com o aumento de q;

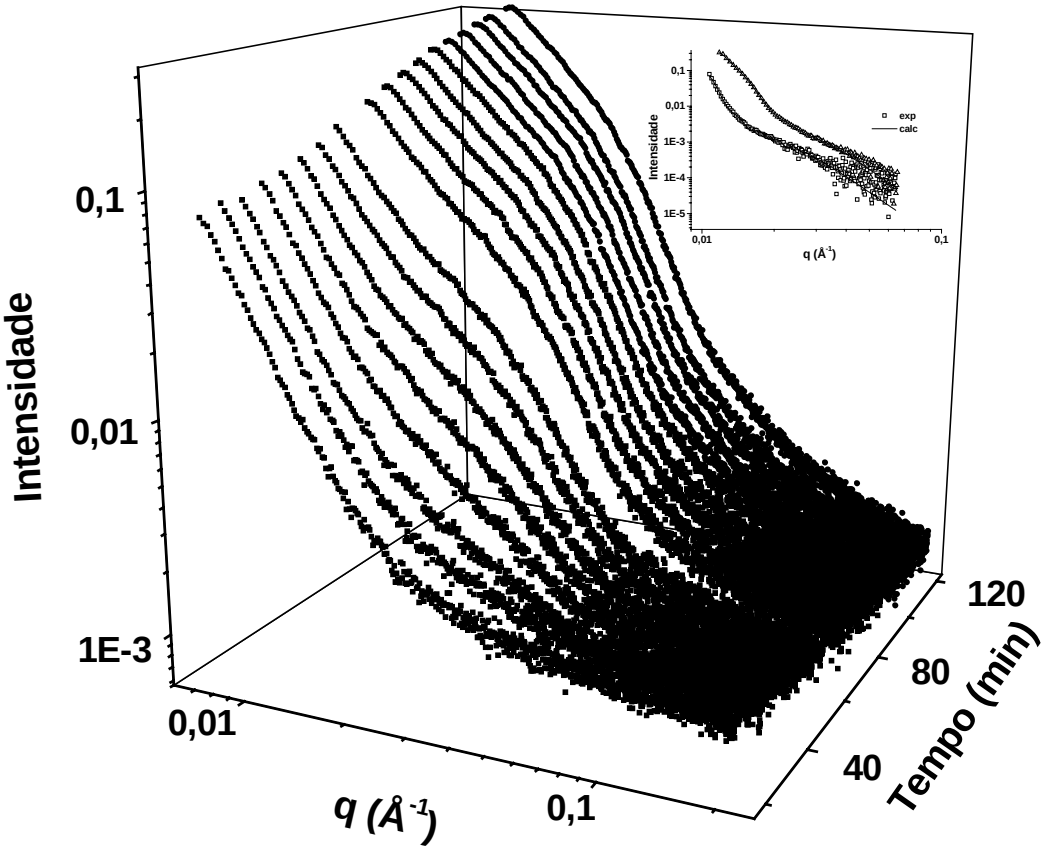


Figura 3 - Evolução temporal das intensidades de SAXS em função de q, para a catálise básica (LiOH), r=0,1, T=40°C.

(ii) Durante os estágios avançados, após 30min, observa-se um aumento considerável na intensidade espalhada para a região de q intermediário. Esta contribuição torna-se mais importante com o aumento do tempo de reação. No estágio mais avançado, uma região linear é evidenciada para altos valores de q na curva log-log, com inclinação igual a -4. Esta dependência de q corresponde ao comportamento previsto pela lei de Porod. Outra região linear para baixos valores de q também pode ser observada, com inclinação igual a -1,75, que permanece constante com o tempo.

A Figura 4 mostra a evolução temporal da função de distribuição volumétrica, D(R), calculada através do programa GNOM para as diferentes curvas de SAXS da Figura 4. Assumiu-se um sistema polidisperso de partículas coloidais de forma esférica. A inserção na Figura 4 mostra a concordância entre as curvas de SAXS experimental e a função teórica calculada a partir da equação (12) do apêndice I, usando o GNOM. O bom ajuste entre as curvas experimental e calculada indica que o modelo de partículas esferoidais é aceitável e que o programa GNOM fornece resultados consistentes.

Durante o estágio inicial de formação de partículas, até 30 min, observa-se um único pico localizado em R≅20Å (Fig. 4), caracterizando uma única distribuição de tamanho de partículas. A posição deste pico é praticamente invariante com o tempo, enquanto a intensidade aumenta continuamente.

Durante o estágio avançado, após 30min, um novo pico centrado em aproximadamente 60Å aparece na função de distribuição de volume (Fig. 4), que torna-se bimodal. A amplitude, o raio médio e a largura do segundo pico aumentam com o tempo da reação. O alargamento é devido a formação progressiva da terceira família de partículas grandes, como mostrado pelo ombro pronunciado na função D(R) próximo a 100Å. A amplitude deste ombro aumenta continuamente a medida que a reação prossegue, levando à formação de um terceiro pico na curva da distribuição de volume.

O volume total de todas as partículas coloidais foi determinado pela integração da área correspondente aos diferentes picos na Figura 4. A contribuição individual das partículas pequenas com um raio próximo de 20Å foi facilmente isolada. Por outro lado, para determinar a contribuição das partículas grandes, com raio entre 40

e 120 Å, considerou-se duas famílias, cada uma delas com uma distribuição de volume Gaussiana centrada nos respectivos máximos dos picos. A evolução temporal da área sob cada um dos três picos é mostrada na Figura 5.

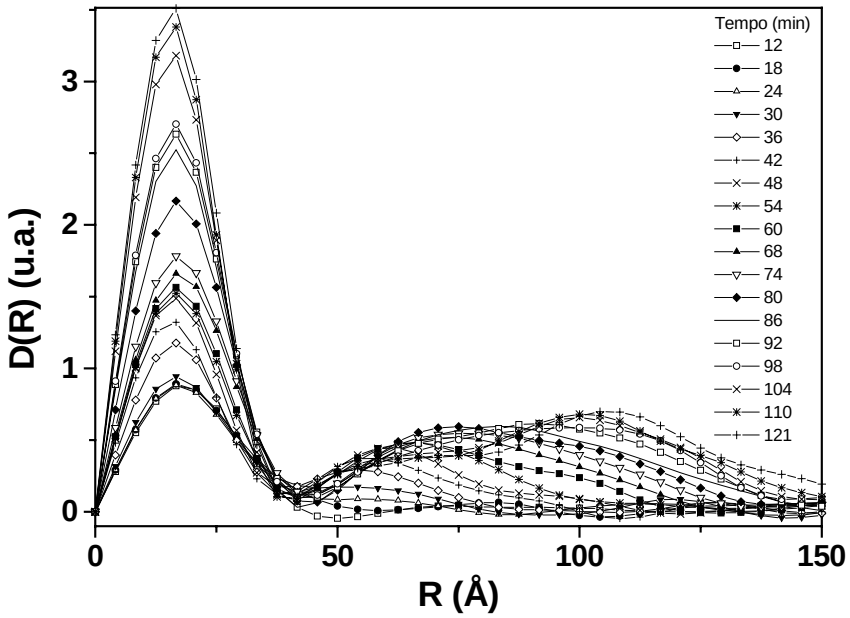


Figura 4 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho das partículas, para a catálise básica (LiOH), r=0,1, T=40°C.

A Figura 5 mostra também a área correspondente a função de distribuição do volume total, que é proporcional à fração do volume das fases coloidais precipitadas. A linha pontilhada é o melhor ajuste do modelo de J-M-A (equação 9) aos resultados experimentais. No caso da curva correspondente ao volume total, os valores do expoente n e do tempo característico t_o são 2,9 e 82min, respectivamente.

A evolução temporal do raio médio das partículas colidais secundárias é mostrada na Figura 6. A taxa de crescimento exibe um comportamento descontinuado indicando que a formação e crescimento das partículas não pode ser associada a um mecanismo clássico e simples de transformação de fases.

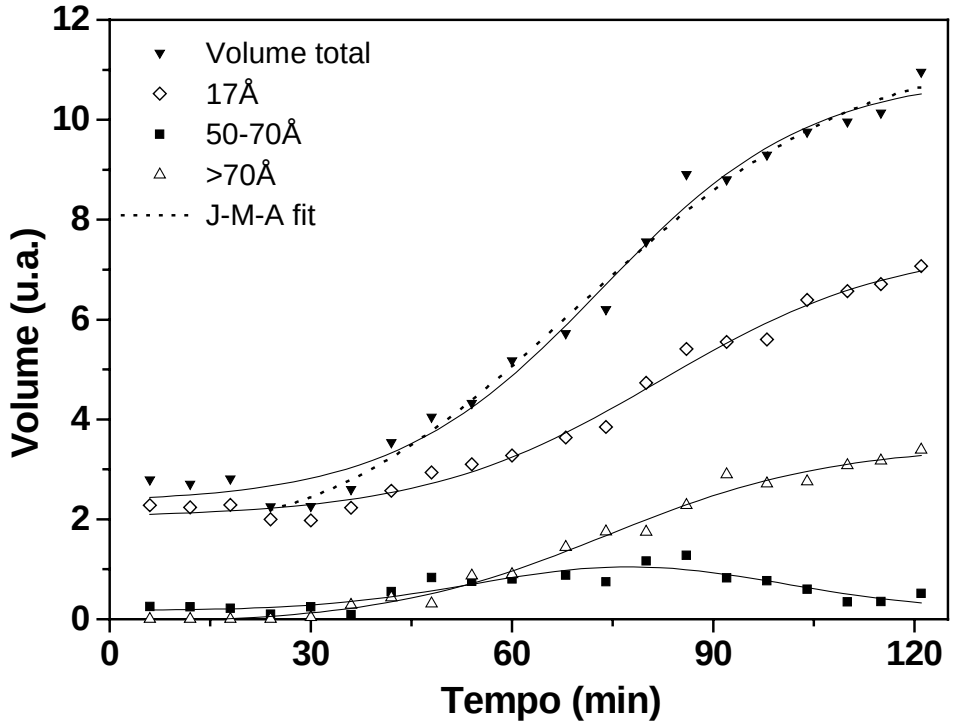


Figura 5 - Evolução temporal do volume total e do volume de cada família de partículas (partículas oligoméricas, primárias e secundárias), para LiOH, r=0,1, T=40°C. A curva pontilhada corresponde ao ajuste do modelo de J-M-A para a evolução do volume total.

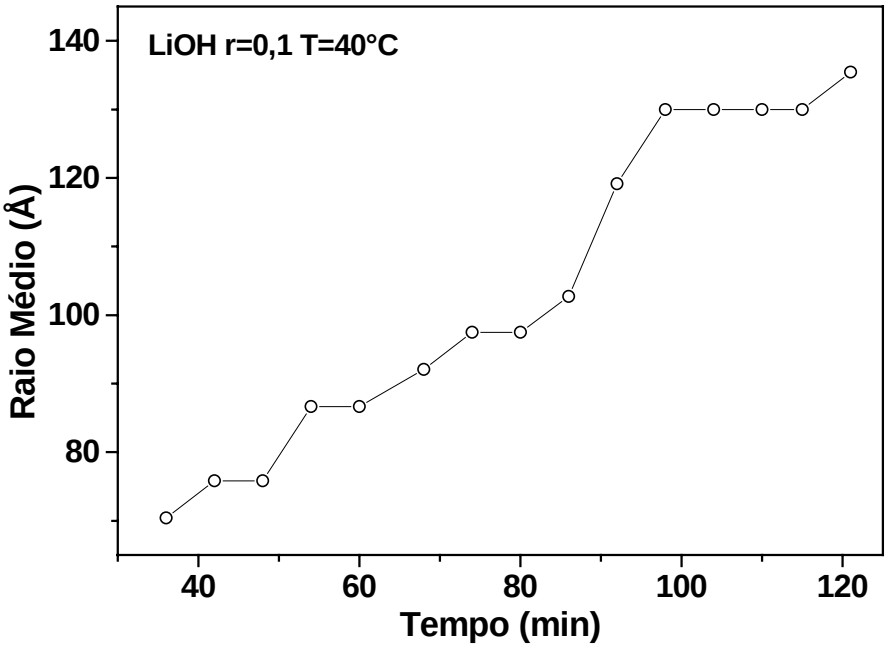


Figura 6 - Evolução temporal do tamanho médio das partículas coloidais obtidas a 40°C na presença de LiOH, r=0,1.

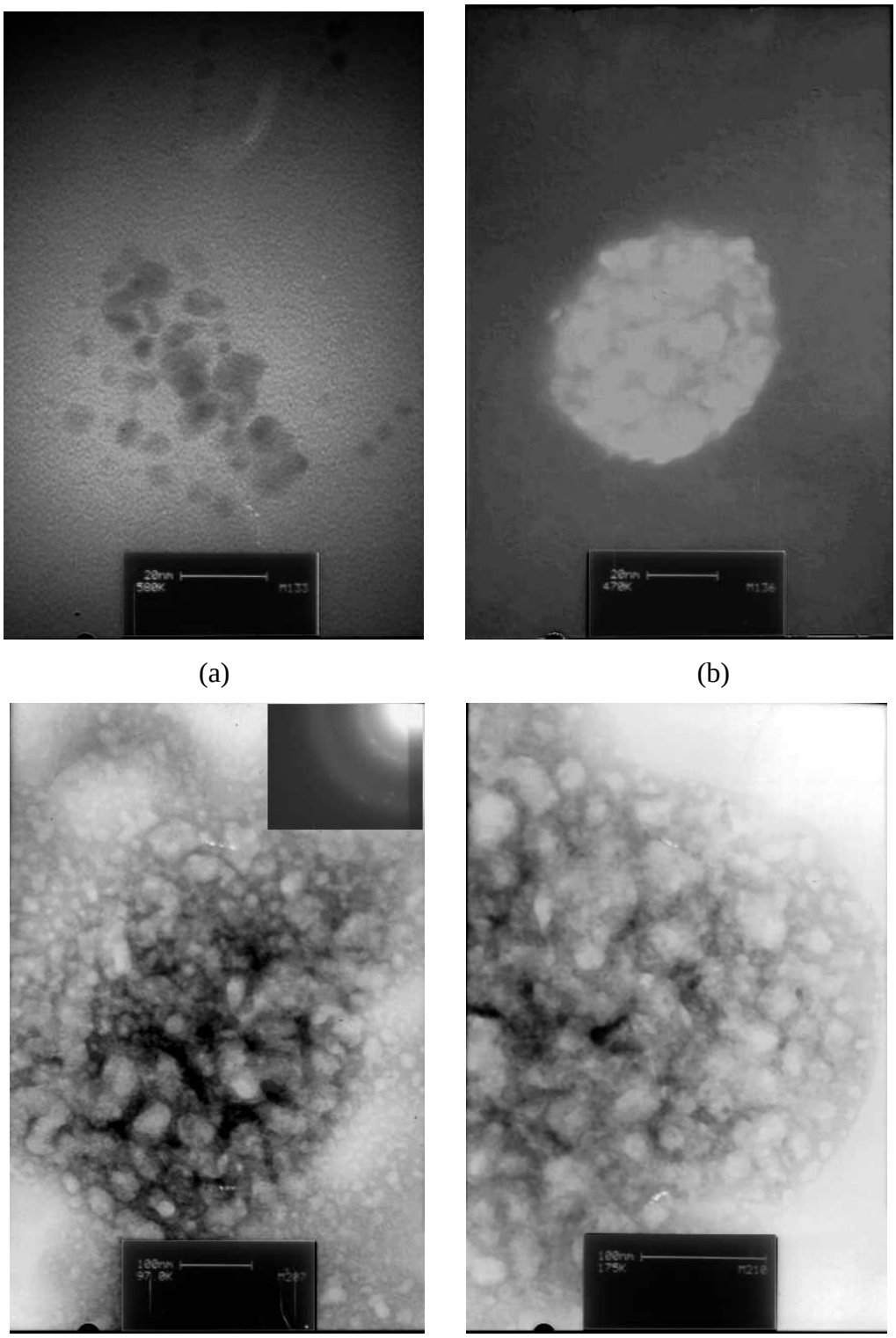
A Figura 7 mostra as micrografias de transmissão eletrônica típica do sistema coloidal, obtida após 30min de reação de hidrólise catalisada com LiOH (r=0,1) a 40°C. Todos os agregados apresentam estrutura aberta e tênue formada por partículas primárias de tamanho aproximado de 4 - 6 nm (Figura 7(a) e (b)). A difração de elétrons é formada por anéis (Figura 8), isto indica que a amostra é policristalina. As distâncias interplanares podem ser calculadas a partir da relação[8]:

$$d = \frac{16{,}43}{r} \qquad (10)$$

Onde, r é o raio do anel formado pela difração de elétrons e numerador resulta do produto entre a energia dos elétrons e a distância amostra - detector. Os valores obtidos a partir dos dois alos de difração (Figura 8) são 2,3Å e 1,3Å, que estão próximos às distâncias interplanares correspondentes aos planos (101) e (201) da estrutura hexagonal do óxido de zinco.

Os resultados de SAXS apresentados sugerem que a cinética de formação de partículas coloidais de ZnO é composta por dois estágios principais. Durante o primeiro estágio, ocorre a formação contínua de pequenos domínios (≅20Å), que nós chamamos oligômeros. O número destes oligômeros cresce com o tempo de reação, enquanto seu tamanho permanece constante (Figura 4).

Durante o segundo estágio são formados partículas coloidais primárias com um raio médio de ≅ 60Å, provavelmente em consequência da agregação dos oligômeros. O número de oligômeros aumenta continuamente, de modo que a taxa de agregação é sempre menor que a de formação. A agregação das partículas primárias coloidais (com um raio médio de ≅ 60Å) leva à formação de partículas secundárias com um raio médio da ordem de 100Å. A Figura de difração eletrônica (Figura 7 (c)) mostra que estas partículas são cristalinas, tipo wurtzita, sugerindo que elas são produzidas pela reação entre os pequenos oligômeros formados nos estágios iniciais do processo.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 7 – Microscopia eletrônica de transmissão das amostras dos pós obtidos após 30 minutos de reação a 40°C na presença de LiOH (r=0,1).

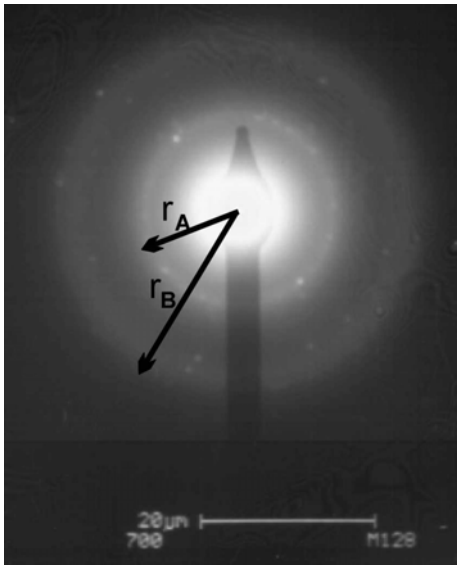


Figura 8 – Difração de elétrons correspondente a região mostrada na Figura 7(c)).

Nota-se claramente nas Figuras 4 e 5, que o número de partículas secundárias (com um raio de ≅100Å) cresce continuamente, enquanto o número de partículas primárias (R≅60Å), aumenta inicialmente alcançando um máximo e então diminui. Isto indica que as partículas coloidais secundárias são uma consequência da coagulação de partículas primárias. O crescimento de partículas coloidais de ZnO parece estar relacionado com a coagulação sucessiva de partículas. Como consequência deste processo de coagulação heterogênea, a taxa de crescimento não é contínua.

II.3.1.2. Evolução da Estrutura Local .

As Figuras 9 e 10 mostram a evolução dos espectros de EXAFS e das TF, respectivamente, para a cinética *in situ* da reação da solução precursora catalisada com LiOH (r=0,1) a 40°C. Estes espectros foram coletados a cada 12 minutos e mostram um ombro no pico situado entre 3 e 5 $Å^{-1}$ (Figura 9). As respectivas TF (Figura 10) mostram 2 picos principais, o primeiro em torno de 1,6Å referente a ligação Zn-O e o outro em torno de 2,9Å, referente a vizinhança Zn-Zn, cuja intensidade aumenta com o tempo de reação. Este comportamento indica o aumento do número de vizinhos Zn-Zn, devido ao crescimento das partículas primárias. Para tempos de reação superiores a 4h, as TF

apresentam uma forma característica do ZnO, com a presença do terceiro pico localizado em 4Å.

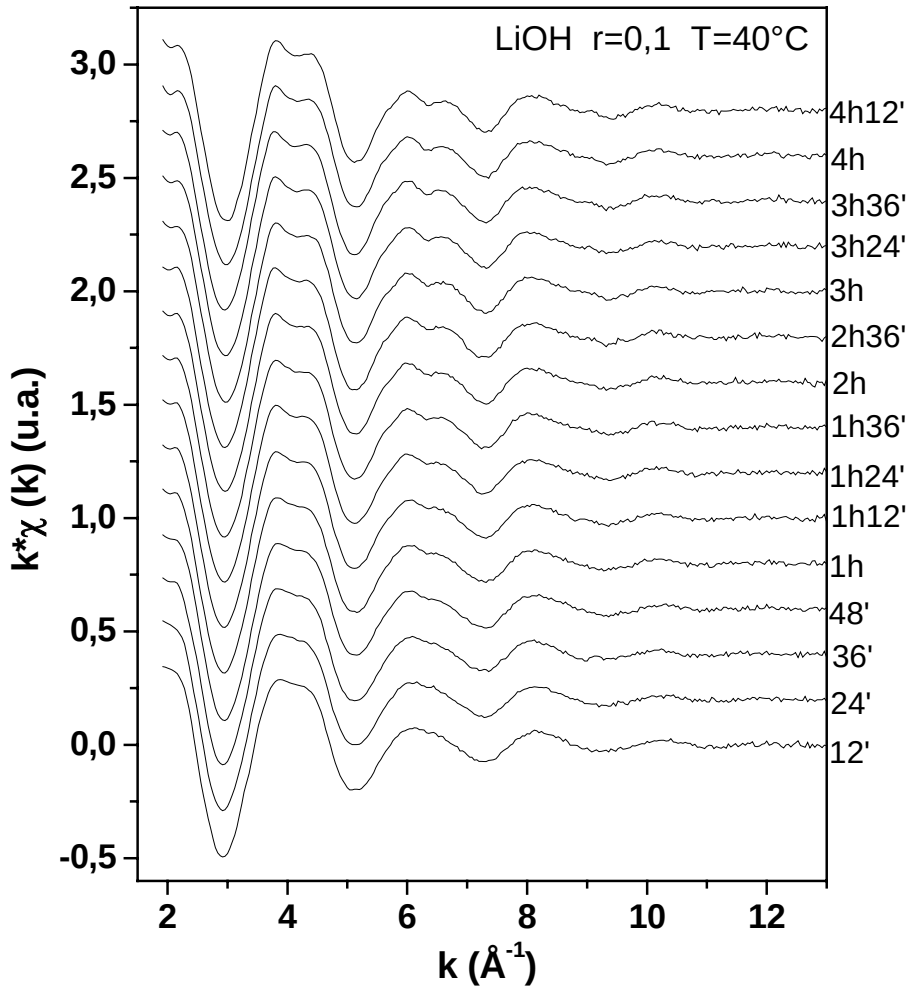


Figura 9 - Evolução dos espectros de EXAFS na borda K do zinco coletadas *in situ* durante a reação a 40°C da solução precursora na presença de+ LiOH (r=0,1).

Os resultados do ajuste dos parâmetros estruturais, considerando apenas a primeira esfera de coordenação, são apresentados na Tabela II. Não observa-se mudanças no número de vizinhos Zn-O na primeira esfera de coordenação, que permanece em torno de 4. Embora seja possível visualizar uma evolução estrutural

envolvendo as demais esferas de coordenação, a precisão dos dados coletados não permite um tratamento mais aprofundado.

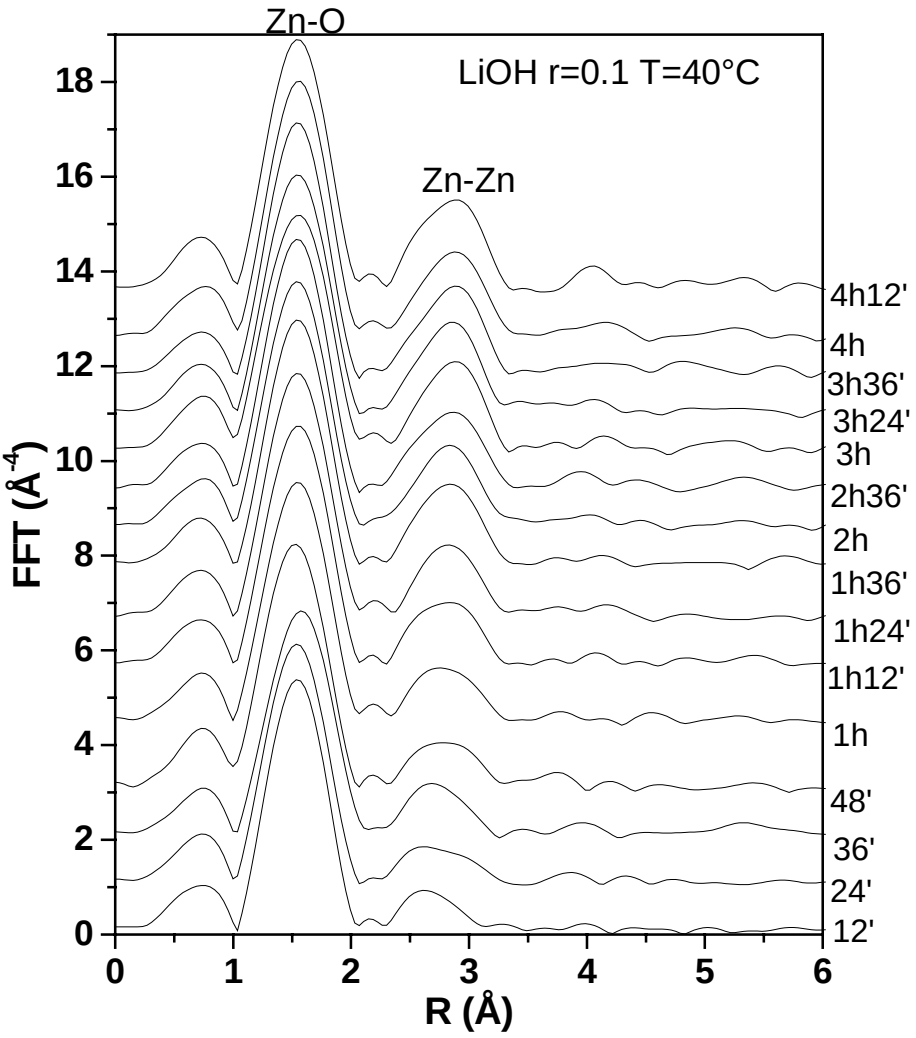


Figura 10 - Evolução da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS referentes a borda K do zinco, coletadas *in situ* durante a reação a 40°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1).

Tabela II – Evolução dos parâmetros estruturais, referentes a primeira esfera de coordenação (Zn-O), durante a reação a 40°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1).

Tempo (min.)	N	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)
12	3,7	1,98	0,082	0,38
24	3,7	1,98	0,082	0,21
36	3,8	1,98	0,085	0,33
48	3,6	1,97	0,080	0,07
60	3,8	1,98	0,083	0,18
72	3,8	1,98	0,083	0,39
84	3,8	1,98	0,083	0,49
96	3,8	1,98	0,096	0,18
108	4,0	1,98	0,094	0,32
120	4,0	1,98	0,092	0,46
132	3,9	1,98	0,091	0,53
156	3,9	1,98	0,091	0,60
168	4,0	1,98	0,091	0,77
180	3,8	1,97	0,090	0,19
192	3,7	1,98	0,090	0,98
204	3,7	1,98	0,092	0,98
216	3,9	1,99	0,093	1,00
228	4,0	1,97	0,088	0,23
240	3,7	1,98	0,088	0,44
252	3,6	1,98	0,088	0,60
264	3,7	1,98	0,089	0,74
276	3,9	1,98	0,092	0,91
288	3,9	1,98	0,091	0,91
300	3,9	1,98	0,091	0,95
312	4,0	1,98	0,092	0,95

II.3.1.3 – Efeito da temperatura na cinética de formação e crescimento

A influência da temperatura de hidrólise na formação das partículas coloidais foi avaliada por medidas de espalhamento de raios X a baixo ângulo. Os resultados obtidos durante a reação (LiOH, r=0,1) em condições isotérmicas a 50°C são mostrados na Figura 11, onde observa-se um aumento nas intensidades das curvas de SAXS com o tempo. Esta evolução é pronunciada durante os primeiros 24min e após este tempo observa-se uma pequena evolução das intensidades. O aumento da intensidade para baixos valores de q, caracteriza o crescimento das partículas.

A evolução temporal da função de distribuição volumétrica D (R), calculada pelo GNOM para diferentes curvas de SAXS é apresentada na Figura 12. De forma análoga à cinética a 40°C, observa-se dois estágios: no inicio há formação de pequenos oligômeros de ≅20Å, cujo número cresce rapidamente com o tempo, enquanto seu tamanho permanece constante; durante o segundo estágio formam-se partículas coloidais primárias com um raio médio de ≅60Å que resultam da agregação dos oligômeros. O número de oligômeros aumenta com o tempo e a agregação leva a formação de partículas secundárias com raio médio de ≅100Å.

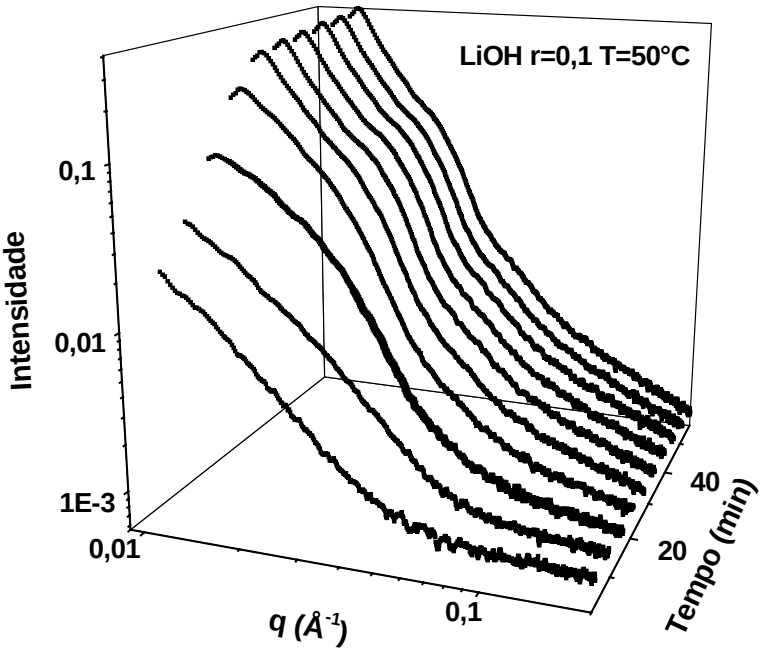


Figura 11 - Evolução temporal das curvas de SAXS em função de q durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1).

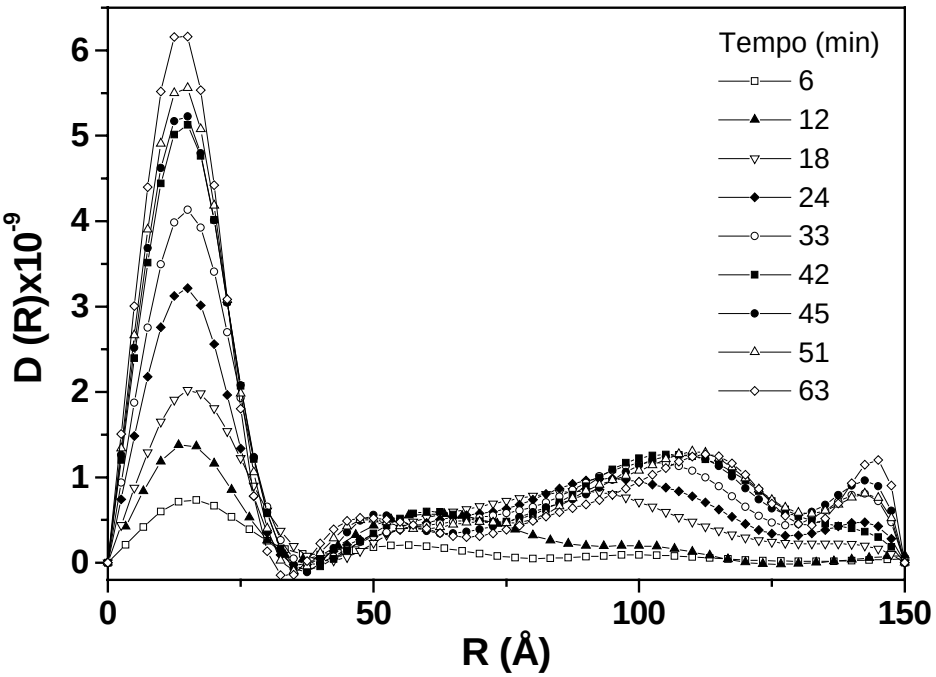


Figura 12 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho das partículas, durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1).

A Figura 13 mostra a evolução das curvas de SAXS com o tempo de síntese da amostra catalisada com LiOH, r=0,1 a 60°C. Observa-se que a intensidade aumenta rapidamente durante a hidrólise para baixos valores de q atingindo um máximo após 18min de reação, evidenciando um crescimento rápido das partículas. Em seguida a intensidade começa a diminuir, indicando a decantação das partículas. A evolução temporal da função de distribuição volumétrica D(R), calculada pelo GNOM para diferentes curvas de SAXS da Figura 13 é apresentada na Figura 14.

Ao contrário das demais temperaturas estudadas, inicialmente ocorre a formação de pequenos clusters de ≅20Å, cujo o número diminui com o tempo de reação, enquanto há um aumento no número de partículas primárias (≅70Å). Isto mostra que com o aumento da temperatura a cinética de formação dos oligômeros torna-se mais rápida, porém a evolução morfológica é similar à observada nas temperaturas menores.

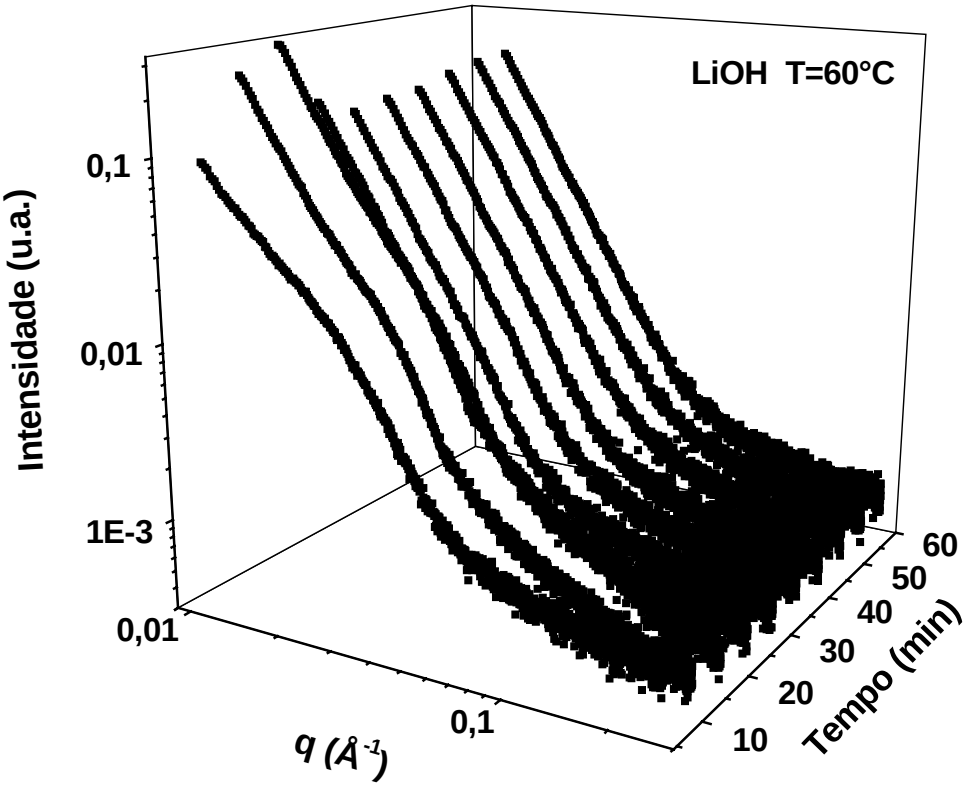


Figura 13 - Evolução temporal das intensidades de SAXS durante a reação a 60°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1).

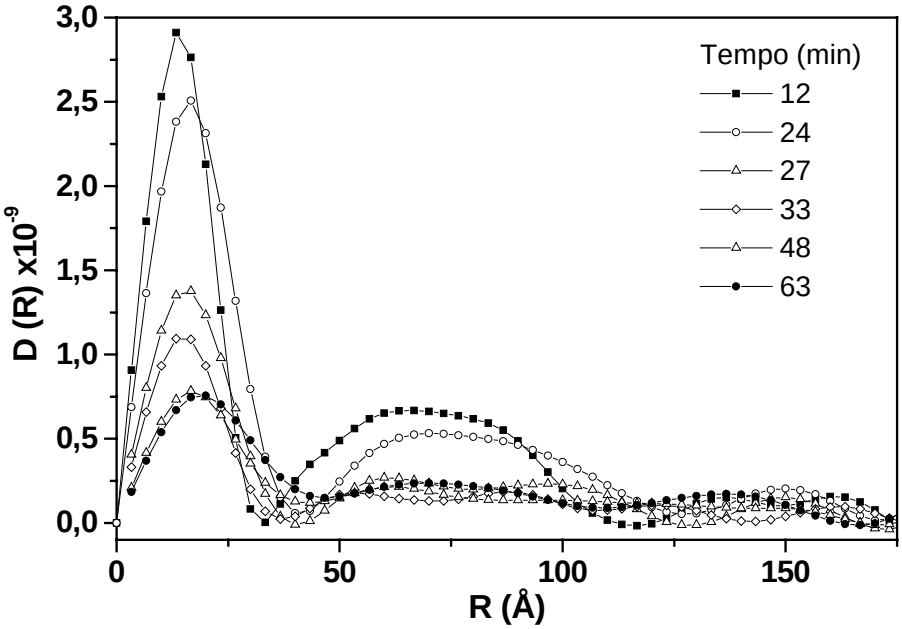


Figura 14 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho de partículas durante a reação a 60°C da solução precursora na presença de LiOH (r=0,1).

II.3.2 – Estudo da catálise ácida

II.3.2.1 - Cinética de Formação e Crescimento

A Figura 15 (a) e (b) apresenta a evolução da turbidez em função do tempo de reação em várias temperaturas, utilizando-se o ácido succínico como catalisador, com a razão de hidrólise de 0,01 e 0,05, respectivamente. Observa-se que a turbidez diminui com o tempo, o que pode resultar da baixa razão de hidrólise, que não favorece o crescimento das partículas ou pelo fato do ácido succínico não estar totalmente dissolvido.

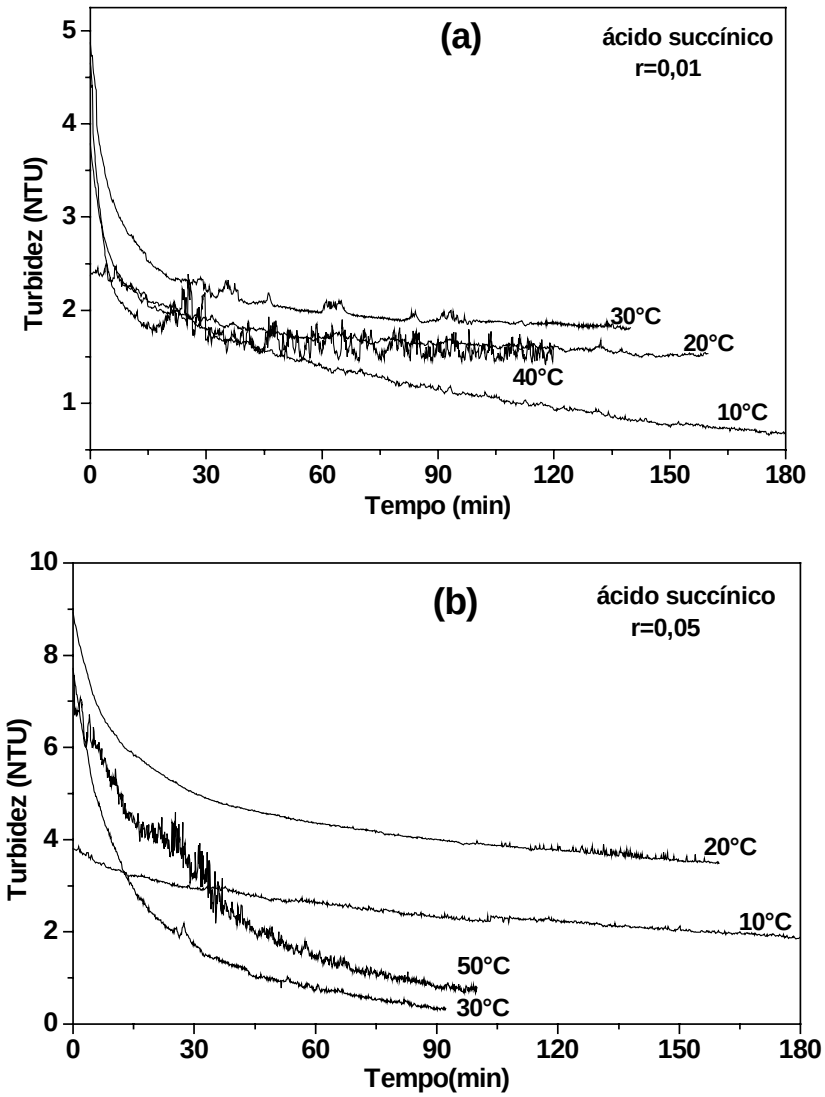


Figura 15 - Evolução da turbidez em função do tempo para as amostras catalisadas com ácido succínico (a) r=0,01 e (b) r=0,05, mantidas em diferentes temperaturas.

A Figura 16 apresenta a evolução da turbidez em função do tempo para várias temperaturas de reação na presença de ácido succínico, com a razão de hidrólise de 0,1. A 10°C a turbidez aumenta lentamente, indicando a formação de partículas. A 20°C estas partículas crescem rapidamente até atingir um máximo de turbidez. Neste ponto ocorre uma diminuição da turbidez que deve-se a decantação das partículas. Com o aumento da temperatura, este máximo aparece em tempos menores, sendo que a 50°C a turbidez aumenta bruscamente, e em menos de 10 minutos inicia-se a decantação. Isto indica que o aumento da temperatura leva ao aumento a taxa de crescimento e de agregação das partículas.

De maneira análoga à catálise básica, observa-se duas etapas: uma primeira etapa de formação de partículas, em que a turbidez aumenta e a evolução temporal apresenta uma forma sigmoidal; uma segunda etapa (após 20 min.) onde há uma diminuição rápida da turbidez, devido ao crescimento e subseqüente decantação das partículas coloidais. A tendência à decantação aumenta com a temperatura, e para a razão de hidrólise de 0,1 as suspensões coloidais formadas acima de 20°C são praticamente instáveis.

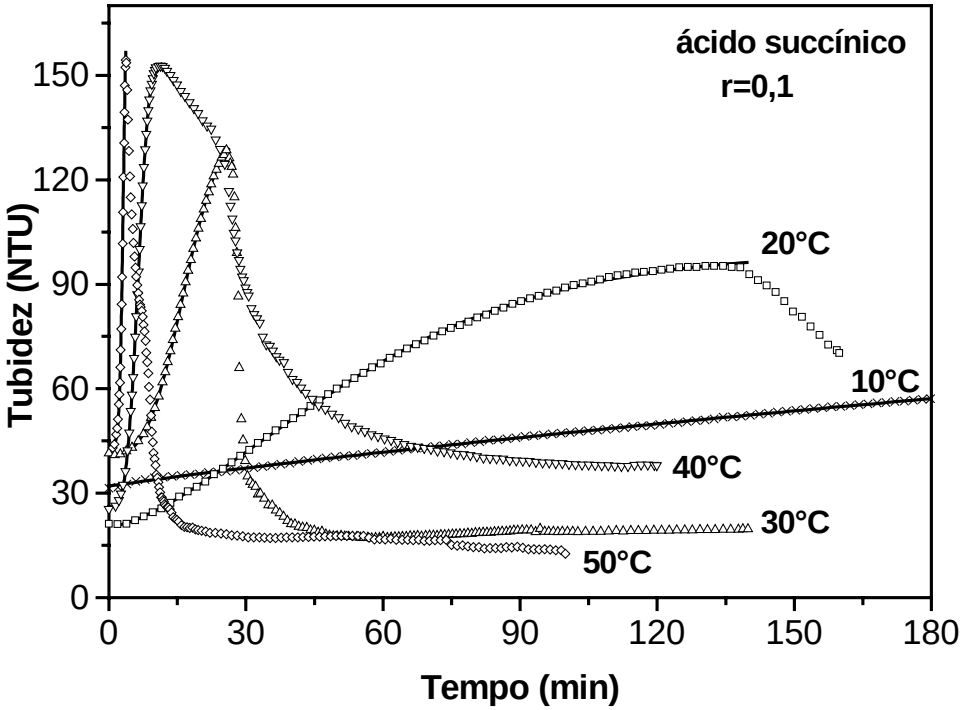


Figura 16 - Evolução da turbidez com o tempo de reação em diferentes temperaturas para as amostras catalisadas com ácido succínico (r=0,1).

Os dados experimentais apresentados na Figura 16 foram tratados usando-se o modelo de J-M-A (equação 9) e os ajustes são representados nesta Figura pela linhas contínuas. Os valores dos parâmetros ajustados são mostrados na Tabela III. Observamos que o valor do expoente dinâmico n aumenta com o aumento da temperatura, e o comportamento cinético das amostras catalisadas a 40°C sugere um crescimento tridimensional. A diminuição da constante de tempo com o aumento da temperatura é concordante com uma maior facilidade de formação e crescimento de partículas.

Tabela III – Parâmetros fitados no modelo de J-M-A para as amostras catalisadas com ácido succínico, r=0,1, nas temperaturas entre 10 e 50°C: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico

Catalisador	Temperatura (°C)	τ_o	τ_{max}	t_o (min)	n
Ácido succínico	10	32	149	825	0,9
Ácido succínico	20	20	99	63	1,5
Ácido succínico	30	41	133	18	3,0
Ácido succínico	40	26	153	7	3,8
Ácido succínico	50	44	166	3	6,5

A Figura 17 mostra a evolução das curvas de SAXS com o tempo de síntese da amostra catalisada com ácido succínico, r=0,1 a 50°C. Observa-se uma pequena evolução de intensidade tanto na região de baixos valores de q quanto na de altos valores. A Figura 18 mostra a evolução temporal da função de distribuição volumétrica D(R), calculadas a partir das curvas de SAXS. Neste caso também há um aumento da família situada próximo a 20Å, evidenciando a formação dos oligômeros. Além disso, a função de distribuição volumétrica entre 60 e 90Å, embora pareça bimodal, não mostra uma evolução contínua com o tempo de reação.

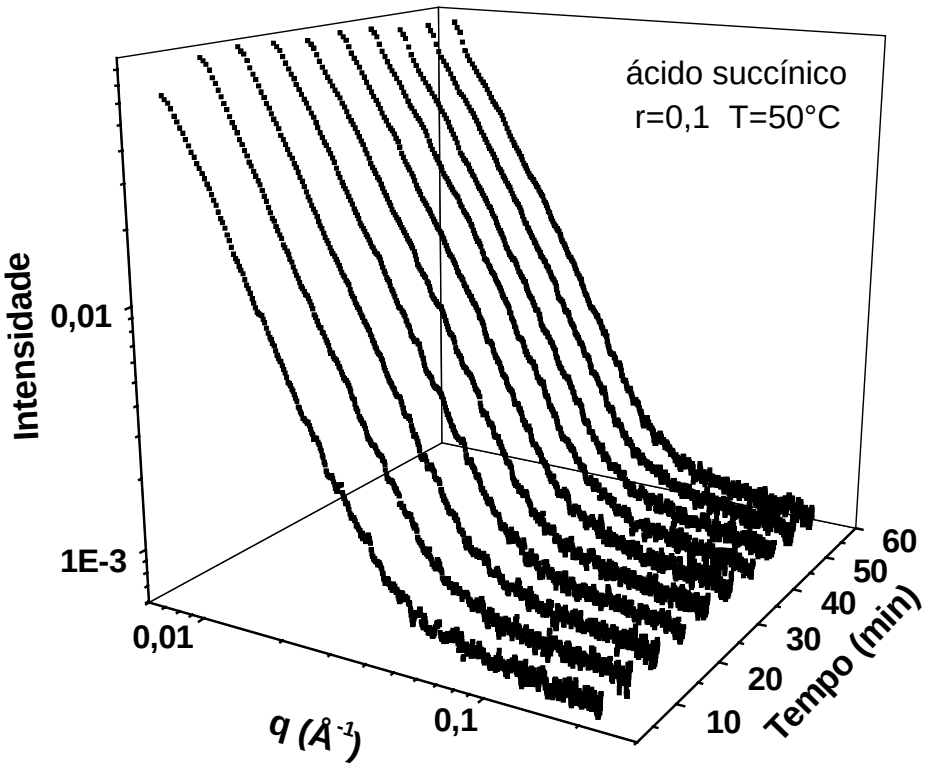


Figura 17 - Evolução temporal das curvas de SAXS durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,1.

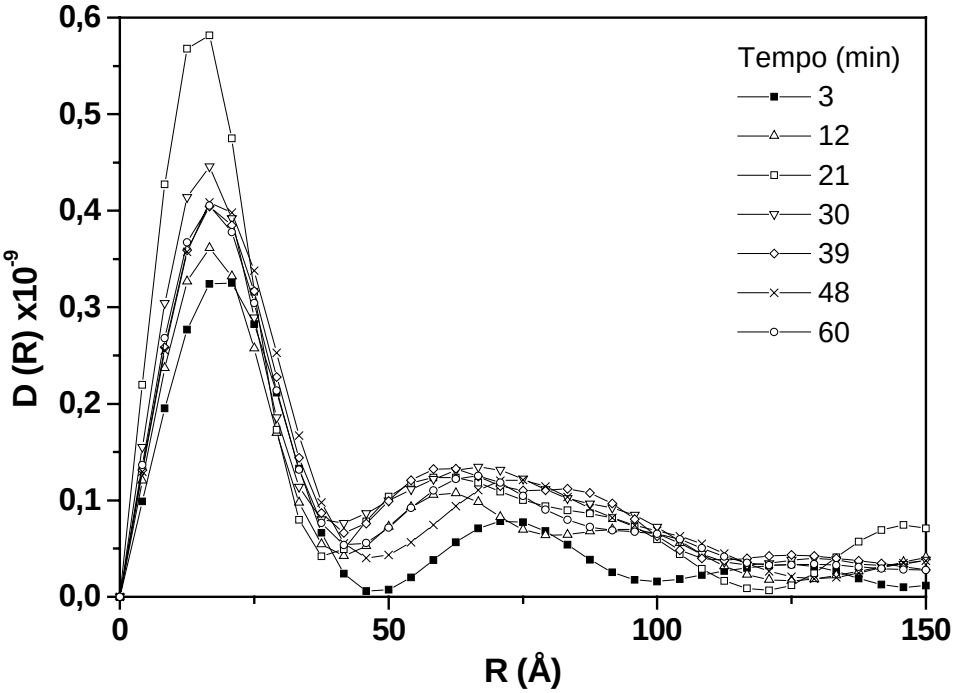


Figura 18 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho de partículas, durante a reação a 50°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,1.

II.3.2.2 Evolução da Estrutura Local

As Figuras 19 e 20 mostram a evolução dos espectros de EXAFS e das TF, respectivamente, durante a reação catalisada com ácido succínico (r=0,5) a T=10°C. A evolução dos espectros de EXAFS (Figura 19) não é tão marcante como as observadas na catalise básica (LiOH). Com o aumento tempo de reação ocorre um pequeno aumento do ombro localizado em k ≅ 4Å, enquanto nas TF (Figura 20) observa-se os picos situados em 1,6Å e em 2,60Å e uma pequena evolução do segundo pico.

A Tabela IV apresenta os parâmetros estruturais calculados para a primeira esfera de coordenação (Zn-O) para a amostra catalisada com ácido succínico. Nota-se um pequeno aumento no número de primeiros vizinhos Zn-O (N>4), e da distância média Zn-O com o tempo de reação (≅ 1,99Å) em relação às amostras obtidas na hidrólise básica.

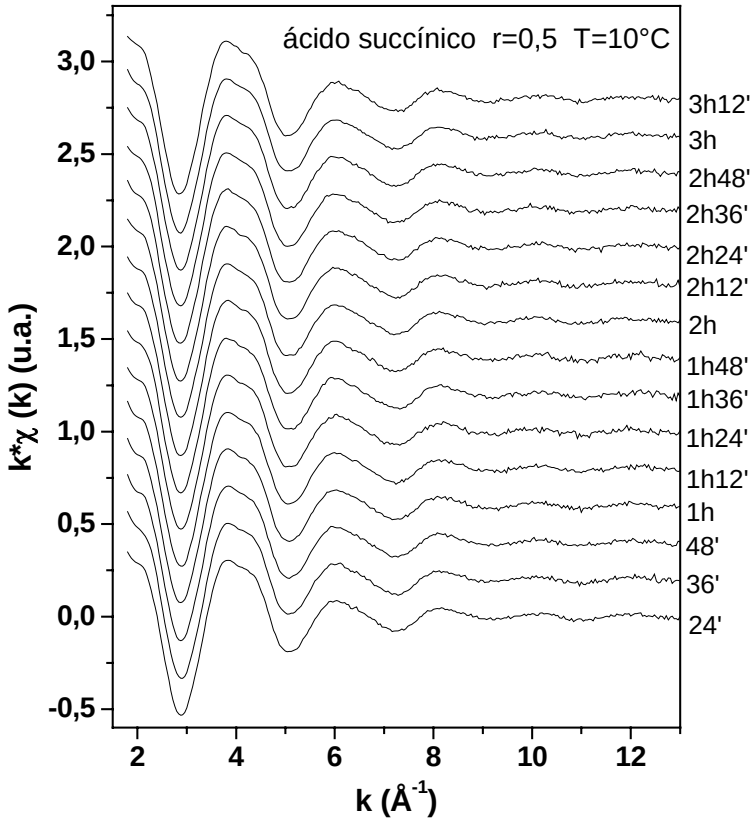


Figura 19 - Evolução dos espectros de EXAFS na borda K do zinco, coletados *in situ* durante a reação a 10°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,5.

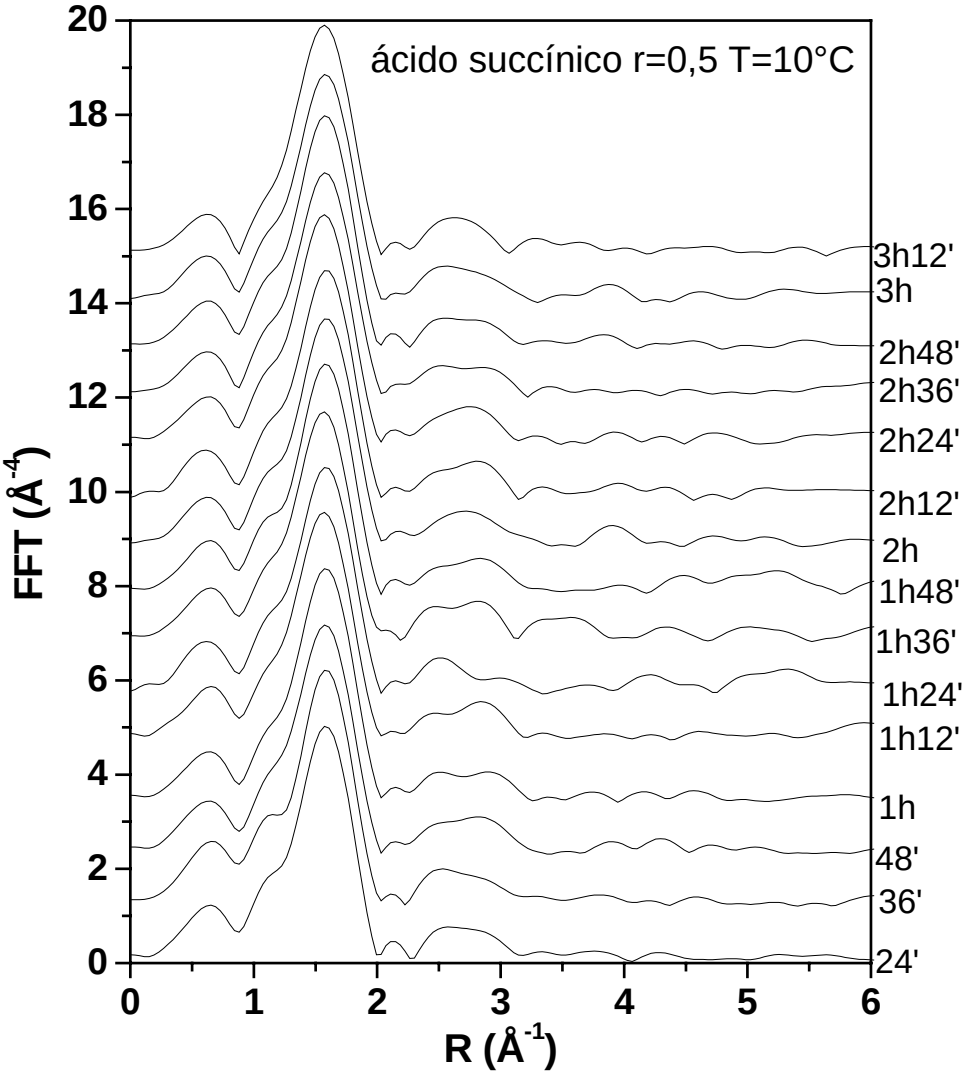


Figura 20 - Evolução da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS coletados *in situ* durante a reação a 10°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,5.

Tabela IV – Evolução dos parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação (Zn-O) durante a reação a 10°C da solução precursora na presença de ácido succínico, r=0,5.

Tempo (min)	N	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)
12	4,4	1,99	0,093	-0,32
24	4,3	1,99	0,092	-0,44
36	4,3	1,99	0,092	-0,42
48	4,3	1,99	0,093	-0,55
60	4,2	1,99	0,093	-0,59
72	4,2	1,99	0,093	-0,66
84	4,2	1,99	0,090	-0,74
96	4,2	1,99	0,092	-0,74
108	4,2	1,99	0,092	-0,74
120	4,2	1,99	0,092	-0,74
132	4,3	1,99	0,092	-0,89
144	4,2	1,99	0,091	-0,60
156	4,3	1,99	0,091	-0,60
168	4,2	1,99	0,092	-0,60
180	4,2	1,99	0,092	-0,60

II.3.2.3 - Efeito do ácido acético

A Figura 21 apresenta a evolução da turbidez em função do tempo para as amostras catalisadas com ácido acético glacial (r=0,5). Observa-se uma diminuição da turbidez nos primeiros minutos de reação, seguido por um aumento lento. Nestas condições não foi observado um máximo da turbidez, típico da decantação, indicando que em presença de ácido acético formam-se partículas menores que nos casos anteriores.

Os dados experimentais da turbidez em função do tempo para as amostras catalisadas com ácido acético, r=0,5 também foram ajustados ao modelo de J-M-A (equação 9) e estão representados na Figura 21 pelas linhas contínuas. Os valores dos

parâmetros ajustados são mostrados na Tabela V. Observa-se que o valor do expoente dinâmico n ≅ 2 para todas as temperaturas de hidrólise, sugere um crescimento unidirecional, formando partículas alongadas em todas as temperatura estudadas.

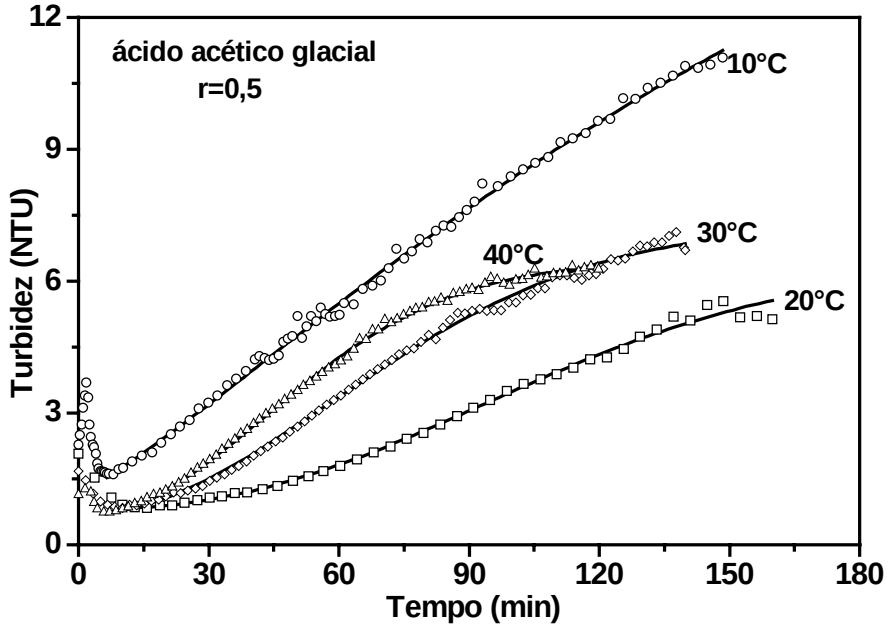


Figura 21 – Evolução da turbidez em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para as amostras catalisadas com ácido acético glacial (r=0,5).

Tabela V – Parâmetros ajustados no modelo de J-M-A para as amostras catalisadas com ácido acético glacial, r=0,5, nas temperaturas entre 10 e 40°C: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico.

Catalisador	Temperatura (°C)	τ_o	τ_{max}	t_o (min)	n
Ácido acético	10	1	19	174	1,2
Ácido acético	20	0,8	7,6	137	2,2
Ácido acético	30	0,7	7,3	83	2,0
Ácido acético	40	0,7	6,4	60	2,0

II.3.3 – Estudo da reação na presença de água

II.3.3.1. Cinética de formação e crescimento

A Figura 22 apresenta a evolução da turbidez em função do tempo para as amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05) mantidas em temperaturas entre 20 e 70°C. Até 20°C a turbidez aumenta lentamente, e acima desta temperatura há um aumento rápido seguido por um máximo nas curvas. A medida que a temperatura aumenta este máximo de turbidez é atingido com maior rapidez, evidenciando instabilidade da dispersão frente a decantação das partículas.

Os dados experimentais foram ajustados ao modelo de J-M-A (equação 9) e estão representados na Figura 22 pelas linhas contínuas. Os valores dos parâmetros ajustados são mostrados na Tabela VI, e verifica-se que o valor do expoente dinâmico, n, aumenta com o aumento da temperatura de reação. A diminuição da constante de tempo (t_o) com o aumento da temperatura de hidrólise é concordante com uma maior facilidade de formação e crescimento de partículas.

Tabela VI – Parâmetros fitados no modelo de J-M-A para as amostras preparadas com adição de água destilada, r=0,05, nas temperaturas entre 20 e 70°C.: τ_o e τ_{max} são os valores de turbidez no início e no final da transformação, t_o é o tempo característico e n o expoente dinâmico

Catalisador	Temperatura (°C)	τ_o	τ_{max}	t_o (min)	n
H_2O	20	15,2	166,9	49	0,8
H_2O	30	6	178,6	14	2,8
H_2O	40	7,2	234,3	12	4,7
H_2O	70	11,9	272,9	9	11

A Figura 23 mostra a evolução temporal *in situ* das curvas de SAXS, das soluções precursoras contendo água, r=0,05 medidas durante a reação a 60°C. Nos primeiros minutos observa-se uma diminuição nas intensidades com o avanço da reação e em seguida inicia-se o aumento da intensidade. Esta evolução é mais pronunciada para baixos valores de q, onde há um aumento abrupto após 40 minutos de reação.

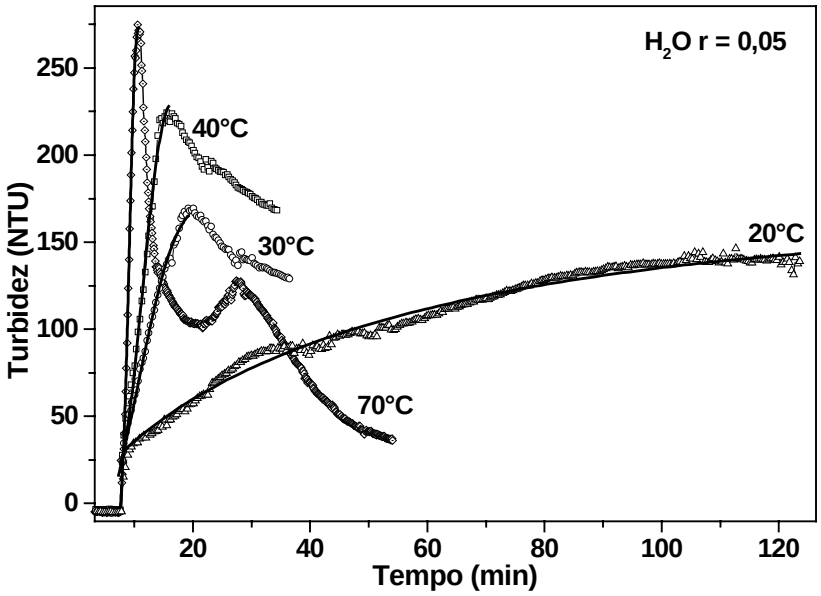


Figura 22 – Evolução da turbidez em função do tempo de reação em diferentes temperaturas para as amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05).

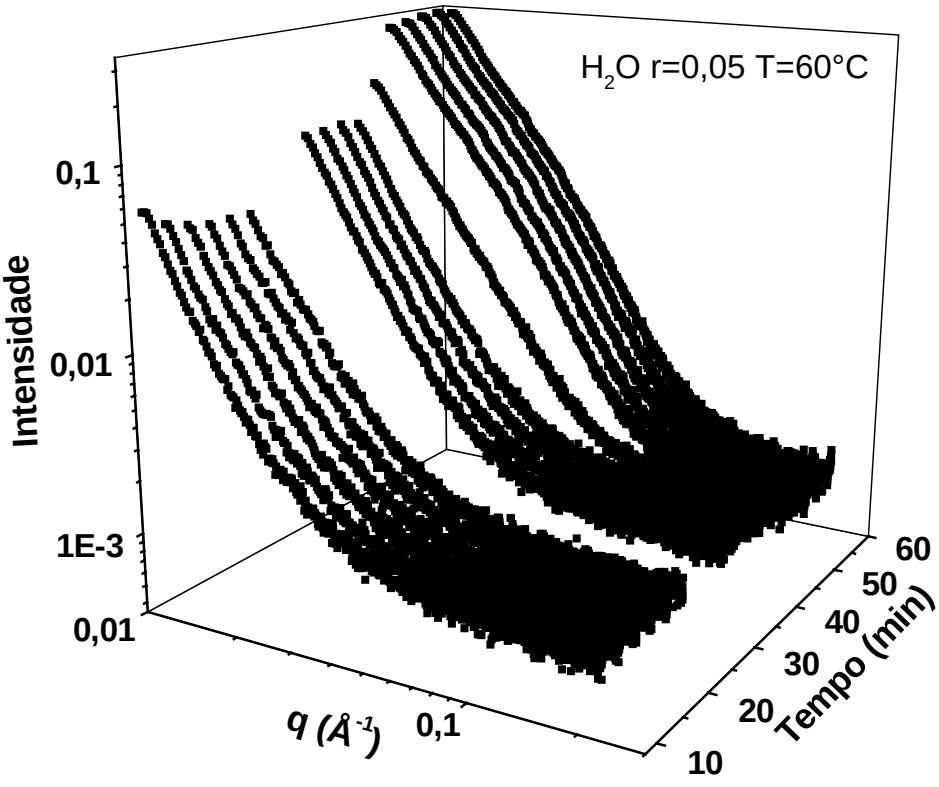


Figura 23 - Evolução temporal das curvas de SAXS, durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05).

A Figura 24 mostra a evolução temporal da função de distribuição volumétrica, D(R), calculada através do programa GNOM a partir das curvas de SAXS. Durante os primeiros 51 minutos de reação observa-se uma distribuição de tamanho monomodal, com um único pico localizado em R≅20Å. A posição deste pico é invariante com o tempo, enquanto sua intensidade diminui até atingir um valor constante após 12 minutos de reação. Após 51 minutos, observa-se um novo pico centrado em R≅60Å, e a distribuição volumétrica torna-se bimodal. A partir daí o número de oligômeros e de partículas aumenta sugerindo uma mudança no mecanismo de formação das espécies condensadas.

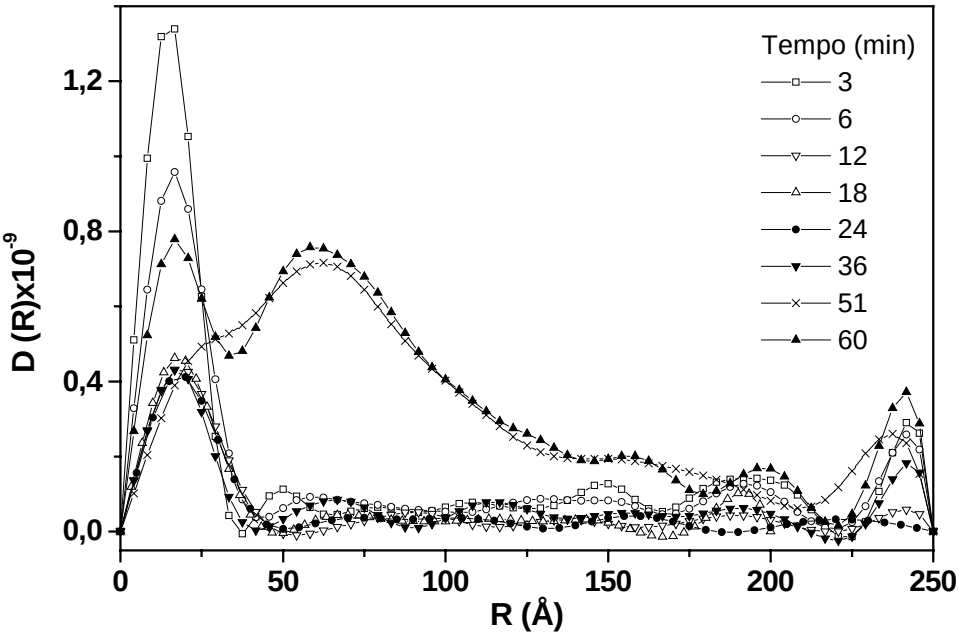
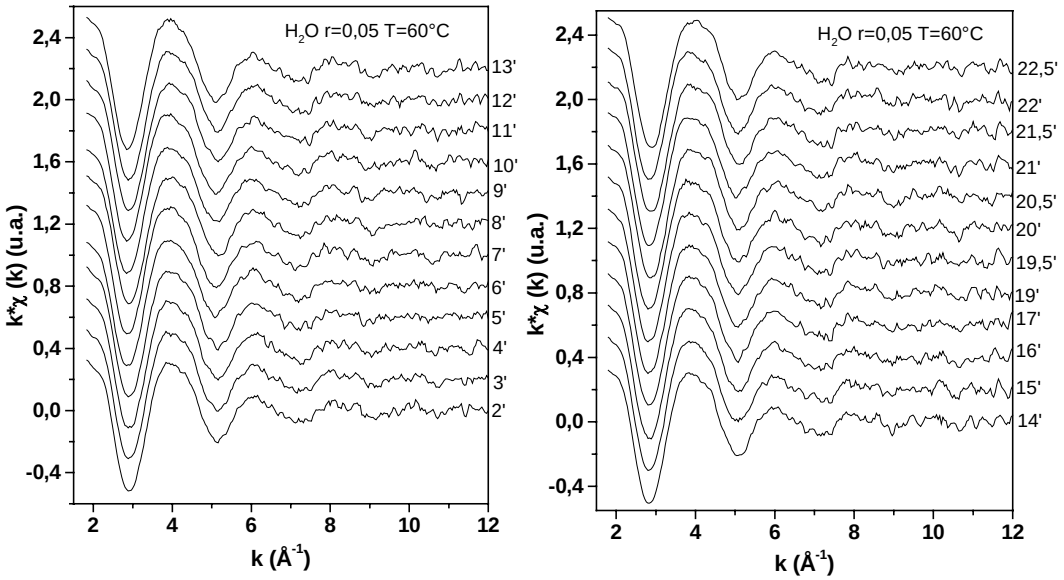


Figura 24 - Evolução das distribuições volumétricas de tamanho des partículas durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05).

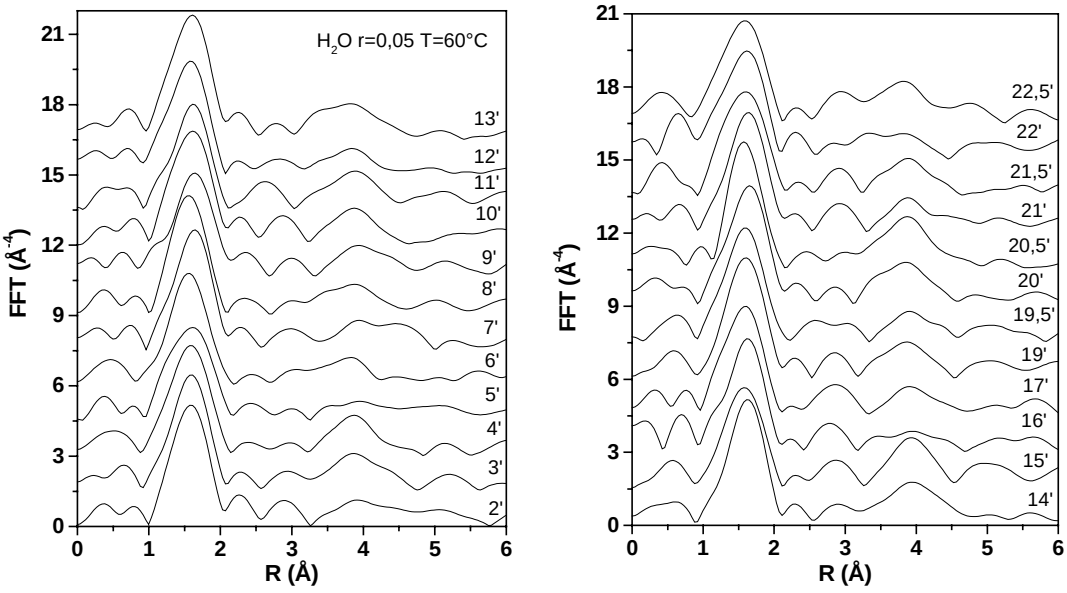
II.3.3.2. Evolução da estrutura local

As Figuras 25 e 26 mostram uma seleção de espectros de EXAFS extraídos na borda K do zinco (9659 eV), coletados *in situ* a cada 30s, durante reação do da solução precursora contendo H_2O (r=0,05) a 60°C, e suas respectivas TF. Embora os espectros sejam muito menos estruturados, pode-se verificar a semelhança com aqueles obtidos na análise das amostras catalisadas por base. Considerando a forma das TF, a



(a) (b)

Figura 25 - Evolução dos espectros de EXAFS na borda K do zinco, durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05).



(a) (b)

Figura 26 - Evolução e da transformada de Fourier (TF) dos espectros de EXAFS, durante a reação a 60°C das amostras preparadas com adição de água destilada (r=0,05).

informação estrutural que pode ser obtida está limitada aos dois primeiros picos, isto é, entre 1 e 3,5Å. O primeiro pico, atribuído a contribuição dos 4 oxigênios coordenados ao Zn não apresenta evolução durante a cinética como mostra a Tabela VII. Entretanto, a intensidade do 2° pico, referente a contribuição Zn-Zn aumenta ligeiramente e sua posição desloca-se de 2,8 para 3,0Å após 22,5min de hidrólise. Este aumento na intensidade indica um aumento no número de vizinhos e pode ser associado ao crescimento das partículas, o que já foi evidenciado por SAXS (Fig.24). Deve-se notar que após 22,5min os espectros EXAFS coletados apresentaram variação no coeficiente de absorção, tornando a relação sinal/ruído inadequada à continuidade da aquisição de dados. Como foi observado durante as medidas de turbidez (Fig.22) e de SAXS (Fig.24), após este tempo aparecem agregados maiores que decantam. Provavelmente a formação e decantação destes agregados inviabilizaram a caracterização estrutural após 22 min de hidrólise *in situ*.

Tabela VII – Evolução dos parâmetros estruturais da primeira esfera de coordenação (Zn-O) durante a reação a 60°C da solução precursora na presença de H_2O, r=0,05.

Tempo (min)	N	R (Å)	σ (Å)	ΔE (eV)
2	3,4	2,01	0,080	0,89
3	3,6	2,01	0,083	1,16
4	3,6	2,01	0,085	1,48
5	3,8	2,01	0,092	1,72
6	3,6	2,01	0,085	1,31
7	3,7	2,01	0,085	1,62
8	3,6	2,02	0,084	2,14
9	3,4	2,02	0,083	0,97
10	3,5	2,01	0,082	1,54
11	3,5	2,01	0,088	1,85
12	3,6	2,01	0,084	1,18
13	3,6	2,01	0,081	1,18
14	3,7	2,02	0,083	1,73
15	3,9	2,01	0,096	1,62
16	4,0	2,03	0,092	3,03
17	3,8	2,02	0,092	2,01
19	3,8	2,01	0,089	1,92
19,5	3,6	2,01	0,087	1,89
20	3,7	2,02	0,085	2,22
20,5	3,9	2,01	0,088	1,71
21	3,4	2,02	0,081	1,88
21,5	3,7	2,02	0,089	2,19
22	3,7	2,02	0,085	3,19
22,5	3,9	2,02	0,093	1,96

II.4 - CONCLUSÕES PARCIAIS

Independentemente da natureza do catalisador , a formação das partículas coloidais de ZnO pode ser descrita por um mecanismo de transformação de fases compreendendo 2 estágios. No primeiro estágio de transformação de fases são formados pequenos oligômeros, que se agregam no segundo estágio dando origem às partículas coloidais primárias. Este processo é termicamente ativado.

O processo de crescimento das partículas coloidais é descontínuo, indicando a predominância de um mecanismo de agregação por coagulação heterogênea.

A estrutura das partículas coloidais é dependente do catalisador. No caso da catálise básica e neutra o Zn é tetraedricamente coordenado pelo oxigênio, enquanto na catálise ácida o número de coordenação e a distância Zn-O aumentam ligeiramente.

II.5 - REFERÊNCIAS

[1] J.P. Jolivet, *De la Solution à l'Oxide*, Inter Éditons et CNRS Éditions, Paris (1994).

[2] R.K. Iler, *The Chemistry of Sílica*, Woley, New York (1979).

[3] C.J. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, San Diego, L.A. (1990).

[4] A.M. Flank, A. Fontaine, A. Lemmonier, C. Williamd, J. Phys. **L43** (1982) 315.

[5] A.M. Flank, A. Fontaine, A. Lemmonier, C. Williams, D. Raoux, N.I.M. **208** (1983) 651.

[6] H. Tolentino, E. Dartyge, A. Fontaine, D. Tourillon, J. Appl. Cryst. **21** (1988) 15.

[7] M. Strzelczyk, P. Müller-Buschbaum, M. Tolan, W. Press, Phys. Rev. B, **52** (23) (1995) 16869.

[8] D. Campbell, J.R. White, *Polymer Characterization: Physical Techniques*, Edited by Chapman & Hall, London, UK, 1991.

CAPÍTULO III

Estudo dos pós após a reação de hidrólise

III - ESTUDO DOS PÓS OBTIDOS APÓS A HIDRÓLISE

O principal objetivo desta etapa do trabalho foi compreender a influência dos diferentes catalisadores na estrutura e morfologia dos sólidos formados.

III.1- PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

III.1.1 – Materiais

A solução precursora foi hidrolisada na presença de diferentes catalisadores em diferentes temperaturas, como indica o fluxograma abaixo (Figura 1). Esperou-se a decantação das partículas, extraiu-se o sobrenadante com uma seringa, e em seguida os "precipitados" foram secos em estufa a 50°C.

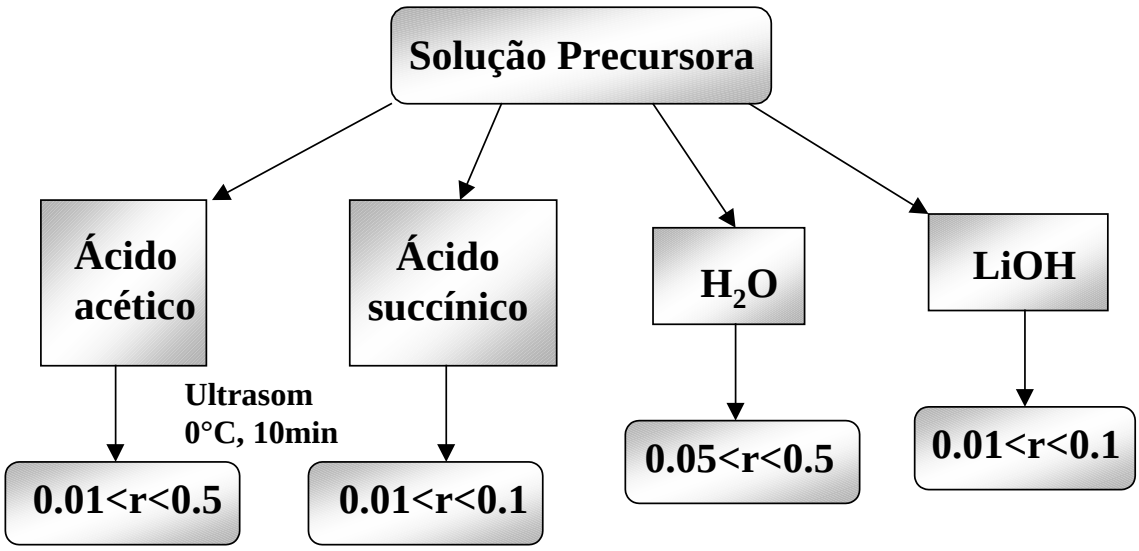


Figura 1 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras.

III.1.2 – Método de caracterização

Os pós obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (IV), análise térmica (TG), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e EXAFS.

A morfologia de algumas amostras foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM - T330A, operando a 10KV. Os precipitados secos foram previamente depositadas sobre uma lâmina de mica e fixadas no porta-amostra utilizando esmalte incolor, em seguida, recobertas por uma fina camada de ouro, utilizando-se um metalizador Edwads Modelo S150B.

III.2 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

III.2.1 - Morfologia do pó

A Figura 2 mostra a evolução dos espectros no infravermelho em função da temperatura de hidrólise usada na preparação dos pós e do tipo de catalisador: ácido acético (r=0,5), ácido succínico (r=0,1) e hidróxido de lítio (r=0,1). As bandas em 620, 420, 400 e 280cm^{-1}, correspondentes a vibração de acetato de zinco, estão presentes em todos os pós independentemente das condições de síntese. Bandas comumente atribuídas às vibrações da estrutura wurtzita, são observados entre 420 e 550cm^{-1}. No caso dos pós derivados do ácido acético estas bandas são muito fracas, indicando a formação de pequena quantidade de partículas de óxido de zinco, o que é concordante com o pequeno valor da turbidez observado para estas soluções (capítulo II, Fig. 22). Isto sugere que o precursor não é totalmente hidrolisado, precipitando como acetato de zinco durante a secagem.

A relação entre as fases ZnO e $Zn(C_3H_3O_2)_2$ presentes pode ser avaliada pela razão entre as áreas integradas sob as bandas de absorção localizada no intervalo de 420 a 550cm^{-1}, e em 622cm^{-1} (Tabela I). Para as amostras catalisadas com hidróxido de lítio, esta razão aumenta de 1,4 para 2,4, enquanto para amostras catalisadas com ácido succínico varia de 2,3 para 2,5, quando a temperatura de síntese aumenta de 10 para 50°C. Isto indica que o avanço da reação de policondensação é favorecido tanto pelo

aumento da temperatura quanto pela catálise ácida, concordando com os resultados de turbidimetria apresentados no capítulo anterior (Capítulo II, Fig. 16 e 17).

A posição e intensidade das bandas características de dois modos ópticos de vibração em cristais tipo wurtzita ($\omega_{T//}$=377cm^{-1} e $\omega_{T\perp}$=406cm^{-1}) são influenciadas pela forma de partículas no caso de amostras microcristalinas. Como mostrado por Hayashi et al[1] a banda de absorção $\omega_{\perp}$ desloca- se para a r egião de baixas frequências com a mudança na forma das partículas de prolato alongado para oblato achatado. Como consequência, se microcristais de forma cilíndrica estão presentes as duas bandas são localizadas em torno de 380 e 530cm^{-1}; para esferas os modos $\omega_{//}$ e $\omega_{\perp}$ se sobrepõem resultando em uma única banda em torno de 490cm^{-1}; para partículas com forma de discos $\omega_{\perp}$ está localizada em 406 cm^{-1} e $\omega_{//}$ resulta em um pico extremanente fraco em torno de 580cm^{-1}. Portanto, a comparação entre o espectro experimental e as previsões teóricas pode fornecer informações sobre a forma das partículas.

No espectro experimental característico dos pós preparados a partir da hidrólise catalisada por ácido acético a 50°C aparecem dois picos de absorção em 340 e 516 cm^{-1}, sugerindo a presença de partículas alongadas (forma cilíndrica). Esta forma de partícula é concordante com o processo de crescimento unidirecional esperado para o expoente dinâmico do modelo de J-M-A n=2 (capítulo II, Tabela V). Para as amostras preparadas em presença de ácido succínico o espectro no infravermelho muda com a temperatura: na amostra obtida a 10°C aparece uma banda larga, com máximo em ≅480cm^{-1}, característico de pequenas partículas cristalinas esféricas. A formação de partículas de forma cilíndrica é evidenciada pelo aparecimento de duas novas bandas de absorção em 340 e 520cm^{-1} para as amostras preparadas a 20 e 30°C; a presença de uma banda larga em ≅520cm^{-1} para a amostra preparada a 40°C, caracteriza a presença de partículas com formatos distintos, em concordância com o valor fracionário do expoente cinético n=3,8 (capítulo II, Tabela III).

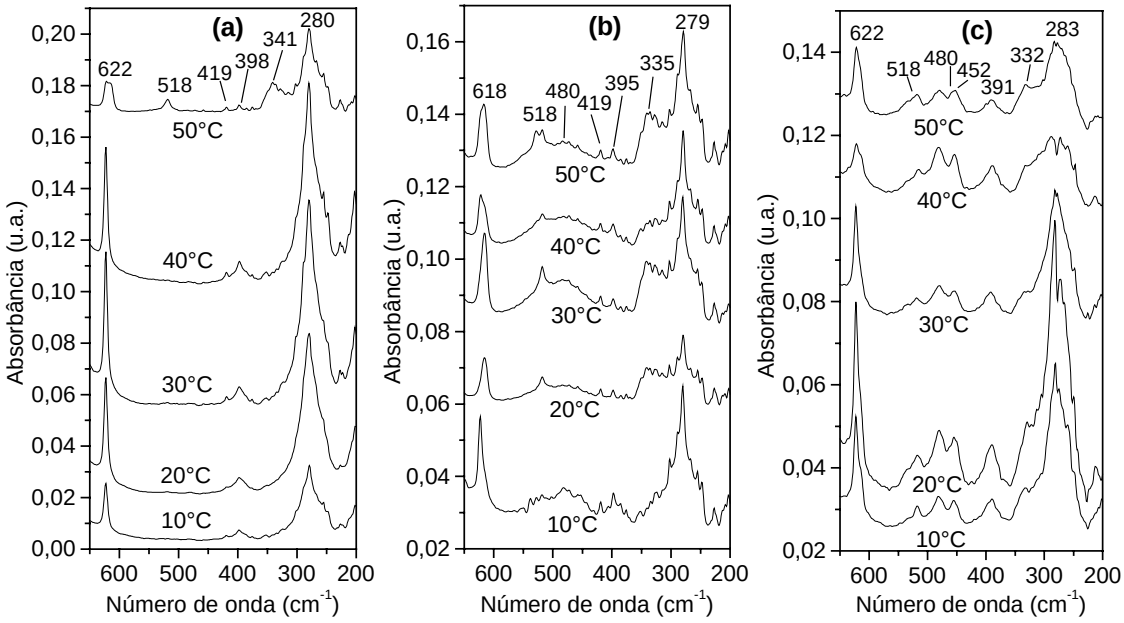


Figura 2 - Evolução dos espectros no infravermelho em função da temperatura para os catalisadores: (a) ácido acético glacial, (b) ácido succínico e (c) hidróxido de lítio.

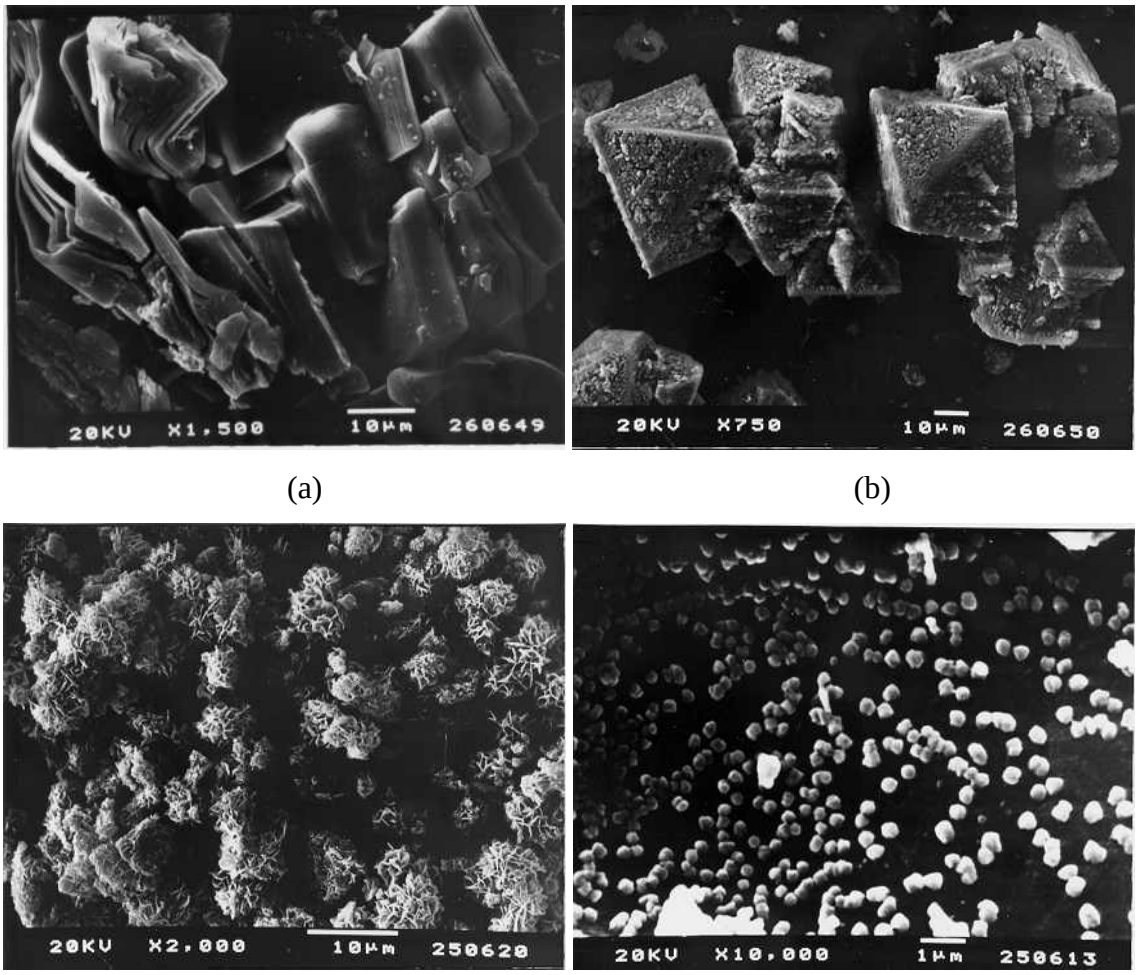
Tabela I – Valores da integração das áreas sob as bandas de absorção e da wurtzita (420 a 550 cm^{-1}; ΣA) e do acetato de zinco (622cm^{-1}; S) e da razão entre estas áreas.

LiOH	**10°C**	**20°C**	**30°C**	**40°C**	**50°C**
ΣA	0,41	0,86	0,43	0,90	0,53
S	0,29	0,45	0,25	0,17	0,21
ΣA/S	1,4	1,9	1,7	5,3	2,5
Ác. Succ.	**10°C**	**20°C**	**30°C**	**40°C**	**50°C**
ΣA	0,56	0,37	0,75	0,37	0,63
S	0,25	0,28	0,28	0,18	0,25
ΣA/S	2,6	2,6	2,7	2,1	2,6

Os espectros das amostras obtidas a partir da catalise com hidróxido de lítio são caracterizados por 4 picos de absorção distintos localizados em 340, 455, 480 e 520cm^{-1} e pela dependência das intensidades dos picos com a temperatura de síntese.

Estas características indicam uma mistura de partículas esféricas, planares e alongadas; a quantidade de partículas alongadas é menor para a amostra preparada a 40°C, enquanto partículas com forma de placas ou discos são majoritárias nas temperaturas estudadas.

A Figura 3 apresenta as micrografias eletrônicas de varredura correspondentes aos pós isolados após 200 minutos de reação a 50°C, evidenciando a dependência da forma das partículas com a natureza do catalisador. Para soluções catalisadas por ácido acético aparecem placas bem desenvolvidas (concordante com o valor do expoente n=2, capítulo II, Tabela V) e partículas prismáticas. Estas partículas são formadas pela agregação das placas face-face, como mostra claramente a micrografia da Figura 3a. Ampliando esta região, observamos que as placas são policristalinas, sendo formadas por partículas primárias alongadas, como sugerida na análise no infravermelho. A mistura de partículas prismáticas e esferulíticas é observada nas amostras obtidas a partir da catálise com ácido succínico. Ambas as morfologias resultam de processos de agregação: os prismas são formados pela agregação de partículas primárias esferoidais (Figuras 3b), enquanto que as esferulitas são formadas por pequenas placas e partículas em forma de agulha (Figura 3c). A presença destas formas é concordante com a análise das bandas de absorção de infravermelho, mostrada na Figura 2c. Partículas de formas esferoidais são majoritárias nas amostras catalisadas com LiOH (Figura 3d), sendo constituídas pela agregação de pequenas partículas primárias.



(a) (b)

(c) (d)

Figura 3 – Micrografias obtidas por MEV dos pós obtidos com auxílio de diferentes catalisadores : ácido acético (a), ácido succínico (b e c) e hidróxido de lítio (d)

Os resultados acima fornecem evidências de que mecanismo de formação de partículas coloidais de ZnO envolve processos de heterocoagulação conforme proposto no Capítulo II. A forma prismática resulta da agregação compacta de esferas. Esferulitas são formadas pela agregação de pequenas partículas com formatos de placas e agulhas e as placas bem formadas são constituídas de subpartículas com formatos de agulha. A morfologia dos agregados depende da natureza do catalisador e da temperatura, sugerindo que a cinética de crescimento de cristais primários desempenha um papel importante no processo de agregação.

A Figura 4 mostra as curvas de análise temogravimétrica (TG) e termodiferencial (DTA) para os pós obtidos a partir da hidrólise com diferentes

catalisadores (hidróxido de lítio, ácido succínico, ácido acético glacial e água) nas temperaturas de 10 e 70°C, enquanto a Tabela II agrupa os valores calculados para as perdas de massa nas diferentes regiões dos termogramas.

Uma primeira comparação entre as curvas termogravimétricas e termodiferenciais dos pós obtidos após hidrólise a 10 e 70°C, evidencia que independentemente da natureza do catalisador, a primeira perda de massa (≅100°C) é sempre muito maior para as amostras obtidas a temperatura superior, exceto no caso do ácido acético (Figura 4b) e ácido succínico (Figura 4c). Neste caso, a quantidade de ácido acético presente é muito superior à adicionada, pois uma das reações secundárias durante o refluxo do acetato de zinco em etanol libera ácido acético. O termograma da amostra obtida após tratamento térmico a 10°C é similar ao do acetato de zinco dihidratado (Figura 14 do Capítulo I), indicando a formação deste composto. Com o aumento da temperatura para 70°C, verifica-se apenas uma redução na taxa de perda de massa referente aos orgânicos

Tabela II – Porcentagens de perda de massa nas amostras.

Amostra	m/m_o I (%) (até 110°C)	m/m_o II (%) (110 a 200°C)	m/m_o III (%) (200 a 350°C)	massa residual (% (900°C)
LiOH 0,1 10°C	5,9	-	41,3	49,7
LiOH 0,1 70°C	9,8	6,2	35,5	44,5
HSucc 0,1 10°C	6,8	-	44,0	46,9
HSucc 0,1 70°C	6,0	-	41,3	47,6
HAc 0,1 10°C	16,9	-	54,1	27,5
HAc 0,1 70°C	3,8	-	67,2	27,2
H_2O 0,05 10°C	2,2	2,7	50,0	42,6
H_2O 0,05 70°C	8,6	3,3	50,0	35,5
H_2O 0,07 10°C	4,9	2,6	49,0	41,9
H_2O 0,07 70°C	11,1	3,3	44,5	35,3

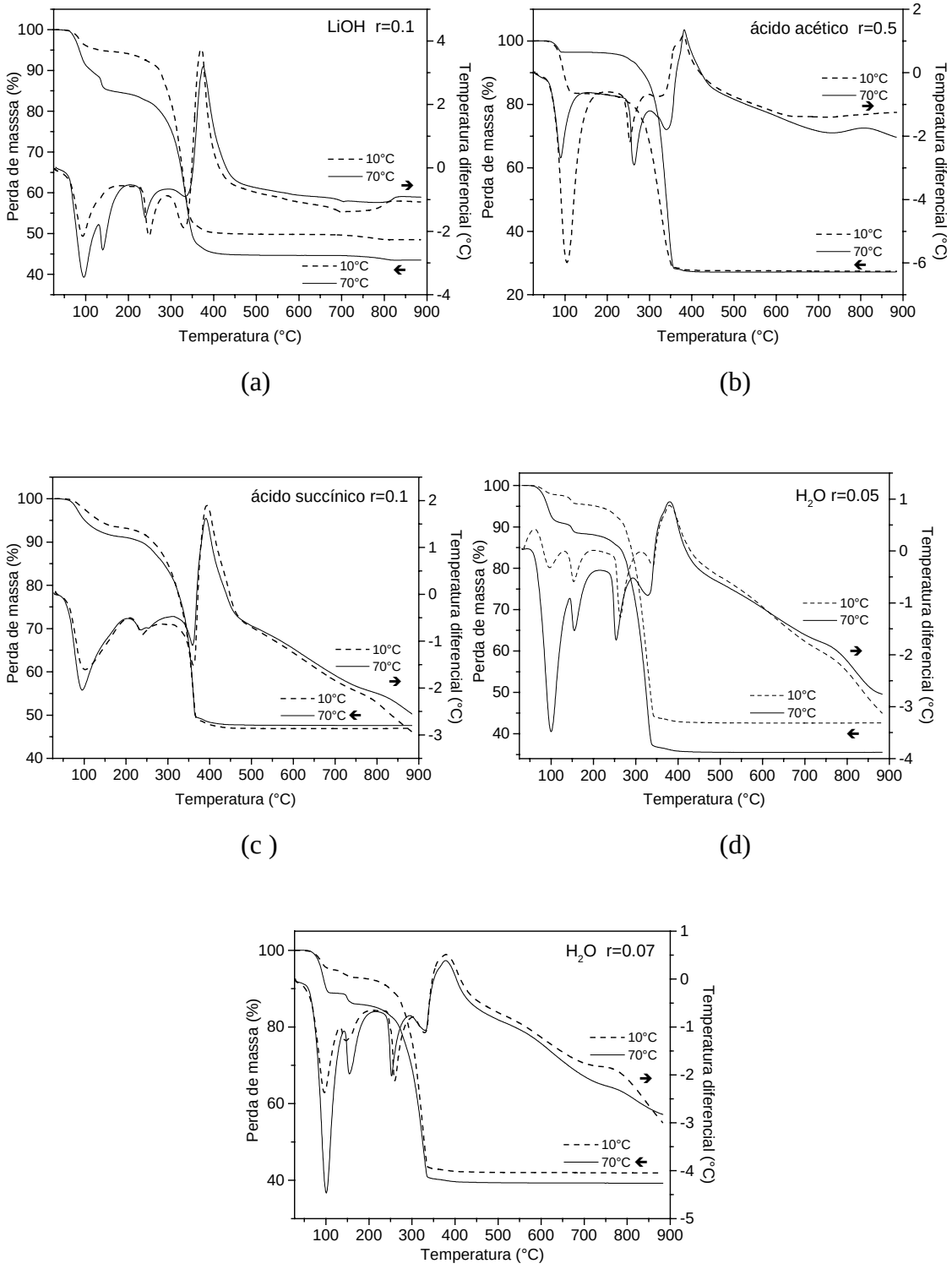


Figura 4 - Curvas termodiferenciais e perda de massa para as amostras hidrolisadas a T=10°C e T=70°C com (a) LiOH (r=0,1), (b) ácido acético (r=0,5), (c) ácido succínico (r=0,1), (d) H_2O (r=0,05) e (e) H_2O (r=0,07).

adsorvidos (≅ 100°C) na superfície das partículas; o deslocamento na posição dos picos endotérmicos pode ser indicativo da formação de partículas menores, como observado por turbidimetria (capítulo II). Os termogramas das amostras obtidas a partir da hidrólise catalisada com ácido succínico são independentes da temperatura de tratamento isotérmico, e embora a perda total de massa seja inferior àquela observada para ácido acético, também há evidências de contaminação por acetato de zinco.

Por outro lado, os termogramas das amostras catalisadas por base (Figura 4a) e por água (Figura 4d, e) apresentam um pico endotérmico adicional na região de 150°C, correspondente a uma perda de massa intermediária nesta região de temperatura, indicando a presença de mais um grupo de saída (H_2O, acetato, OH). A perda de massa total é diferente da apresentada no caso da formação do acetato (Capítulo I).

III.2.2 - Características Estruturais

A análise dos difratogramas de raios X (Figura 5) destas mesmas amostras indica claramente que nenhuma delas apresenta apenas os picos de difração do ZnO (JCPDS 36-1451) (Apêndice III). Verifica-se também a presença de picos característicos do acetato de zinco dihidratado (JCPDS 33-1464) (Apêndice III) e de picos na região de ângulos de difração inferior a 10°, que são atribuídos a distâncias interplanares típicas de estruturas lamelares do tipo daquelas apresentadas pelo sal duplo $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$ (JCPDS 72-1100) (Apêndice III) e $Zn_5(OH)_8(COOCH_3)_2.2H_2O$. Esta última fase é isoestrutural ao sal duplo de hidroxi nitrato de zinco[2] JCPDS 72-0627[3,4] (Apêndice III), que serão discutidas mais adiante por medidas de EXAFS.

A Figura 6 apresenta os espectros de EXAFS (Figura 6 (a)) e suas respectivas TF (Figura 6 (b)) dos pós obtidos após a reação de hidrólise com LiOH (r=0,1) em diferentes temperaturas. Observa-se nos espectros de EXAFS uma grande semelhança entre as amostras hidrolisadas a 10 e 60°C; elas são bem estruturadas e com oscilações marcantes em ≅4 e 6,5 $Å^{-1}$. Nos espectros das amostras hidrolisadas a 40 e 50°C, a oscilação marcante aparece apenas em ≅6,5$Å^{-1}$, e por final, a 70°C o espectro não apresenta nenhuma oscilação marcante. O primeiro pico da TF (Figura 6(b)) está relacionado à primeira esfera de coordenação do zinco pelo oxigênio, e o segundo pico corresponde a contribuição Zn - Zn.

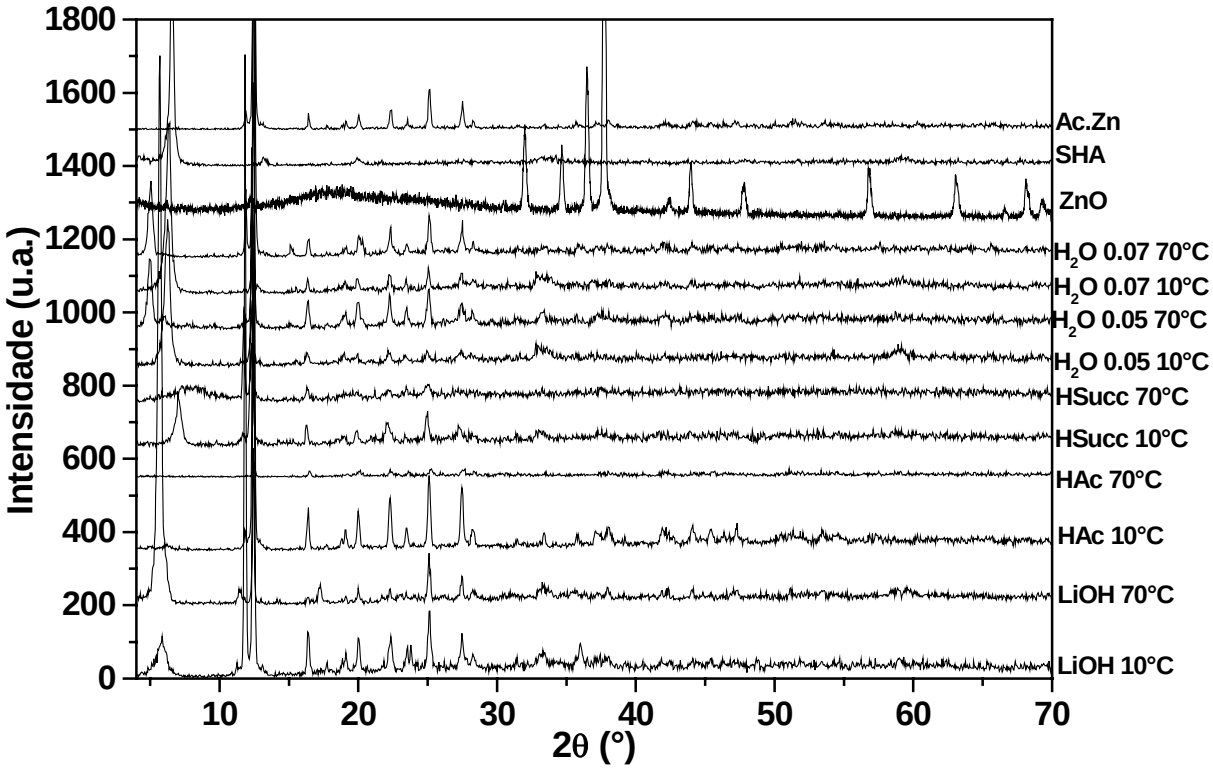
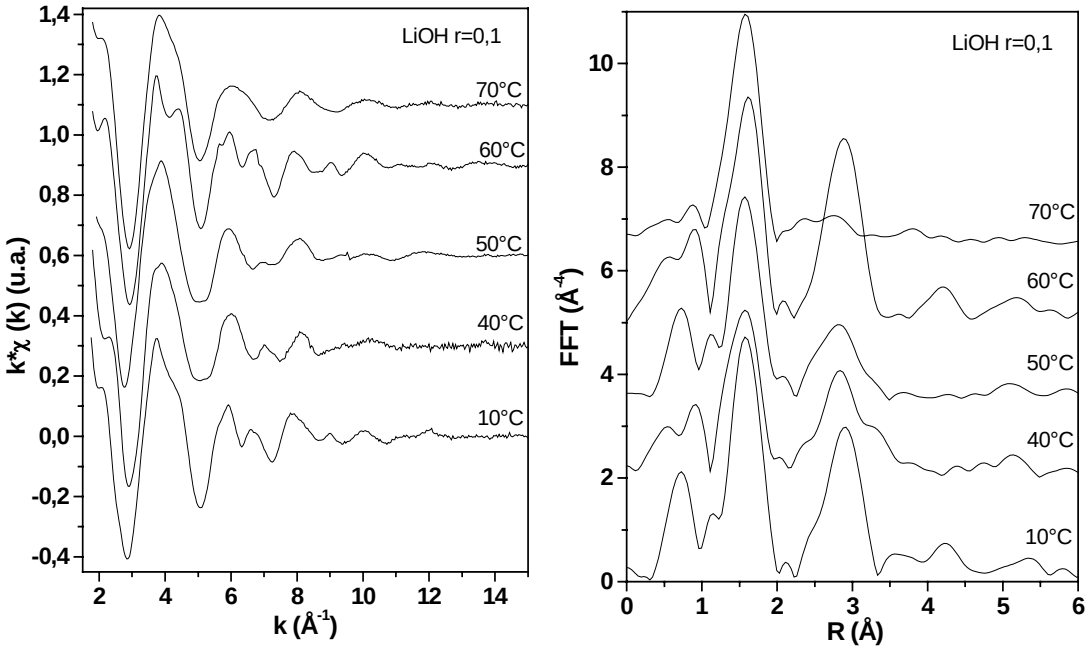


Figura 5 – Evolução dos difratogramas de raios X das amostras hidrolisadas a T=10°C e T=70°C com LiOH (r=0,1), ácido acético (r=0,5), ácido succínico (r=0,1), H_2O (r=0,05), H_2O (r=0,07), ZnO, SHA e acetato de zinco dihidratado.

Observa-se que, para todas as amostras, o primeiro pico apresenta intensidade comparáveis enquanto o segundo pico é mais intenso nas amostras hidrolisadas a 10 e 60°C, e não é observado na amostra hidrolisada a 70°C. A Figura 7 apresenta os espectros de EXAFS e respectivas TF das referências ZnO, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, $Zn_5(OH)_8(OOCCH_3)_2.2H_2O$ (SHA) e solução precursora de zinco. Podemos observar que os espectros referentes às amostras hidrolisadas a 10 e 60°C são semelhantes e em fase com o espectro do ZnO e as amostras hidrolisada a 70°C é semelhante com o espectro de acetato de zinco, a 40 e 50°C são semelhantes e em fase com o sal duplo de hidroxiacetato de zinco, enquanto que a amostra hidrolisada a 70°C é semelhante com o espectro de acetato de zinco. A partir desta análise preliminar, estes espectros foram selecionados como representativos das diferentes ordens locais que podem ser encontrados ao redor do Zn nos sólidos preparados com os diferentes catalisadores. Os sólidos foram classificados em 3 tipos de famílias: I, II e III.

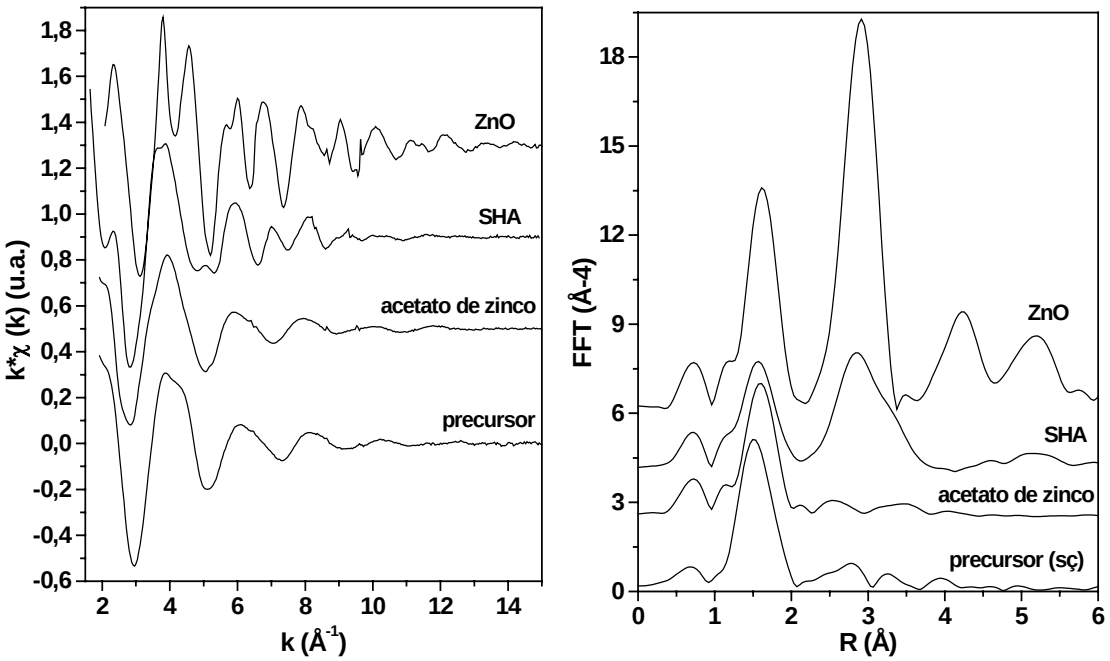
A Família I agrupa os espectros de EXAFS em fase com a referência ZnO, indicando a formação de partículas de ZnO. Os 5 primeiros picos característicos da estrutura do ZnO são evidentes na TF destas amostras, embora as intensidades sejam muito menores que as encontradas na referência. A Família II agrupa espectros que apresentam um segundo pico mais alargado que os obtidos para os sólidos da família I, caracterizando uma larga distribuição de átomos de Zn na segunda esfera de coordenação. Os sólidos pertencentes à família III são aqueles cujos espectros de EXAFS são relativamente "mal estruturados", com TF caracterizada por um segundo pico de pequena intensidade, comparada à intensidade dos picos apresentados pelos pós das famílias I e II. A Tabela III resume a classificação das amostras por família.

É interessante observar que esta classificação é observada para os sólidos hidrolisados com diferentes catalisadores em diferentes temperaturas. Assim, a apresentação e discussão dos resultados segue agrupando os sólidos nas diferentes famílias.



(a) (b)

Figura 6 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) dos pós obtidos após a reação de hidrólise com LiOH (r=0,1) em diferentes temperaturas.



(a) (b)

Figura 7 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e as respectivas TF (b) das amostras utilizadas como referência e da solução precursora original.

Tabela III - Classificação dos sólidos em famílias de compostos, I, II e III. Os sólidos que não foram preparados são indicados por -.

T (°C)	sem cat.	LiOH (r=0,1)	H_2O (r=0,07)	H_2O (r=0,05)	Hsucc (r=0,1)	Hac (r=0,5)
10°C	I	I	I	I-II	III	II
40°C	-	II	II	II	III	II-III
50°C	I	II	III	II	III	-
70°C	III	III	III	III	III	-

Sólidos da Família I:

A Figura 8 mostra a evolução dos difratogramas de raios X para os pós obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família I. Todos os difratogramas apresentam os picos de difração referentes ao

ZnO (JCPDS – 36-1451) (Apêndice III), $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (JCPDS – 33-1464) (Apêndice III) e o hidroxiacetato de zinco $Zn_5(OH)_8(COOCH_3)_2.2H_2O$[3,4].

A presença de compostos com acetato nestes pós é concordante com os resultados de espectroscopia no infravermelho (capítulo I), onde o número e as intensidades relativas das bandas características das diferentes fases muda conforme as condições de síntese (catalisador e temperatura), e dos resultados de análise térmica, que indica a presença do acetato.

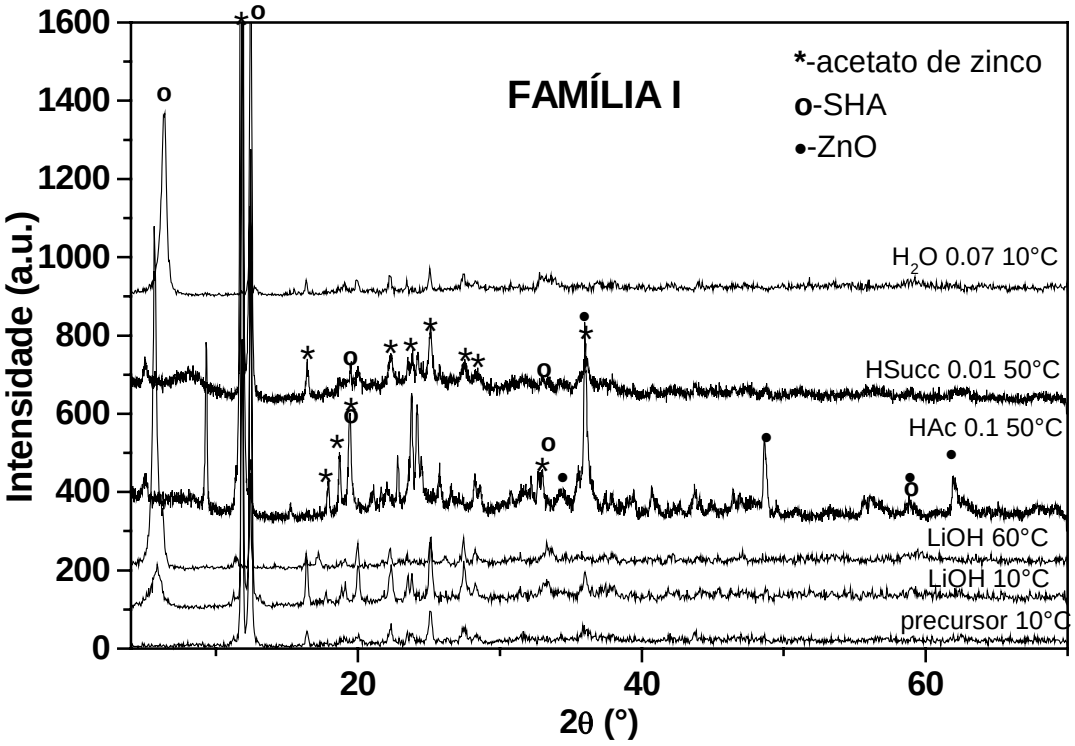


Figura 8 – Evolução dos difratogramas de raios X para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família I.

A Figura 9 mostra a evolução dos espectros de EXAFS e das respectivas TF para os sólidos da Família I obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores a diferentes temperaturas. Esta família possui espectros de EXAFS típicos, onde as oscilações de EXAFS estão em fase com aquelas da referência ZnO (Figura 7), mostrando que houve a formação de partículas de ZnO.

Na Tabela IV são apresentados os parâmetros estruturais calculados a partir da simulação dos espectros de EXAFS com o auxílio do programa Round Midnight para a primeira esfera de coordenação, para as amostras da Família I.

Observa-se que para as amostras hidrolisadas a 10°C o ajuste pode ser feito considerando-se uma única camada, ou seja, 4 átomos de oxigênio em torno do átomo de Zn central. Os valores encontrados N=3,9 R=2,01Å, e o fator de Debye-Waller de 0,09 Å estão próximos dos valores típicos para o ZnO, N=4 e R=1,98Å. No caso das amostras hidrolisadas a temperatura superior, foi necessário considerar o modelo de duas camadas, uma em aproximadamente 2,0Å e a outra a 2,10Å. Estes ajustes podem ser indicativo da ocorrência da mistura de fases nos pós (Figura 8).

Tabela IV – Parâmetros estruturais referentes a primeira esfera de coordenação para os pós da Família I.

	amostras	Contribuição Zn-O					
		N	σ(Å)	R(Å)	N	σ(Å)	R(Å)
Família I	LiOH (r=0,1) 10°C	3,9	0,091	2,01	-	-	-
	LiOH (r=0,1) 60°C	2,6	0,106	2,10	2,8	0,079	2,00
	Hsucc, (r=0,01) 50 C	0.8	0,095	2,12	3,2	0,088	2,01
	HAc (r=0,1) 50°C	2,5	0,076	1,99	2,3	0,092	2,03
	H_2O (r=0,07) 10°C	3,9	0,095	2,02	-	-	-
	Sem catalisador 10°C	3,9	0,091	2,01	-	-	-

Para comprovar a formação de partículas de ZnO contaminadas com acetato de zinco na amostra catalisada com LiOH a 10°C, o pó foi lavado exaustivamente com água destilada. O pó não solúvel foi filtrado e seco sob vácuo a temperatura ambiente. As medidas de EXAFS resultaram no espectro mostrado na Figura 10, comparado à amostra de ZnO (referência) e suas respectivas TF. Pode-se observar a semelhança entre o pó lavado com o ZnO de referência, indicando a presença inequívoca de ZnO.

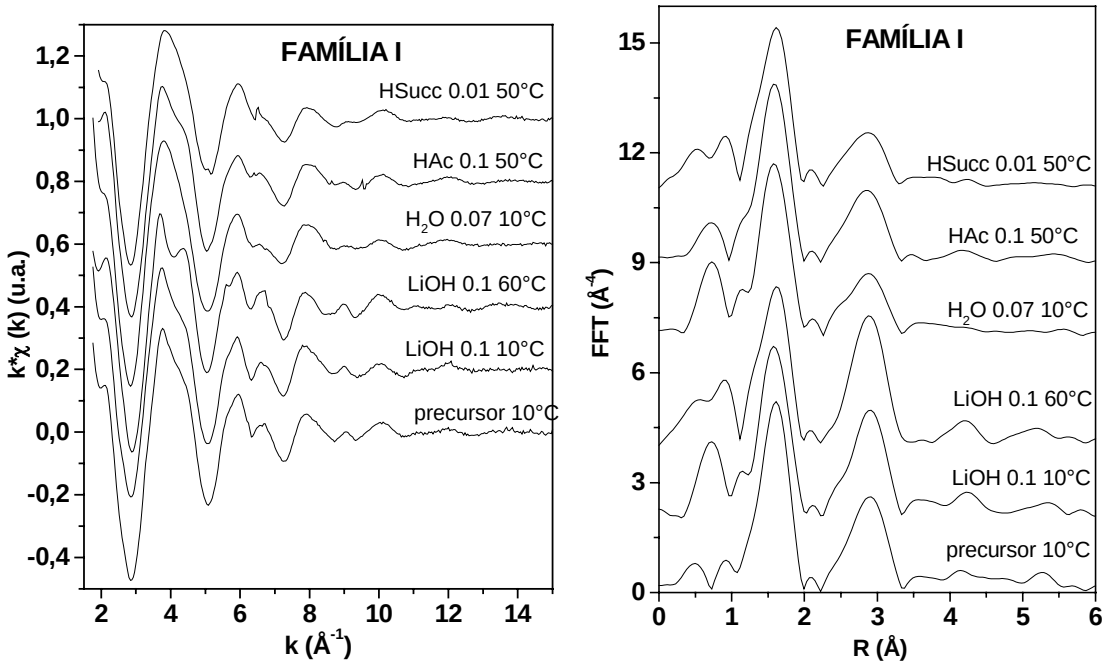
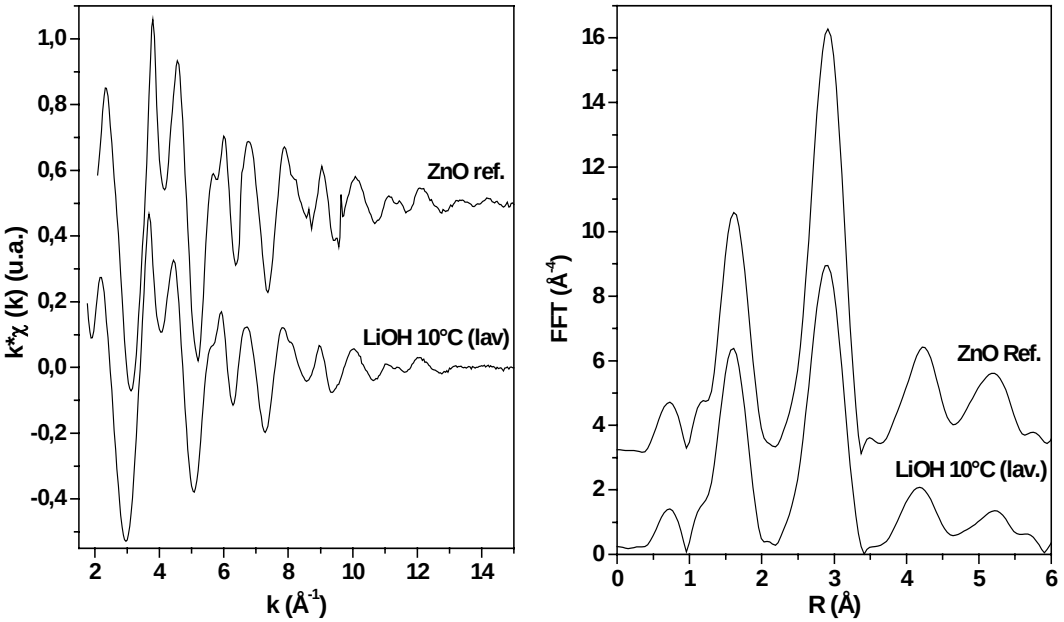


Figura 9 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e das suas respectivas TF (b) para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise empregando diferentes catalisadores e a diferentes temperaturas para a Família I.



(a) (b)

Figura 10 – Comparação dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) para a amostra hidrolisada com LiOH a 10°C lavada exaustivamente com água e a referência ZnO.

Sólidos da Família II:

A Figura 11 mostra os difratogramas de raios X dos pós classificados na Família II. De forma análoga, identifica-se os picos característicos dos difratogramas referentes ao ZnO, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ e ao hidroxiacetato de zinco.

A Figura 12 mostra a evolução dos espectros de EXAFS e das suas respectivas TF para esta família. Observa-se que as oscilações de EXAFS são estruturadas, são semelhantes com a referência do sal duplo hidroxiacetato de zinco (SHA) mostrado na Figura 7. As suas TF apresentam um alargamento do segundo pico, em comparação com os sólidos da Família I, indicando uma larga distribuição de segundos vizinhos Zn (ao redor do Zn) nesta família de compostos.

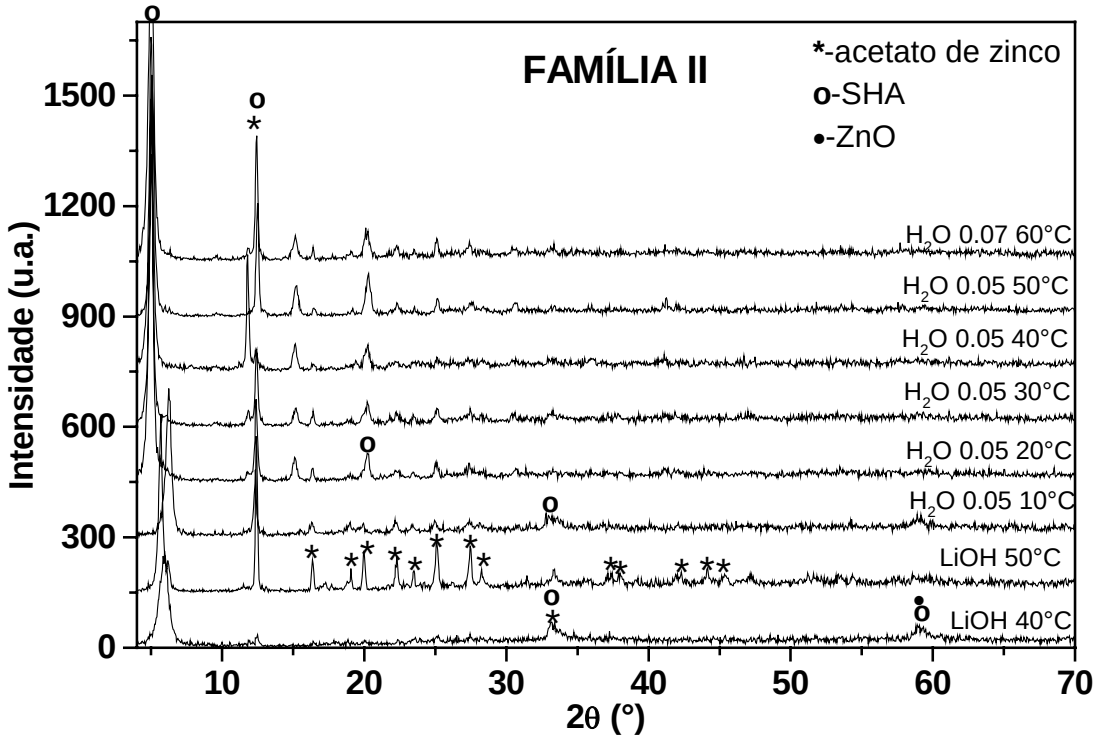


Figura 11 - Evolução dos difratogramas de raios X para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família II.

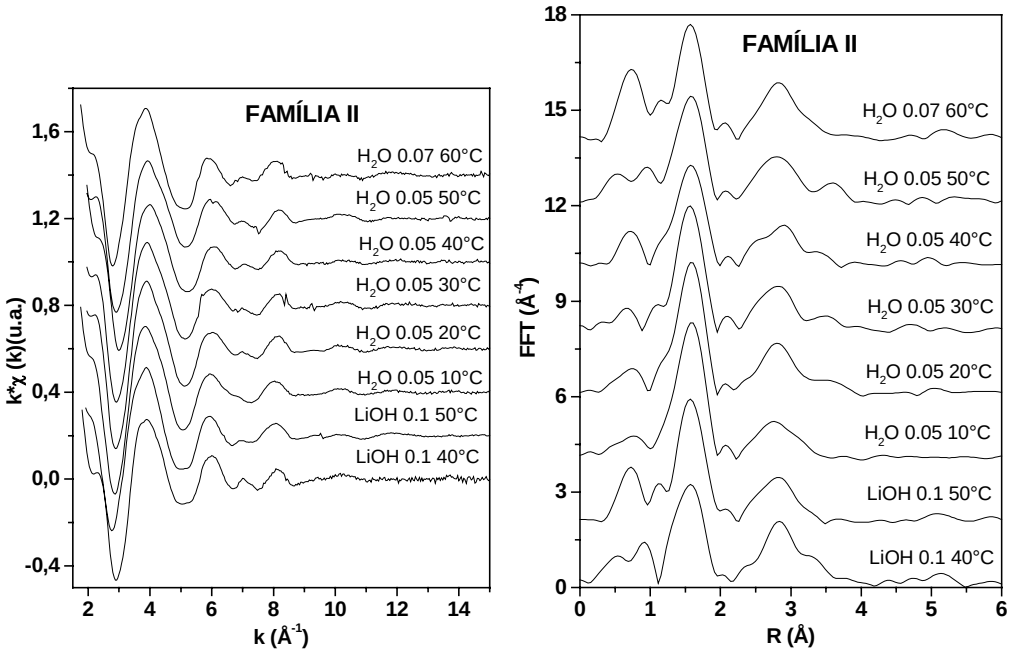


Figura 12 – Evolução dos espectros de EXAFS (a) e das suas respectivas TF (b) para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e a diferentes temperaturas para a Família II.

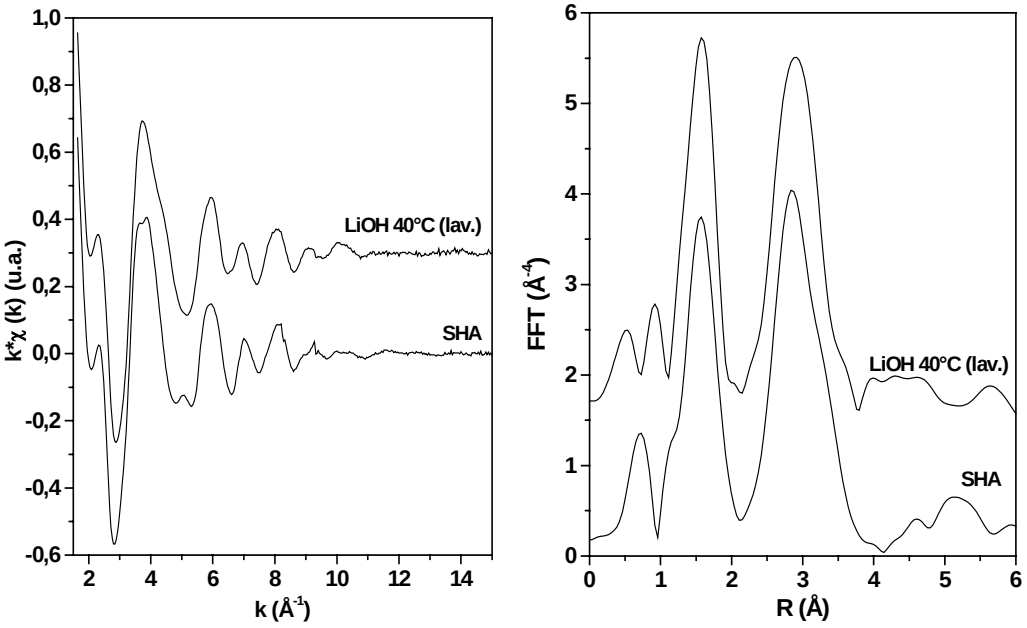
O ajuste dos espectros de EXAFS considerando apenas a primeira esfera de coordenação para a obtenção dos parâmetros estruturais, foi realizado com o programa Round Midnight e os resultados, são apresentados na Tabela V. Para esta família de compostos foi necessários considerar um modelo de duas camadas, onde o Zn encontra-se coordenado octaedrica e tetraedricamente como ocorre no caso do hidroxiacetato de zinco [3,4]. Observa-se que na hidrólise com água o Zn encontra-se coordenado com 1 átomo de oxigênio a 2,20Å e outros 4 átomos a 2,10Å. Para as amostras catalisadas com LiOH obteve-se aproximadamente 4 átomos de oxigênio a 2,16Å e outros 4 a 2,02Å, no caso das amostras hidrolisadas a 40°C, enquanto para as hidrolisadas a 50°C, foram obtidos ≅ 2 átomos de oxigênio a 2,18Å e ≅ 4 a 2,02Å.

De forma análoga, para comprovar a presença de contaminantes solúveis, neste caso também o pó catalisado com LiOH a 40°C, foi lavado várias vezes com água destilada, filtrado e seco a vácuo a temperatura ambiente e analisado por EXAFS. O resultado é mostrado na Figura 13, onde o espectro de EXAFS para o sólido catalisado com LiOH a 40°C é comparado ao do hidroxiacetato de zinco ($Zn_5(OH)_8(OCOCH_3)_2.2H_2O$), sintetizado de acordo com o método proposto por

Morioka et al[3,4]. Observa-se que os 2 espectros estão em fase indicando que para esta família de compostos é formado do sal duplo de hidroxiacetato de zinco.

Tabela V – Parâmetros estruturais referentes a primeira esfera de coordenação para os pós da Família II.

	Amostras	Contribuição Zn-O					
		N	σ(Å)	R(Å)	N	σ(Å)	R(Å)
Família II	LiOH (r=0,1) 40°C	3,8	0,116	2,16	3,7	0,094	2,02
	LiOH (r=0,1) 50°C	1,9	0,100	2,18	3,7	0,089	2,02
	H_2O (r=0,05) 10°C	1,4	0,103	2,14	3,8	0,091	2,00
	H_2O (r=0,05) 20°C	1,1	0,091	2,19	3,9	0,093	2,01
	H_2O (r=0,05) 30°C	1,1	0,088	2,20	3,6	0,091	2,00
	H_2O (r=0,05) 40°C	0,9	0,106	2,24	3,5	0,100	2,01
	H_2O (r=0,05) 50°C	1,0	0,083	2,24	3,9	0,100	2,02
	H_2O (r=0,07) 60°C	1,0	0,083	2,20	4,3	0,095	2,01



(a) (b)

Figura 13 - Comparação dos espectros de EXAFS (a) e suas respectivas TF (b) para a amostra hidrolisada com LiOH a 40°C lavada com água e a referência hidróxiacetato de zinco.

Sólidos da Família III:

A Figura 14 mostra os difratogramas de raios X obtidos para os compostos da Família III. Nesta família também observa-se a mistura de compostos, isto é, a presença de picos característicos do ZnO, $Zn(CCH_3COO)_2.2H_2O$ e $Zn_5(OH)_8(COOCH_3)_2.2H_2O$. Entretanto, a maioria dos difratogramas não apresenta picos característicos do óxido e hidroxiacetato de zinco, indicando a menor quantidade destas fases, ou mesmo que estas amostras não estejam presentes nestes compostos.

A Figura 15 mostra os espectros de EXAFS e as respectivas TF dos sólidos da Família III. Nesta família de sólidos, o espectro típico é não estruturado, como o obtido para o LiOH (r=0,1) a 70°C e, sua TF apresenta o segundo pico (Zn-Zn) de pequena amplitude se comparado às amostras das Famílias I e II. A simulação da primeira esfera de coordenação para obtenção dos parâmetros estruturais a partir dos espectros de EXAFS foi realizada supondo um modelo de 2 camadas, como nas estruturas do óxido, hidroxiacetato e acetato de zinco. Os parâmetros refinados estão agrupados na Tabela VI.

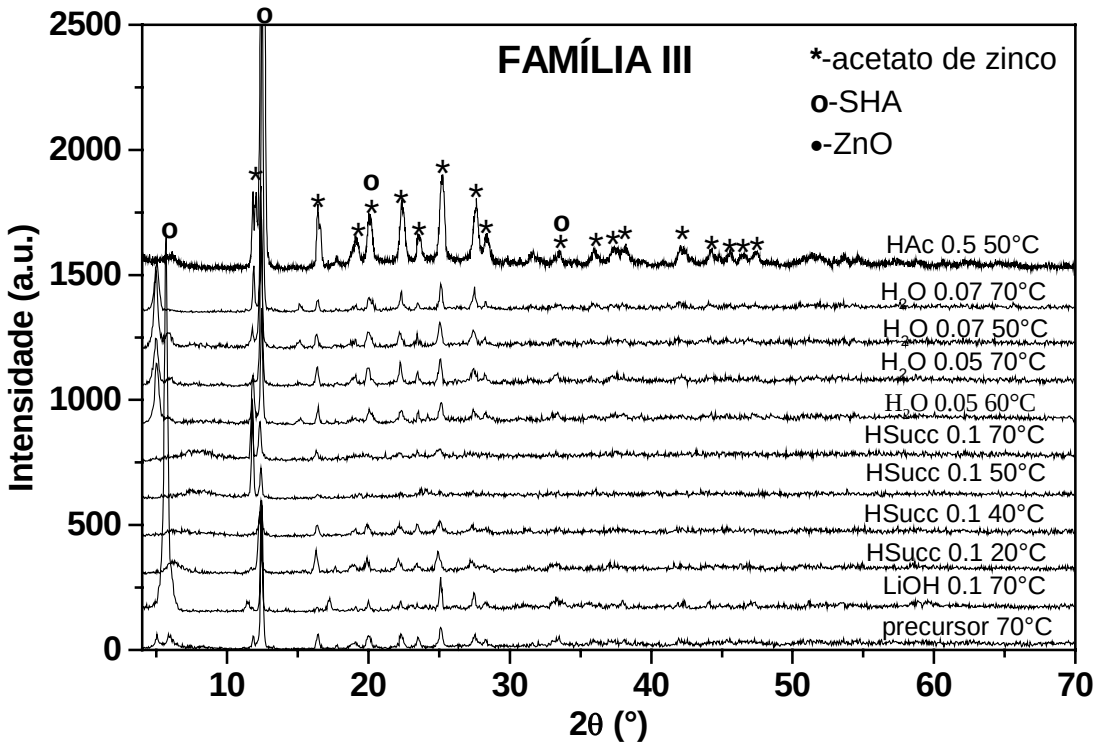
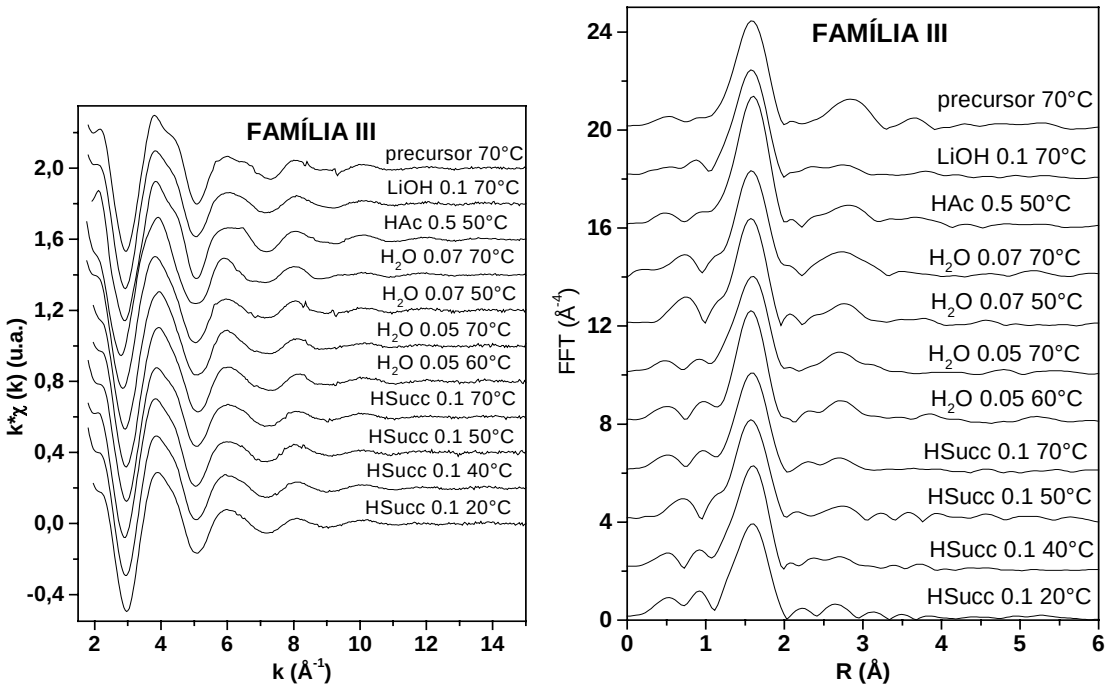


Figura 14 - Evolução dos difratogramas de raios X para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e diferentes temperaturas para a Família III.



(a) (b)

Figura 15 - Evolução dos espectros de EXAFS (a) e das suas respectivas TF (b) para os sólidos obtidos após a reação de hidrólise com diferentes catalisadores e a diferentes temperaturas para a Família III.

Infelizmente não é possível extrair, sem uma preparação preliminar, a composição quantitativa das misturas de fase a partir dos dados convencionais de difração de raios X. Por outro lado, a técnica de EXAFS permite determinar a proporção dos diferentes componentes em uma mistura, desde que os sinais de EXAFS dos componentes individuais sejam conhecidos. As evidências de que as fases formadas nos pós secos sejam o óxido, o acetato dihidratado e o hidroxiacetato de zinco levaram-nos a preparar estas amostras, coletar e simular (a partir das estruturas conhecidas, vide Tabela VII) espectros EXAFS usando o programa FEFF[5]. Os cálculos foram realizados limitando se o número de caminhos para espalhamento único (R < 3,7Å) e o parâmetro de Debye - Waller usado para cada caminho foi mantido fixo com valor próximo ao determinado para o pó nanocristalino de ZnO.

Tabela VI - Parâmetros estruturais referentes a primeira esfera de coordenação para os pós da Família III.

	amostras	Contribuição Zn-O					
		N	σ(Å)	R(Å)	N	σ(Å)	R(Å)
Família III	LiOH (r=0,1) 70°C	2,1	0,117	2,15	3,2	0,084	2,00
	Hsucc. (r=0,1) 20 C	1,8	0,111	2,20	5,0	0,104	2,02
	Hsucc. (r=0,1) 40 C	1,8	0,194	2,11	2,7	0,085	2,00
	Hsucc, (r=0,1) 50 C	1,0	0,137	2,20	3,9	0,098	2,01
	Hsucc. (r=0,1) 70 C	0,9	0,091	2,22	4,0	0,097	2,02
	HAc (r=0,5) 50°C	2,9	0,078	1,99	2,1	0,186	2,08
	H_2O (r=0,05) 60°C	1,0	0,082	2,19	4,3	0,094	2,00
	H_2O (r=0,05) 70°C	0,9	0,091	2,18	3,8	0,095	2,01
	H_2O (r=0,07) 50°C	1,2	0,079	2,15	2,9	0,077	1,99
	H_2O (r=0,07) 70°C	1,5	0,084	2,10	4,0	0,096	2,01
	Sem catalisador 70°C	4,0	0,341	2,05	3,4	0,094	1,99

Tabela VII – Distâncias da primeira e segunda esfera de coordenação e a simetria local encontrada em alguns compostos de zinco.

Amostra	1° esfera de coordenação do átomo de oxigênio	Vizinhos do átomo de Zn
ZnO	4 a 1,98 Å	12 a 3,23 Å
γ-$Zn(OH)_2$	2 sítios Td : 4 a 1,96Å	2 a 3,30 Å + 2 a 3,50 Å 2 a 3,30 Å + 1 a 3,50 Å + 1 a 3,58Å
$Zn(CH_3COO)_2$	4 a 1,95 Å	2 a 4,65Å + 2 a 4,80Å
$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$	2 a 1,99Å + 4 a 2,185 Å	2 a 5,33Å + 2 a 5,65Å
$Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$	sítios Oh : 6 a 2,11Å sítios Oh : 2 a 2,04Å + 2 a 2,10Å + 2a 2,16Å sítios Td : 1 a 1,86Å + 3 a 1,98 Å	4 a 3,18 Å + 4 a 3,60 Å 1 a 2,98 Å + 2 a 3,18 Å + 1 a 3,31Å + 4 a 3,55Å 3 a 3,51 Å + 4 a 3,59Å

A Figura 16 mostra diferentes simulações obtidas a partir da combinação linear destes 3 espectros de EXAFS. Nota-se imediatamente uma forte semelhança entre algumas destas combinações e os espectros de EXAFS experimentais mostrados nas Figuras 6, 9 e 13 para as famílias I, II e III, respectivamente. Duas observações importante surgem desta comparação: (i) as combinações são sempre obtidas com pelo menos 50% de $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ na mistura; (ii) a distinção arbitrária de 3 famílias a partir dos dados de EXAFS, é resultante de misturas de diferentes composições. Usando-se estas combinações lineares, a composição das amostras de cada família foi estabelecida em termos dos compostos ZnO, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ e hidroxiacetato de zinco e as proporções obtidas são apresentadas na Tabela VIII. Os pós obtidos após lavagem exaustiva das amostras catalisadas com LiOH a 10 e 40°C, cujos espectros EXAFS são muito similares às referências, foram considerados representativos das famílias I e II, respectivamente, e atribuiu-se quantidade da fase igual a 100%.

Tabela VIII – Composição das diferentes fases obtidas a partir da combinação linear dos espectros de EXAFS (* - amostra lavada).

	amostras	$Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ (%)	ZnO (%)	SHA (%)
Família I	LiOH (r=0,1) 10°C	65	35	-
		-	100 *	-
	H_2O (r=0,07) 10°C	85	15	-
	Sem catalisador 10°C	70	30	-
Família II	LiOH (r=0,1) 40°C	40	-	60
		-	-	100 *
	LiOH (r=0,1) 50°C	60	-	40
	H_2O (r=0,05) 10°C	75	5	20
	H_2O (r=0,05) 20°C	55	5	40
	H_2O (r=0,05) 30°C	55	5	40
	H_2O (r=0,07) 60°C	50	-	50
Família III	H_2O (r=0,05) 70°C	75	-	25
	Hsucc (r=0,1) 10°C	>95	<5	-
	LiOH (r=0,1) 70°C	>95	-	-
	H_2O (r=0,05) 40°C	50	-	50

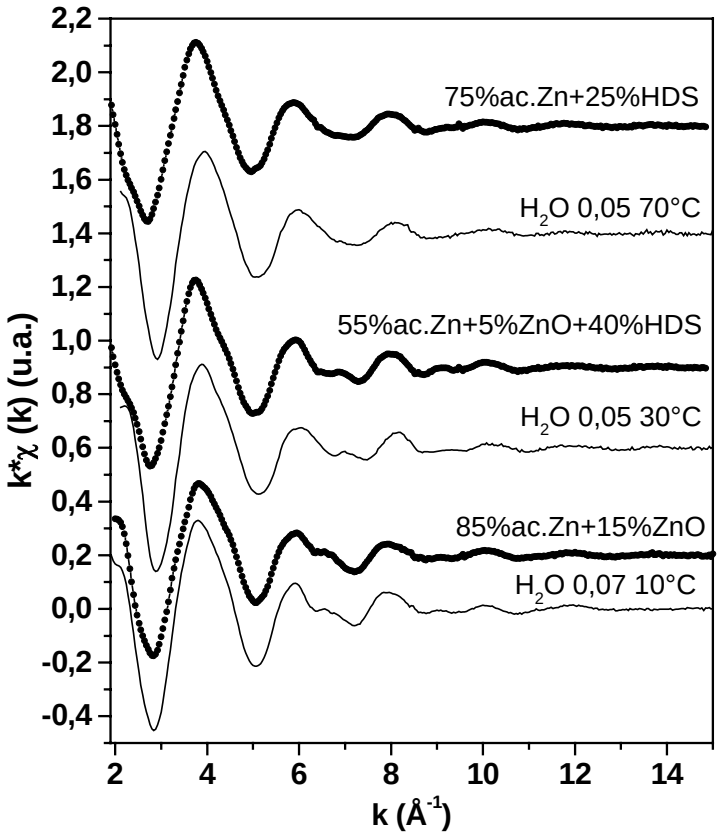


Figura 16 – Comparação dos espectros de EXAFS experimentais das amostras referentes a cada família e os espectros calculados por combinação linear dos espectros de EXAFS de ZnO, $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ e SHA.

III.2.3 - Composição das Famílias

Amostras da Família I:

Os espectros de EXAFS das amostras pertencentes a esta família são similares aos espectros de EXAFS recombinados a partir das maiores porcentagens de nanopartículas de ZnO. Este resultado é consistente com os parâmetros estruturais obtidos para a primeira esfera de coordenação do Zn, isto é, 4 átomos de oxigênio a 2,01Å. A ausência de linha intensas em $2\theta<10°$ nos difratogramas de raios X destas amostras é um forte indício de que a fase hidroxiacetato de zinco é minoritária na mistura. Assumindo que estas amostras são compostas principalmente de uma mistura de ZnO e $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$, a comparação dos dados experimentais com a

recombinação dos espectros de EXAFS fornece uma composição em ZnO entre 15 e 35%. A contaminação da fase ZnO com $Zn(CH_3COO)_2.2H_2O$ explica a dificuldade em ajustar o segundo pico das TF das diferentes amostras desta família. Além disto, um excelente ajuste foi obtido para o caso da amostra hidrolisada a 10°C em presença de hidróxido de lítio lavada exaustivamente (Figura 10), representativa da fase ZnO nanocristalina. O resultado do refinamento dos parâmetros estruturais fornece 8,4±0,6 vizinhos a 3,23±0,02Å, na segunda esfera de coordenação do Zn, este número é inferior ao observado no ZnO bem cristalino (Tabela VII). Isto sugere que esta redução no número de vizinhos Zn-Zn deve-se ao tamanho reduzido das partículas coloidais. A partir da correlação dos números de coordenação e tamanho dos cristalitos estabelecida para a rede de ZnO, mostrada na Figura 17, foi possível estimar o tamanho destas partículas em 16±0,06Å. Esta estimativa é concordante com o resultado apresentado no capítulo II para o tamanho das partículas primárias determinadas por SAXS (≅20Å).

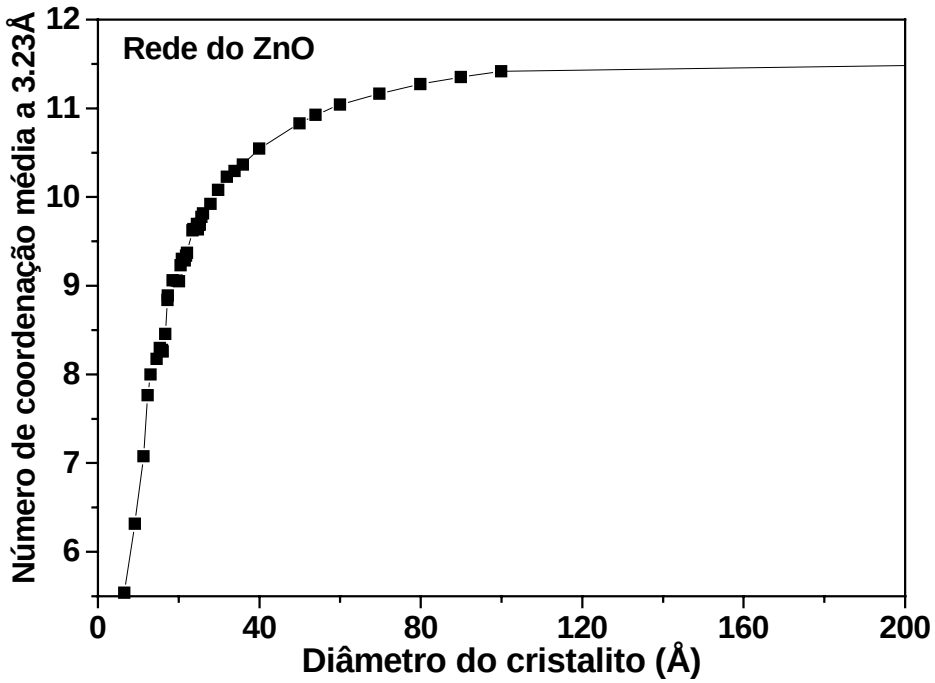


Figura 17 – Correlação entre o número de coordenação média do átomo de Zn à 3,23Å no ZnO e o tamanho de nanocristalitos do cluster de ZnO.

Amostras da Família II:

A forma dos espectros de EXAFS característico das amostras pertencentes à família II é satisfatoriamente reproduzida pela combinação linear rica em hidroxiacetato de zinco, consistente com o modelo proposto no refinamento da primeira esfera de coordenação, isto é, 3 átomos de oxigênio a 1,98±0,02Å e o outro a longa distância entre 2,04 a 2,17Å. A proporção da fase hidroxiacetato de zinco nestas amostras é da ordem de 40%, sendo a quantidade de ZnO muito pequena, tipicamente da ordem de 5%.

Amostras da Família III:

A forma dos espectros característicos das amostras pertencentes a Família III é reproduzida pela combinação linear nas quais as fases ZnO e hidroxiacetato de zinco são minoritárias. A proporção de ZnO não deve exceder 5%, enquanto o limite da fase situa-se entre 0 e 20%. As amostras que não contém a fase hidroxiacetato de zinco em suas composições, isto é, as amostras obtidas por catalise ácida com a adição de ácido succínico ou sem catalisador a 70°C, apresentam nos difratogramas de raios X (Figuras 8 e 14) a ausência de linhas intensas para $2\theta < 10°$.

III.3 - CONCLUSÕES PARCIAIS

A forma prismática das partículas coloidais de ZnO, cujo mecanismo de formação envolve processos de heterocoagulação, resulta da agregação de esferas, plaquetas ou agulhas. A forma dos agregados depende da natureza do catalisador e da temperatura de tratamento isotérmico. Partículas esféricas são predominantes no caso da catálise básica, plaquetas são preferencialmente formadas na catálise por ácido acético, enquanto partículas esferulíticas e prismáticas são obtidas com o ácido succínico.

A estrutura dos sólidos obtidos a partir da catálise básica é sensível às variações de temperatura de tratamento isotérmico. As amostras contendo maior proporção de óxido de zinco são obtidas a baixa temperatura (10°C). O aumento da temperatura favorece a formação da fase rica em hidroxiacetato de zinco, cuja proporção é máxima para amostras tratadas a 40°C, enquanto as amostras obtidas a temperaturas superiores apresentam uma grande proporção de acetato de zinco.

A estrutura dos sólidos obtidos a partir da catálise ácida é praticamente independente da temperatura de tratamento térmico. Estas fases contém uma proporção minoritária de óxido e de hidroxiacetato de zinco. Este fenômeno pode ser devido ao elevado poder de quelação destes ácidos, cuja complexação com o precursor inicial impede o prosseguimento da reação de hidrólise. Esta interpretação é fortalecida pelo fato de que nas amostras contendo as menores concentrações de ácido, a proporção de ZnO varia de 15 a 35%.

III.4 - REFERÊNCIAS

[1] S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori, J. Phys. Soc. Japan, 46(1) (1979) 176.

[2] W. Stahlin, H. R. Oswald, Acta Cryst. **B26** (1970) 860.

[3] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, J. Mater. Res. **13**(4) (1998) 848.

[4] H. Morioka, H. Tagaya, M. Karasu, J. Kadokawa, K. Chiba, Inorg. Chem. 38 (1999) 4211-4216.

[5] J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, Phys. Ver. Lett. **69** (1992) 3397.

CAPÍTULO IV

Estudo dos filmes finos

IV - ESTUDO DOS FILMES FINOS

O objetivo principal desta etapa dos estudos foi estabelecer correlação entre as condições de deposição e as propriedades elétricas, ópticas, e a estrutura dos filmes preparados a partir do sol obtido pela catálise básica. O efeito da dopagem com índio foi igualmente analisado com o objetivo de optimizar as propriedades elétricas e ópticas desses materiais que podem ser aplicados como eletrodos transparentes. Desta forma, inicialmente são apresentadas as propriedades dos filmes e em seguida sua caracterização estrutural é descrita.

IV.1 – PROPRIEDADES DOS FILMES FINOS DE ZnO

A literatura descreve diversos métodos de preparação dos filmes finos a partir do processo sol-gel visando diferentes aplicações. Destacamos alguns destes trabalhos.

A partir do processo sol-gel Kamalasanan et al[1] depositaram filmes finos de ZnO sobre vidros de sílica, sílica e monocristais de KBr, e observaram que os filmes obtidos são transparentes e livres de trincas. O sol foi preparado pela reação de acetato de zinco com etilenoglicol, dissolvidos em n-propanol. A esta solução foi adicionada trietilamina, um próton receptor, para auxiliar na hidrólise do acetato de zinco. A solução resultante foi gelatinizada com a adição de água. Os filmes de ZnO foram preparados por spin-coating, gelatinizados sob efeito da umidade atmosférica e pirolisados a 450°C. Os espectros no infravermelho mostraram que a 450°C as bandas de absorção devido aos componentes orgânicos e hidroxilas estão ausentes; a fase cristalina, analisada por DRX é característica da wurtzita hexagonal e a homogeneidade dos filmes foi observada por MEV.

Filmes de ZnO com orientação preferencial segundo o eixo cristalográfico c da wurtzita foram preparados por Bao et al[2] a partir de acetato de zinco dissolvido em etanol contendo ácido láctico. Os autores observaram que o crescimento dos filmes depende das condições de tratamento térmico, e que tanto o parâmetro de rede c, quanto a diferença de energia entre as bandas de valência e de

condução são maiores nos filmes que nos monocristais. Esta diferença foi atribuída a imperfeições nos filmes e a presença de contornos de grãos.

Filmes orientados preferencialmente ao longo do eixo c da estrutura da wurtzita foram preparados por dip-coating por Ohyama et al[3] usando um sol obtido pela dissolução do acetato de zinco em uma solução a 60°C de 2-metoxietanol e monoetanolamina. Os autores analisaram a influência das condições de tratamento térmico, da velocidade de emersão do substrato e da espessura do filme na orientação cristalográfica e verificaram que há uma espessura crítica a partir da qual ocorre crescimento preferencial do filme. Os autores analisaram também a influência da dopagem com alumínio nos filmes de ZnO preparados com adição de cloreto de alumínio no sol de partida[4], e verificaram que este dopante afeta o grau de orientação dos filmes.

Um outro método foi proposto por Tsuchiya et al[5], para a preparação de filmes finos de composição $(100\text{-}x)ZnO.xAl_2O_3$, onde $0 \leq x \leq 0{,}7$. Vários sais orgânicos e inorgânicos foram misturados para produzir a composição acima citada, como por exemplo $Zn(NO_3)_2$ e $Al(NO_3)_3$ em solução aquosa. A esta solução adiciona-se etilenoglicol, e em seguida os depósitos são preparados por dip-coating. Se o precursor for acetato de zinco, dissolve-se em iso-propanol (2-PrOH) e em seguida adiciona-se dietanolamina para facilitar a deposição. Os filmes são tratados termicamente por 3 horas a 100°C, seguido de outro tratamento durante mais 3 horas a 250°C.

Por outro lado Ma et al[6], abordaram a preparação de filmes de ZnO a partir da evaporação térmica de acetato de zinco sob vácuo, sobre um substrato de vidro aquecido. Para a evaporação do acetato de zinco foi utilizada uma barquinha de vidro de quartzo resistente ao aquecimento. O substrato de vidro foi limpo por ultrasom e colocado acima da fonte a uma distância de 15 cm a temperatura entre 350 e 500°C. As propriedades dos filmes de ZnO obtidos são dependentes dos parâmetros de deposição como, temperatura do substrato, taxa de evaporação do acetato de zinco e potência.

Outro método de preparação de filmes de ZnO, descrito por Krunks et al[7], utiliza solução de acetato de zinco em uma mistura de água deionizada e álcool isopropílico (2:3, em volume), com adição de algumas gotas de ácido acético para evitar a precipitação do hidróxido de zinco. Os filmes foram obtidos por spray pirólise sobre

substrato de vidro aquecido, usando-se ar comprimido como gás de arraste, em um banho de estanho a temperatura superior a 250°C.

O método descrito por Tang et al[8] é utilizado na preparação de filmes finos de ZnO dopados com alumínio, que são transparentes e condutores. Utiliza-se acetato de zinco diluído em etanol e metanol anidro e solução de cloreto de alumínio ($AlCl_3$) ou nitrato de alumínio ($Al(NO_3)_3.9H_2O$. A solução resultante é hidrolisada com água (2 mol de H_2O por mol do metal-acetato). Os depósitos são preparados por dip-coating.

Ohya et al[9, 10] propuseram uma metodologia de preparação de filmes finos transparentes e condutores elétricos a partir de acetato de zinco e n-propóxido de zinco dispersos em iso-propanol. A esta solução foi adicionada uma amina, que pode ser monoetanolamina (MEA), dietanolamina (DEA) ou trietanolamina (TEA), com a dupla função de estabilizar e aumentar a solubilidade do n-propóxido de zinco e do acetato de zinco em iso-propanol. Os depósitos foram realizados por dip-coating a partir desta solução estabilizada. A dopagem com alumínio ou índio é realizada a partir da adição de iso-propóxido de alumínio e iso-propóxido de índio à solução estabilizada.

Ohyama et al[11] propuseram uma metodologia similar a de Ohya et al[9, 10], onde o acetato de zinco é adicionado em 2-metoxietanol com adição de MEA ou DEA sob agitação magnética a 60°C durante 30 minutos. Os filmes foram obtidos por dip-coating sobre substratos de vidro de sílica.

Saeed et al[12] prepararam filmes de ZnO cristalinos e monofásicos, depositando uma solução de acetato de zinco em presença de etilenodiamina e hidróxido de sódio sobre lâminas de vidro. A proporção entre zinco e etilenodiamina ([Zn]:[en]) e o pH da solução foram variados. Os autores encontraram um pH ideal de 10,5 ou 11 na proporção [Zn]:[en] de 1:2, onde o filme é uniforme e apresenta boa aderência. Nestes filmes foram observadas duas morfologias distintas por microscopia eletrônica de varredura, uma com formato de flores com diâmetro de ≅1-2μm, e a outra formada por aglomerados de partículas submicrométricas similares a esferulitas.

Izaki et al[13] prepararam filmes de ZnO transparentes por deposição eletrocatódica sobre vidros a partir de uma solução aquosa eletrolítica de nitrato de zinco, mantida a 335K. Os filmes apresentam estrutura tipo wurtzita e exibem um valor da banda proíbida de 3,3eV, característico do ZnO. Filmes com espessura de 2μm,

transmitância óptica de 72%, foram depositado por eletrólise durante 20min a uma densidade de corrente catódica de 10mAcm^{-2}. O filme com densidade de corrente catódica de 0,05mAcm^{-2} mostrou-se orientado segundo o eixo c da wurtzita.

Os filmes de óxido de zinco dopados com índio têm sido utilizados como camadas anti-reflectoras em células solares por sua baixa resistividade e alta transmitância na região do visível. Além disto, sabe-se que óxidos condutores transparentes texturizados melhoram a absorção da luz nas células solares, aumentando a eficiência da conversão fotovoltáica[14-18]. Nunes et al[19] estudaram o efeito de dopagem e da atmosfera de recozimento em filmes finos de ZnO preparados por spray pirolise. Os resultados mostraram que o tipo de dopante influencia a microestrutura e as propriedades elétricas. As micrografias obtidas por MEV mostraram que os filmes dopados com Al não apresentam uma mudança significativa na microestrutura em comparação com o filme de ZnO não dopado. Por outro lado, filmes dopados com In exibem uma mudança na morfologia da superfície e menor rugosidade. Isto significa que a incorporação do In é mais significativa no processo da nucleação do que a do Al. O recozimento em atmosfera inerte levou a uma redução substancial na resistividade e um aumento no grau de cristalinidade destes filmes. Diferenças significativas foram observadas nas propriedades elétricas, onde os valores da resistividade dos filmes de ZnO não dopados, e contendo Al ou In foram 580, 142 e 1,6 Ω.cm, respectivamente. Estes resultados mostram que a dopagem com In leva à diminuição mais pronunciada da resistividade. O comportamento diferente dos dois dopantes pode resultar da tendência dos átomos de Al em ocuparem os sítios intersticiais, gerando um número muito grande de defeitos que levam a diminuição da mobilidade.

Goyal et al[20, 21] estudaram em detalhes o efeito da incorporação de In na estrutura e nas propriedades elétricas dos filmes finos de óxido de zinco, preparados pelo método spray pirolise. Os difratogramas de raios X destes filmes mostraram que uma pequena quantidade de índio modifica o crescimento preferencial dos grãos. Filmes não dopados mostram um crescimento preferencial ao longo da direção (002) da wurtzita, que é mantida até 0,72at% de dopante. Para porcentagem superior a 3,3at% há uma mudança na direção de crescimento, passando de (002) para (101). Para porcentagens ainda maiores o crescimento torna-se preferencial na direção (100). A mudança na direção do crescimento preferencial é atribuído ao aparecimento de vários

centros de nucleação, e ao aumento da taxa de crescimento. As propriedades elétricas dos filmes também melhoram com a adição de In.

Messaoudi et al[22] estudaram o efeito da solução de partida e dos dopantes nas propriedades estruturais, elétricas e ópticas de filmes finos de ZnO depositados por spray pirolise. Eles usaram acetato ou cloreto de zinco em solução aquosa, e acetato ou cloreto de índio a 2at% como dopante, que foram pirolisadas à 400°C. Os difratogramas de raios X dos filmes não dopados mostram-se policristalinos com estrutura do tipo wurtzita e orientação preferencial ao longo do eixo c, enquanto em filmes dopados com In o pico de intensidade máxima foi o (101). As micrografias obtidas por MEV mostraram que há dois tipos de morfologia uniformes. Os filmes obtidos com a solução de $ZnCl_2$ apresentam grãos tetragonais, de aproximadamente 1μm. Adição de $InCl_3$ não altera a morfologia, mas reduz a densidade e o tamanho dos grãos. Por outro lado, nos filmes obtidos usando-se o acetato de índio, a superfície apresenta tamanho de grãos esferoidais muito pequenos cujo o tamanho diminui com a dopagem. Concluindo, a morfologia dos filmes é fortemente dependente do solução de partida, os filmes apresentam elevada transparência (80 a 90% no visível) e baixa resistividade ($\cong 10^{-2}$ a 10^{-3} Ω. cm).

Olvera et al[14] obtiveram filmes de ZnO:In altamente texturizados à partir da técnica spray pirolise, usando como dopantes o acetato de índio ($Inac_3$), cloreto de índio ($InCl_3$) e sulfato de índio ($In(SO_4)_3$). Observaram que a textura dos filmes é fortemente influenciada pela composição da solução de partida e pela temperatura do substrato. Nas amostras preparadas a partir do $InCl_3$ e $Inac_3$, não há orientação preferencial dos grãos enquanto os preparados com $In(SO_4)_3$ são altamente texturizados com a direção (101) perpendicular à superfície. Os filmes são texturizados na orientação (002) à 350°C com $InCl_3$ e orientados segundo (110) a 400°C com $Inac_3$. Além disto, os filmes preparados com $Inac_3$ a 500°C apresentam baixa resistividade ($\cong 3.10^{-3}$ Ω.cm). Os autores concluíram que usando este método de deposição dos filmes, a texturização pode ser facilmente modificada para atender as especificidades das aplicações desejadas.

Em estudo semelhante, Gómez et al[23] prepararam filmes a partir da solução de acetato de zinco em metanol dopada com $InAc_3$, $In(NO_3)_3$ e $In(SO_4)_3$ (1, 2, 3

e 4at%) usando o processo spray pirolise e temperatura do substrato entre 400 e 525°C. Os filmes crescidos a baixas temperaturas mostraram superfícies uniformemente lisas e sem texturização, enquanto os obtidos a altas temperaturas mostraram-se rugosos. Todos os filmes são policristalinos com crescimento preferencial na direção (101). A evolução da resistividade elétrica em função da temperatura do substrato, medida a temperatura ambiente, mostrou um valor mínimo 2.10^{-3} Ω.cm, obtido com concentração de dopante de 3at%, espessura de aproximadamente 0.6mm e a transmitância média de 85%.

Filmes de ZnO:In também foram preparados pelo método de spray pirolise por Lee et al[15] , utilizando acetato de zinco em metanol, com a adição de $InCl_3$ como dopante, e diferentes temperaturas do substrato. Os filmes mostraram-se altamente texturizados com grãos de formato hexagonal. Os autores sugerem que o In aumenta a cristalinidade destes filmes e estimula o crescimento dos grãos na direção (002) perpendicular ao substrato. Estes filmes também mostraram-se não degradáveis ao ar, com espessura de 1,1μm, resistividade da ordem de 3.10^{-3}Ω.cm, e 80% de transmitância. A alta texturização da superfície melhora a eficiência quântica nos filmes finos usados em células solares.

Filmes de ZnO dopados com diferentes concentrações de In foram preparados por spray pirolise por Krunks et al[7] a partir do acetato de zinco dissolvidos em uma mistura de água deionizada, álcool isopropílico, contendo $InCl_3$. Os filmes não dopados apresentaram estrutura hexagonal do tipo wurtzita e exibiram orientação preferencial dos grãos com o eixo c perpendicular ao substrato. A mesma orientação (002) foi observada para a concentrações de In abaixo de 1at%. Com 2at% de In os difratogramas mostra uma orientação randômica dos cristalitos; para concentrações mais altas a orientação preferencial de crescimento é ao longo de (101). A análise dos difratogramas em função das condições de deposição mostrou que em baixas temperaturas há somente a orientação (100). Quando a temperatura aumenta, a direção (002) torna-se progressivamente dominante e a 400°C os filmes são fortemente texturizados com a orientação preferencial ao longo do eixo c. Os autores concluíram que o controle da temperatura de deposição permite obter filmes finos de ZnO com qualidades ópticas e estruturais requeridas para as aplicações em células solares.

Desta revisão pode-se concluir que a dopagem dos filmes de ZnO com índio é mais eficiente na otimização das propriedades elétricas. Os filmes isolantes de ZnO, transformam-se em semi-condutores com resistividade da ordem de 10^{-3} Ω.cm com a adição de índio, que também modifica a orientação preferencial dos grãos sobre o substrato: a 400°C passa de uma orientação típica de ZnO sem dopante (002) para (101), para baixas concentrações de dopante (≅ 1at%) e a (101) para concentrações maiores de índio[14, 20-22]. Os estudos revelam também que a temperatura do substrato e a natureza das soluções de partida são os parâmetros que influem no crescimento e na orientação do filme.

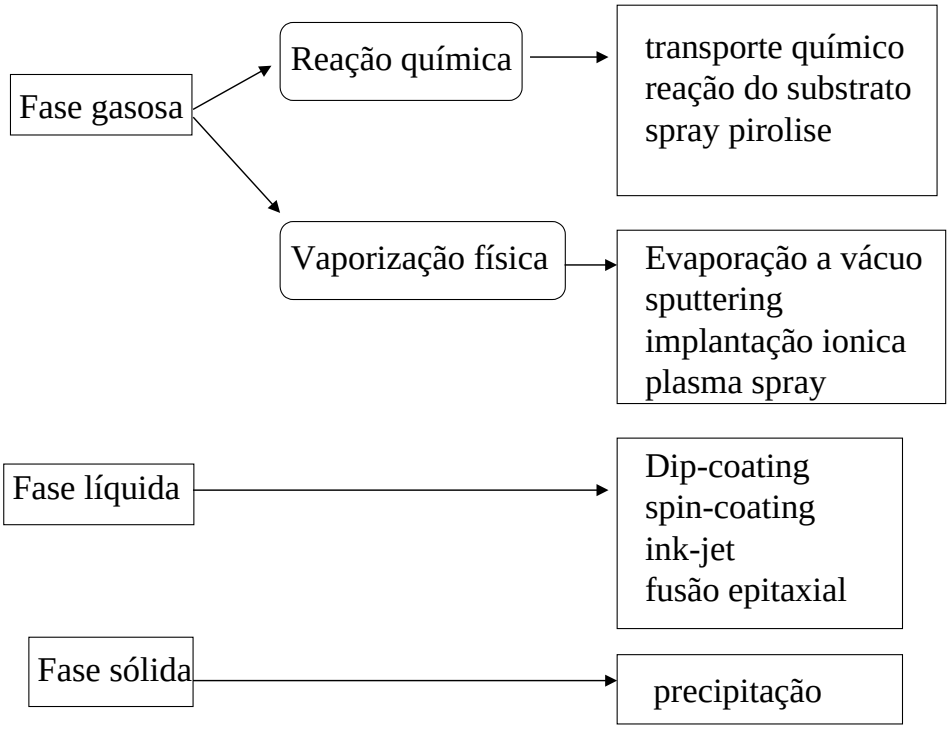
Portanto o objetivo deste trabalho é a preparação de filmes finos de ZnO transparentes, condutores e que apresentem uma orientação preferencial através do precursor estudado anteriormente (Capítulos I, II e III).

IV.2 – MÉTODOS QUÍMICOS DE DEPOSIÇÃO DE FILMES

A tecnologia de preparação de filmes finos é conhecida há muitos séculos, pois na idade dos metais já se fazia recobrimento de ouro e prata em muitos objetos. A preparação de depósitos cerâmicos por meio do processo sol-gel teve um crescimento acelerado nos últimos anos, devido a rapidez das etapas de preparação e possibilidade de se obter depósitos com propriedades únicas[24] em condições próximas a ambiente.

Existe uma ampla variedade de métodos para produzir filmes finos cerâmicos (Tabela I). Cada método tem características peculiares que determina ou condiciona as propriedades do filme fino. Em todos os casos a escolha cuidadosa das condições de deposição, como temperatura, pressão, atmosfera e materiais de partida, e do método de deposição[25] é importante no projeto das propriedades do material.

Tabela I - Classificação dos métodos de deposição dos filmes finos[25]:



Diferentes técnicas de preparação foram desenvolvidas para a deposição de camadas de óxidos metálicos e compostos inorgânicos. O processo pirosol utilizado neste trabalho é descrita com mais detalhes a seguir.

IV.2.1 – Spray pirolise e pirosol

Estes dois métodos de deposição a solução contendo o precursor é nebulizada pela produção de um aerosol, em um substrato aquecido[26,27]. A particularidade destes métodos está no transporte da solução precursora na forma de gotas de diâmetros micrométricos até a zona de reação, que situa-se próxima ao substrato. A vantagem é que o transporte é realizado a temperatura próxima da ambiente.

As duas técnicas diferem apenas pelo método de obtenção do aerosol. No spray pirolise o aerosol é produzido por um processo pneumático, onde um gás é injetado no interior de uma pistola contendo a solução que é arrastada na forma de aerosol. A segunda técnica, chamada processo pyrosol, é baseada na utilização de uma

onda sonora de forte potência para fracionar o líquido e obter um aerosol de gotas super finas.

Nas duas técnicas a qualidade dos filmes depende de diferentes parâmetros descritos a seguir:

❄ ***características do precursor:***

- estabilidade à temperatura ambiente
- temperaturas de ebulição, sublimação ou decomposição ser inferiores à temperatura do substrato
- solubilidade suficientemente elevada

Em geral são utilizados sais minerais, principalmente na forma de acetato ou acetilacetonato.

❄ ***escolha do solvente:*** depende da natureza do precursor, devendo ter:

- boa capacidade de gerar um spray
- temperatura de ebulição não muito baixa, de modo a evitar evaporação antes da gota chegar à zona quente
- temperatura de decomposição suficientemente alta
- não explosivo, quando os seus vapores atingirem a zona de pyrolyse.

❄ ***zona de pyrolyse:***

A temperatura do substrato é um parâmetro essencial no controle do mecanismo de deposição. A uniformidade da temperatura na superfície do substrato, assim como a sua posição (paralela ou perpendicular ao fluxo do aerosol), determinam a homogeneidade do filme.

❄ ***gás de arraste:***

A principal função do gás é assegurar o transporte do aerosol (pode ser ar ou um gás neutro, como o nitrogênio), mas também pode interferir na formação dos depósitos por adsorção sobre o substrato. Este efeito pode ser favorável se houver necessidade de oxigênio para a formação de um óxido, por exemplo.

❋***substrato:***

Os primeiros trabalhos sobre filmes finos[26, 28], mostraram que os depósitos cristalinos são obtidos preferencialmente sobre superfícies amorfas, ou seja, o grau de cristalinidade do filme é inversamente proporcional ao do substrato.

Além destes parâmetros, a temperatura do substrato e o tamanho das gotas influenciam a deposição do filme. Quando uma gota atinge a zona de pirolise (Figura 1), ela pode evoluir das seguintes maneiras:

A: A gota atinge o substrato e espalha-se com o impacto. O solvente evapora e deixa uma fase sólida depositada;
B: O solvente evapora antes da gota atingir o substrato. O precipitado obtido chega à superfície do substrato e é depositado;
C: O solvente evapora e o precursor passa para o estado de vapor. O depósito, geralmente, ocorre na forma cristalina.
D: Nas temperaturas mais elevadas o composto sofre nucleação em fase gasosa. A reação produz partículas sólidas muito finas, que são depositadas sem aderir ao substrato.

Um aerosol é definido como uma suspensão formada por gotas de um líquido dispersas em um gás. Pode ser heterodisperso, quando as gotas direferem no tamanho e nas características físicas ou químicas; polidisperso, quando a heterogeneidade concerne somente o tamanho das gotas; e monodisperso, quando as gotas tem o mesmo tamanho e características físico-químicas idênticas.

A Figura 2 mostra a dependência do mecanismo de deposição com o tamanho das gotas, para a mesma temperatura do substrato. Os mecanismos A, B, C e D são os mesmos descritos na Figura 1. No caso de um aerosol monodisperso, a deposição ocorre de forma homogênea se a temperatura da superfície é uniforme; Neste caso o depósito será mais homogêneo do ponto de vista de espessura do que da composição química. Por outro lado, esta homogeneidade pode ser perdida quando, o aerosol é polidisperso. Neste caso, os diferentes mecanismos de deposição podem agir simultaneamente. Portanto o tamanho das gotas, a sua distribuição, e o tipo do aerosol utilizado, são os responsáveis pelas características do depósito final.

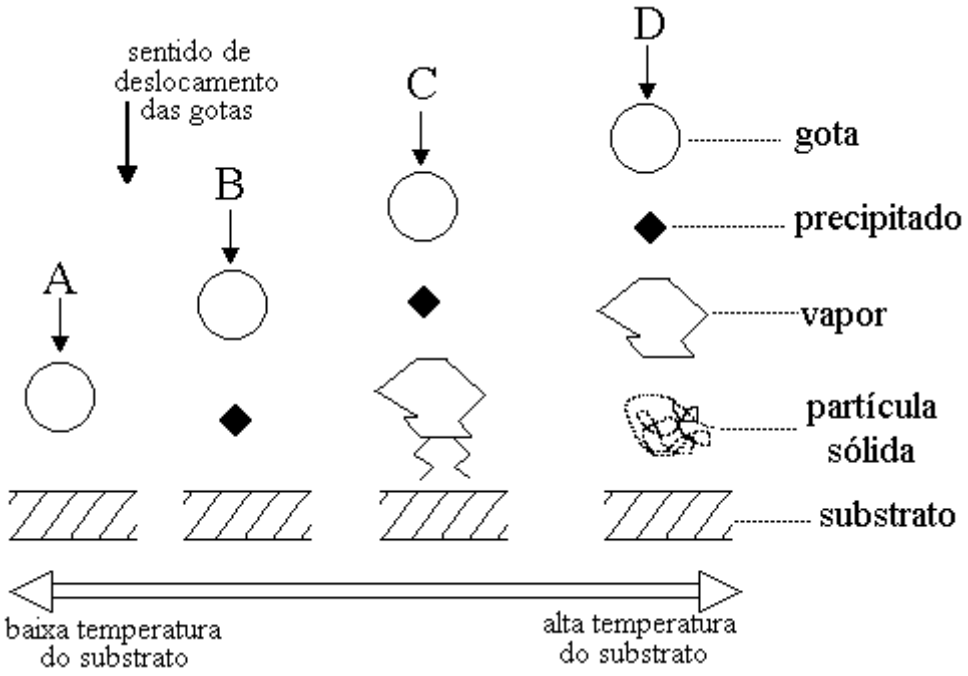


Figura 1 - Influência da temperatura do substrato [27].

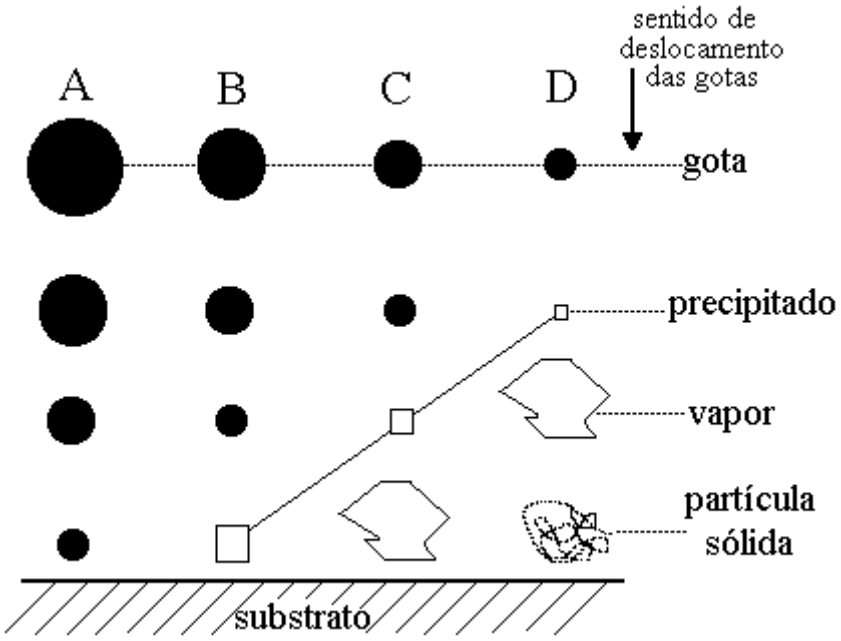


Figura 2 - Influência do tamanho das gotas sobre a evolução do precursor [27].

No caso específico do processo pirosol o aerosol é produzido por nebulização ultrasonora de forma semelhante ao método empregado no domínio médico. O termo ultrasonoro aplica-se a ondas com frequência superior a 20kHz produzidas geralmente por um transdutor piezoelétrico. Quando um material piezoelétrico é submetido a uma tensão alternada de alta frequência, ele se deforma produzindo vibrações[27]. A propagação destas ondas faz aparecer uma sucessão de zonas de compressão e de dilatação no interior do líquido. Se a amplitude da onda é suficientemente grande, pode ocorrer o fenômeno de cavitação. Quando o piezoelétrico está próximo à superfície do líquido, este fenômeno dá origem a impulsões de forte intensidade que permitem a ejeção de gotas. Assim, o aerosol, é obtido concentrando-se a potência de radiação ultrasonora na superfície de um líquido. Um geiser se forma e ao mesmo tempo os efeitos de cavitação na solução e das ondas à superfície do líquido provocam o aparecimento do aerosol.

O fenômeno de cavitação depende, principalmente, da frequência ultrasonora, da tensão superficial do solvente, da viscosidade e da temperatura da solução a ser nebulizada. Um solvente adaptado a nebulização ultrasonora precisa ter tensão superficial e viscosidade baixas.

A Figura 3 mostra o esquema de um dispositivo experimental para a deposição dos filmes finos. A solução do precursor é introduzida no interior de uma ampola que serve de reservatório Figura 3(8), que alimenta e mantém constante o nível do líquido no béquer sem fundo colocado sobre a base do dispositivo para a nebulização, Figura 3(3). A parte superior do béquer tem uma tampa curvada com uma entrada para gás de 10mm de diâmetro, Figura 3(7) e uma saída central para o aerosol de diâmetro de 40mm.

1-Gerador de aerosol 800kHz
2-regulagem da placa de aquecimento
3-nebulizador ultrasonora
4-precursor em solução
5-disco piezoelétrico
6-geyser
7-entrada do gás para o transporte do aerosol
8-reservatório da solução
9-entrada do gás para a reação
10-saída do gás
11-condensador
12-placa de aquecimento para o substrato
13-isolante térmico
14-termopar

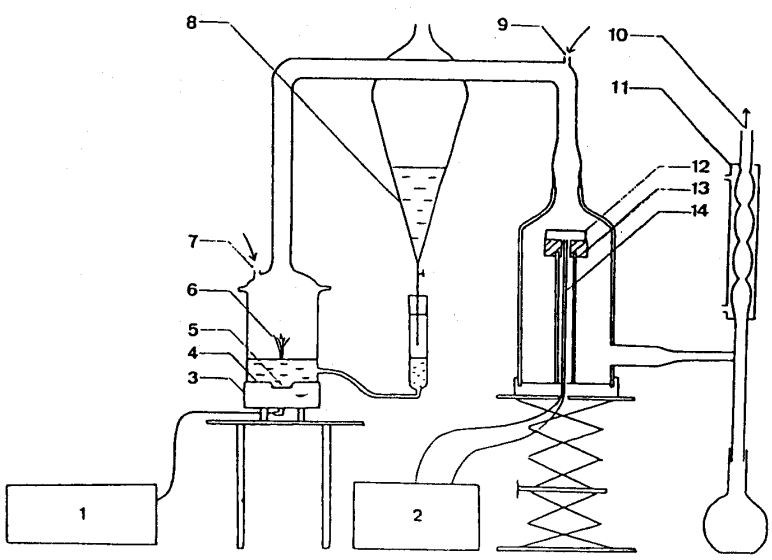


Figura 3 - Esquema do dispositivo experimental do processo pirosol [27].

O disco piezoelétrico, Figura 3(5), cujas vibrações permitem a produção do aerosol, fica em contato direto com a solução. A face inferior do piezoelétrico é colocada sobre uma placa de cobre ligada ao gerador, Figura 3(1), que permite regular a frequência da ressonância do disco.

O transporte do aerosol da zona de nebulização até a zona de pirolise é efetuado com a ajuda de um gás, que é injetado dentro do recipiente de nebulização, Figura 3(7), a uma vazão constante. Os gases normalmente utilizados são o ar, ou nitrogênio. Este último caso se for necessário trabalhar em um ambiente menos oxidante. Deste modo, o aerosol é transportado.

IV.3 – PROPRIEDADES ELÉTRICAS E ÓPTICAS

As bandas de energia adjacentes nos sólidos nem sempre se sobrepõem, resultando em uma descontinuidade na população de níveis eletrônicos chamado de banda proibida. A existência das bandas não afeta a condutividade elétrica do material que apresenta níveis não ocupados no interior da banda externa. Um exemplo é o caso do alumínio (Figura 4 (b)), que apresenta ótima condutividade pois os elétrons mais externos da segunda banda que é semi preenchida podem ser facilmente energizados por pequenos campos elétricos. O silício, e quase todos os materiais cerâmicos, apresentam

a banda de valência totalmente preenchida (Figura 4 (c)) e única forma de mover os elétrons, para os níveis mais elevados, é fornecer energia suficiente para capacitá-los a saltar a banda proibida. Deve-se fornecer uma energia de diversos eV, de forma que exista uma probabilidade limitada de um campo elétrico, ou energia térmica, energizar suficientemente o elétron, para que atravesse a banda proibida[29]. Dessa forma os sólidos com uma banda proibida superior a 4eV são geralmente isolantes. Os materiais que a 0 K apresentam a banda de valência totalmente ocupada e a de condução vazia e uma banda proibida inferior a 4 eV são chamados semicondutores. Assim as propriedades elétricas dos semicondutores são intermediárias entre as dos metais e dos isolantes: a alta temperatura são condutores, enquanto a baixa temperatura eles comportam-se como isolantes (Figura 5). Esta forte variação da condutividade em função da temperatura é uma característica dos semicondutores[30].

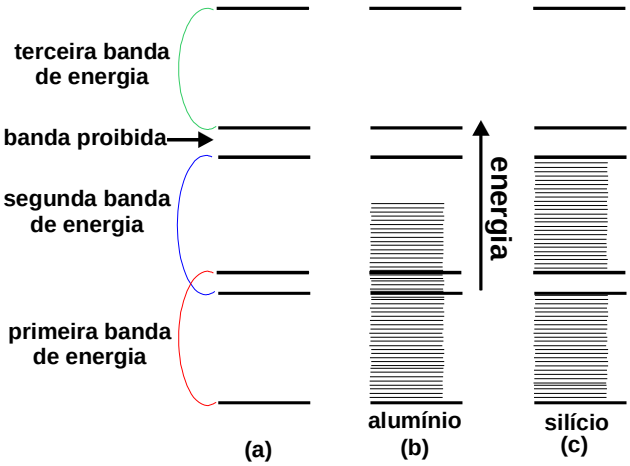


Figura 4 - Esquema da banda proibida [29].

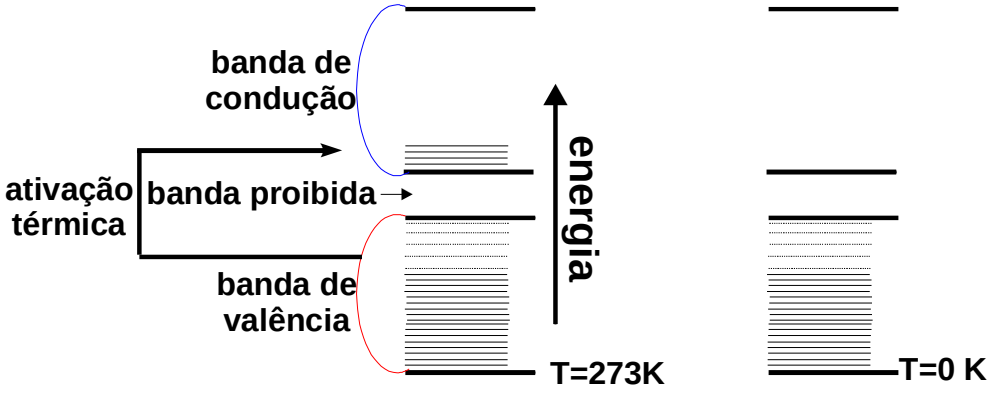


Figura 5 – Esquema de banda em um semicondutor intrínseco a 273K comparado a 0K. Os elétrons são transferidos para a banda de condução pela ativação térmica[29].

Consideremos o arranjo regular dos íons M^{2+} por entre os íons O^{2-} em um óxido semicondutor. Com o aumento da temperatura, os elétrons do nível 3d são transferidos de alguns átomos, e íons M^{2+} transformam-se em íons M^{+}:

$$M^{2+} \rightleftarrows M^{3+} + e^{-} \quad (1)$$

$$e^{-} + M^{2+} \rightleftarrows M^{+} \quad (2)$$

isso significa que os íons M^{+} possuem 1 elétron na banda de condução e que os íons M^{3+} tem um vazio de elétrons, caracterizando a semicondutividade intrínseca; estes vazios são chamados de vazios eletrônicos; ou seja, um semicondutor é chamado intrínseco quando as suas propriedades elétrica são provenientes da sua composição química e a sua estrutura cristalina. Efeito semelhante ocorre quando há impurezas presentes, que caracterizam a semicondutividade extrínseca[29, 30].

Os semicondutores impuros podem apresentar, subníveis de energia no interior da banda proibida que podem estar ocupados e ou vazios e atuam como doadores (Figura 6b) ou receptores (Figura 6c) de elétrons. Os níveis preenchidos próximo a banda de valência (semicondutor do tipo n) atuam como doadores de elétrons. A ausência de elétrons próximos a banda de condução dá origem a níveis receptores (semicondutor do tipo p)[29]. A condutividade elétrica dos materiais cerâmicos também aumenta à medida em que a temperatura se eleva, pois (i) há maior difusão iônica e (ii) mais elétrons são capazes de ocupar a banda de condução. Esses dois fatores superam a diminuição do caminho livre médio e, portanto, aumentam a condutividade[29].

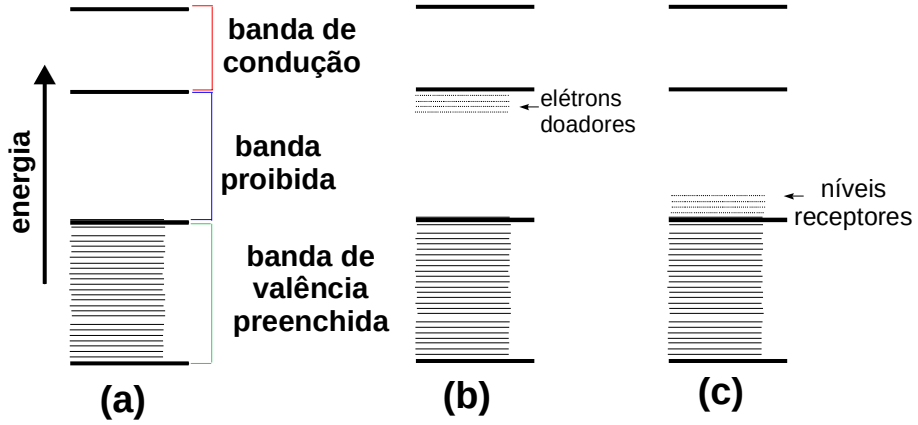


Figura 6 - Esquema das bandas de condução a 0 K: (a) semicondutor intrínseco, (b) semicondutor do tipo n (excesso de elétrons nos níveis doadores) e (c) semicondutor do tipo p (níveis receptores adicionais)[29].

A estrutura da wurtzita tem um papel fundamental na formação dos defeitos e no mecanismo de difusão resultando em desvios na composição estequiométrica, caracterizado pela deficiência de oxigênio como consequência desta sub-estequiometria. O defeito mais comum no ZnO é o metal nos sítios intersticiais o que resulta em um semicondutores do tipo n. O defeitos naturais são termicamente formados, gerando níveis doadores e receptores dentro da banda proibida conforme ilustrado na Figura 7. O zinco intersticial tem a mais rápida taxa de difusão entre os defeitos naturais e tem um importante papel nas propriedades elétricas dos materiais a base de ZnO[31].

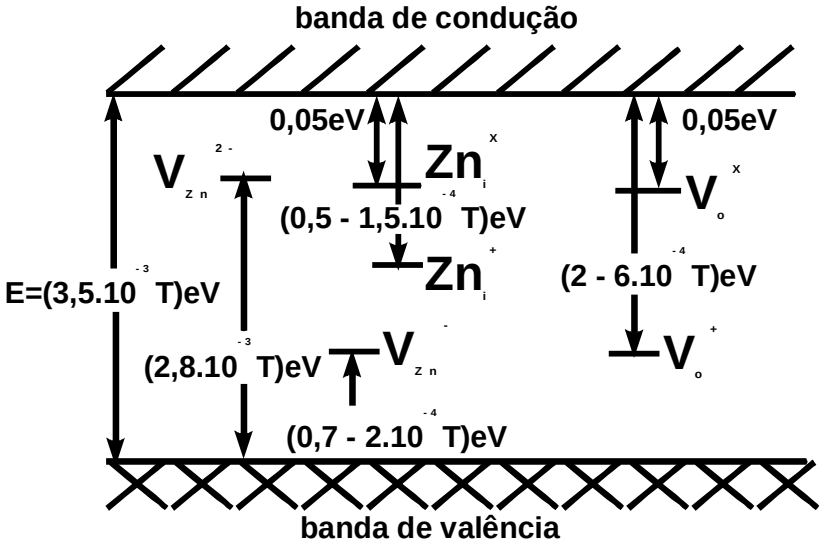
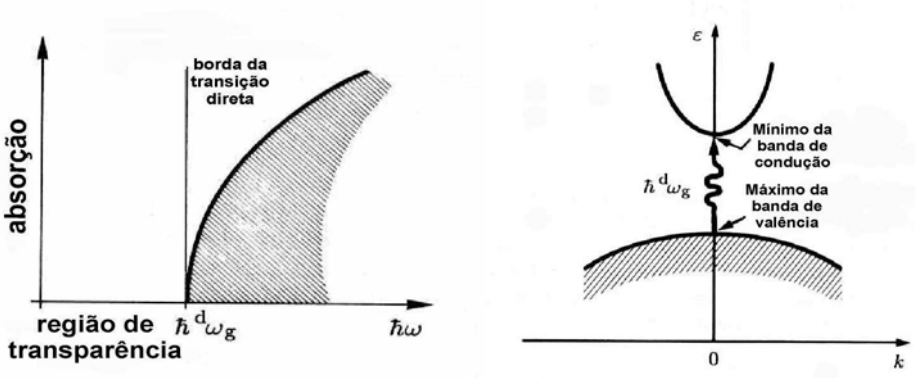


Figura 7 – Esquema dos níveis de energia eletrônicos associados aos defeitos puntiformes no cristal de ZnO[31].

Uma maneira conveniente para determinar experimentalmente a energia da banda proibida, E_g, é a partir da absorção nos espectros de absorção de luz $A(\omega)$ dos semicondutores, já que eles apresentam uma borda de absorção numa frequência característica, ω_s, abaixo da qual não ocorre absorção. A excitação dos elétrons da banda de valência para a de condução é chamada de transição direta quando o máximo da banda de valência (E_v) e o mínimo da banda de condução (E_c) correspondem ao mesmo vetor de onda (Figura 8(a))[30].



(a) (b)

Figura 8 – (a) Absorção óptica A(ω) do semicondutor de banda proibida direta no zero absoluto de temperatura em função da energia $\hbar\omega$ dos fótons incidentes. (b) Esquema de um semicondutor da banda proibida direta: $d_{E_g} = \hbar . d_{\omega_g}$ [30].

$$\kappa(E_v) = \kappa(E_c) \tag{3}$$

Neste caso, a medida da largura d_{E_g} da banda proibida direta d_{ω_g} será (Figura 8(b)):

$$\hbar . d_{\omega_g} = E_c - E_v = d_{E_g} \tag{4}$$

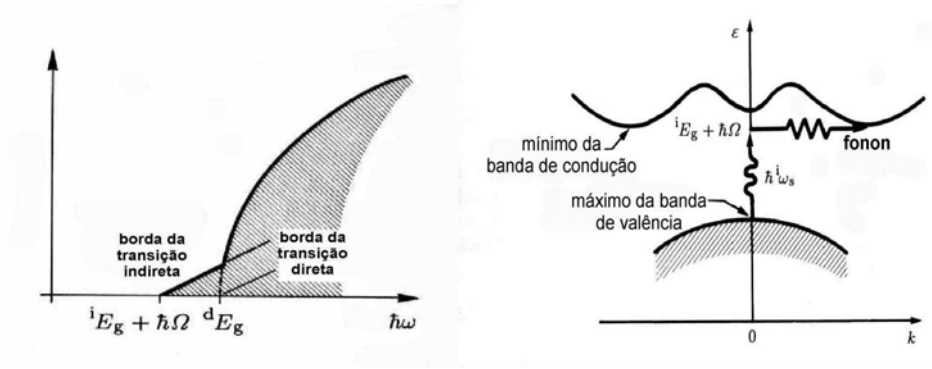
e a absorção de um fóton de frequência $\omega = d_{\omega_g}$ resulta na transição direta de um elétron de energia E_v da banda de valência para a E_c da banda de condução.

Nos semicondutores de transição indireta o máximo da banda de valência (E_v) e o mínimo da banda de condução (E_c) correspondem a valores de κ diferentes (Figura 9(a)[30]:

$$\kappa(E_v) \neq \kappa(E_c) \tag{5}$$

Neste caso, um fóton só pode ser absorvido a temperatura absoluta igual a zero se ocorrer simultaneamente à excitação de um elétron, a criação de fonon de vetor de onda κ e energia $\hbar.\Omega$ (Figura 9b).

Neste caso, um fóton só pode ser absorvido a temperatura absoluta igual a zero se ocorrer simultaneamente à excitação de um elétron, a criação de fonon de vetor de onda κ e energia $\hbar.\Omega$ (Figura 9b).



(a) (b)

Figura 9 - (a) Absorção óptica A(ω) do semicondutor de banda proibida indireta no zero absoluto de temperatura em função da energia $\hbar\omega$ dos fótons incidentes. (b) Esquema de um semicondutor da banda proibida indireta[30].

Nesta transição indireta, a conservação de κ é expressa como:

$$\kappa(E_c) - \kappa(E_c) = -\kappa_{fonon} \pm K \approx K \qquad (6)$$

e como a transição indireta deve também respeitar a conservação de energia:

$$\hbar\,^{i}\omega_g = {}^{i}E_g + \hbar\Omega \qquad (7)$$

Note que a energia $\hbar\Omega$ dos fonons é muito pequena (≈0, 1 - 0,03 eV) em comparação com a largura da banda proibida (E_g). Desta forma, a posição da borda $\hbar\,^{i}\omega_g$ é uma medida muito precisa da largura $^{i}E_g$ da transição indireta[30].

Como indicado na Figura 9(a), as transições indiretas produzem um absorção óptica que, próxima à borda, é bem mais fraca que a absorção devido às transições diretas. A razão desta diferença está na necessidade de criação de 3 partículas para a cada transição indireta: 1 elétron livre, 1 buraco e 1 fonon. Evidentemente, este processo é bem menos provável que a simples criação do par elétron-buraco na transição direta, sendo portanto mais prováveis e se manifestam por um forte aumento da absorção a partir de $\hbar d_{\omega_g} = d_{E_g}$ (Figura 9(a)).

A natureza da transição envolvida pode ser determinada com base na dependência do coeficiente de absorção α com hν[32-35]:

$$\left(\alpha\ h\upsilon\right)^{2/n} = C.\left(h\upsilon - E_g\right) \qquad (8)$$

onde C é uma constante, E_g é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução e o expoente n assume os valores 1 e 4, para ocorrência de transição eletrônica direta ou indireta da banda de valência para a banda de condução, respectivamente.

No caso especifico dos cristais de ZnO dois tipos de defeitos puntiformes são gerados termicamente: tipo Frenkel e o tipo Schottky[36, 37]. Os defeitos tipo Schottky são formados quando os raios iônicos ou covalentes de cátions metálicos e os do oxigênio são aproximadamente iguais. No caso de raios iônicos ou covalentes muito diferentes, os defeitos tipo Frenkel são formados pelos átomos ou íons menores.

(i) defeitos tipo Frenkel[38]

$$Zn_{Zn}^{x} \Leftrightarrow Zn_i^{\bullet} + V_{Zn}^{'} \qquad K_{FZn} = \left[Zn_i^{\bullet}\right]\left[V_{Zn}^{'}\right] = NN_i \exp\left(-\frac{\Delta H_F}{kT}\right) \qquad (9)$$

(ii) defeitos tipo Schottky[38]

$$\phi \Leftrightarrow V_O^{\bullet} + V_{Zn}^{'} \qquad K_{SZn} = \left[V_O^{\bullet}\right]\left[V_{Zn}^{'}\right] = N^2 \exp\left(-\frac{\Delta H_S}{kT}\right) \qquad (10)$$

Onde, ϕ representa o cristal perfeito, $\boldsymbol{Zn_{Zn}^{x}}$ e $\boldsymbol{Zn_i^{\bullet}}$ representam zinco na posição da rede e zinco na posição intersticial, $\boldsymbol{V_O^{\bullet}}$ e $\boldsymbol{V_{Zn}^{'}}$ são vacâncias mono-ionizadas de oxigênio e zinco, respectivamente. N representa o número de sítios normais da rede, N_i o número de sítios intersticiais, e ΔH_S e ΔH_F são as entalpias para os defeitos Schottky e Frenkel, respectivamente.

K_{FZn} e K_{SZn} são, respectivamente, as constantes de equilíbrio para a formação de defeitos do tipo Frenkel e Schottky, cuja a razão é responsável pelo tipo do defeito predominante no ZnO não estequiométrico:

$$\frac{\boldsymbol{K_{FZn}}}{\boldsymbol{K_{SZn}}} = \frac{\left[\boldsymbol{Zn_i^{\bullet}}\right]}{\left[\boldsymbol{V_O^{\bullet}}\right]} \qquad (11)$$

Segundo Mahan[39] os defeitos predominantes no ZnO são os do tipo Schottky, onde vacâncias de oxigênio são doadores intrínsecos dominantes. Schwing e Hoffmann[40] propuseram que as vacâncias de oxigênio são somente dominantes a altas temperaturas, podendo ser ionizadas e comportar-se como elétrons doadores ou receptores.

O zinco intersticial e as vacâncias de oxigênio são doadores de elétrons, podem ser mono ou di ionizados e são representados pela notação usada de Kroeger-Vink[37]:

$$Zn_i \rightarrow Zn_i^{\bullet} + e' \quad (12)$$

$$Zn_i^{\bullet} \rightarrow Zn_i^{\bullet\bullet} + e' \quad (13)$$

$$V_O^{x} \rightarrow V_O^{\bullet} + e' \quad (14)$$

$$V_O^{\bullet} \rightarrow V_O^{\bullet\bullet} + e' \quad (15)$$

enquanto os receptores de elétrons são as vacâncias de zinco, que podem ser mono ou duplamente ionizados:

$$V_{Zn}^{x} \rightarrow V_{Zn}^{'} + h^{\bullet} \quad (16)$$

$$V_{Zn}^{'} \rightarrow V_{Zn}^{''} + h^{\bullet} \quad (17)$$

IV.4 - PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV4.1 – Deposição dos filmes

Os filmes finos foram preparados por spray pirolise utilizando-se a solução precursora descrita nos capítulos I e II. A Figura 10 mostra um fluxograma geral da preparação dos filmes finos de óxido de zinco depositados por estes métodos.

Os filmes finos foram preparados pelo método pirosol no laboratório do ENSCI (École National Supérieure de Céramique Industrielle). Filmes dopados com In foram preparados pela dissolução na solução precursora de quantidades apropriadas de acetilacetonato de índio ($In(C_5H_7O_2)_3$) ou de cloreto de índio ($InCl_3$). Empregou-se como substrato o vidro 7059 da Corning com a área de 1,5 x 1,5cm^2, previamente lavado com uma solução 20% de Deconex (Borer Chimie AG) aquecido a 80°C por 20min, enxaguados com água bidestilada em um ultrasom por 10min, e seco ao ar. Os substratos foram aquecidos a temperaturas entre 300 - 450°C através de uma placa aquecedora (fabricada por Societé TERMOCOAX), onde uma névoa de solução precursora provocada com a ajuda de um cristal peizoelétrico a freqüência de 800kHz, foi depositada.

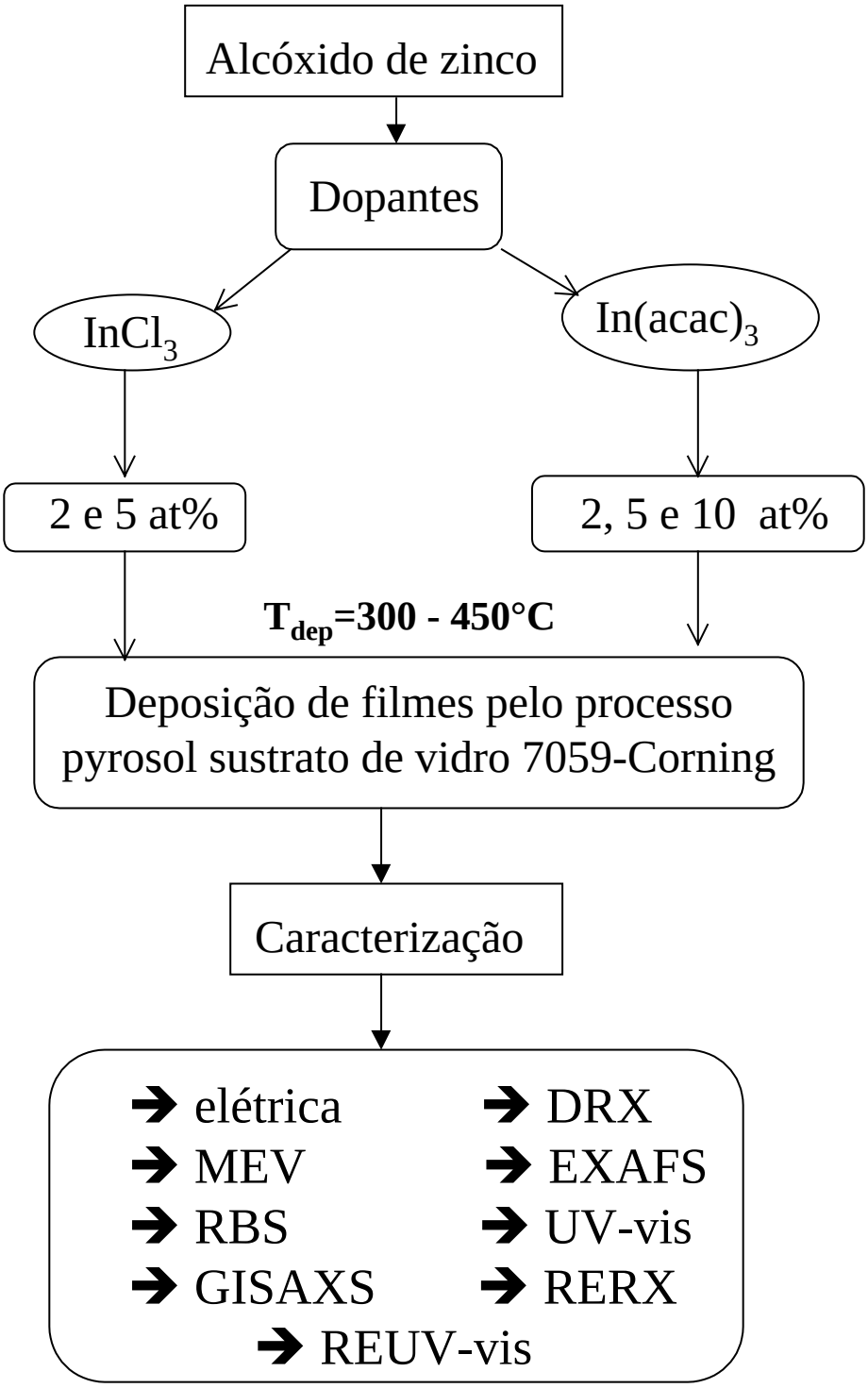


Figura 10 - Fluxograma das etapas de preparação das amostras.

IV.4.2 – Caracterização

Os filmes finos de ZnO foram caracterizados por medidas elétricas, difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura , EXAFS, RBS, UV-vis, GISAXS, RERX e reflexão especular no UV-vis.

O comportamento elétrico dos filmes foi testado a partir de medidas da tensão em função da corrente efetuadas em temperaturas entre 50 e 450°C. Dois eletrodos retangulares de ouro foram depositados no filme por pulverização catódica. A separação entre os eletrodos foi a 1cm; comprimento de cada eletrodo 1,5 cm, os eletrodos foram conectados a um gerador de corrente-tensão (Keithley 237) por dois fios de platina e corrente aplicada foi ajustada entre 10^{-6} a 0,1A (Figura 11).

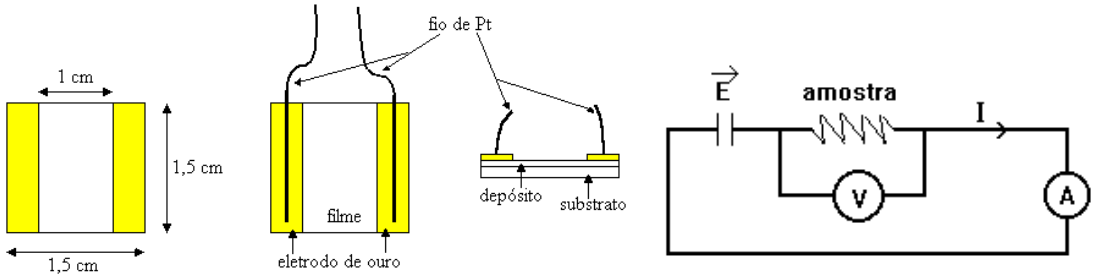
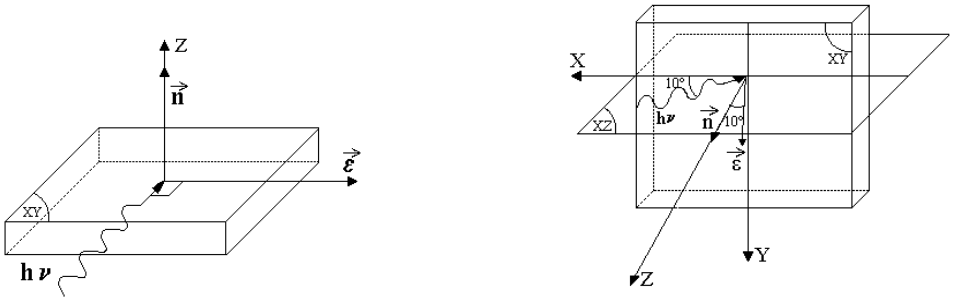


Figura 11 - Dispositivo experimental utilizado para a caracterização elétrica.

A morfologia superficial destes filmes foi observada, por microscopia eletrônica de varredura, MEV (Hitachi S-2500), empregando-se uma voltagem de 30KeV. As amostras metalizadas com uma fina camada de ouro foram fixadas em um porta-amostras de alumínio, utilizando-se como cola uma tinta de prata. As medidas de EXAFS foram realizados na linha D44 do anel de estocagem do LURE-DCI, utilizado um monocromador de duplo cristal de Si (111). A polarização da radiação síncrotron foi usada para isolar a contribuição do sinal de EXAFS de diferentes modos: no plano ou fora do plano, em relação a superfície do filme. As variações dos coeficientes de absorção de raios X dos filmes foram medidos até 1000eV, acima da borda K do zinco (9656ev) com passo de 2eV, 3s por ponto, ambos na incidência normal (campo elétrico do raios X paralelo a superfície) e em incidência rasante (campo elétrico é aproximadamente 10° em relação a superfície normal), usando o modo do campo

elétrico total (TEY) (Figura 12). Uma pastilha do ZnO policristalino disperso em grafite foi usada como referência isotrópica.

Os espectros de EXAFS foram extraídas e tratado pelo procedimento convencional descrito no apêncdice I. Foram realizados cálculos com a FEFF6, testando-se inicialmente, a estrutura conhecida do ZnO policristalino, como referência[41]. Camadas até 8Å a partir do átomo absorvedor são necessárias para reproduzir satisfatoriamente os picos da TF das amostras isotrópicas até uma distância de 7Å. O único parâmetro refinado foi o fator de Debye-Waller de cada contribuição do espalhamento simples ou múltiplo, que é calculado por uma função exponencial sobre a amplitude do sinal. Calculamos então com o mesmo método da polarização em função do espectro de EXAFS do cluster de ZnO com uma estrutura hexagonal, visando aferir as diferentes contribuições do fator de Debye-Waller na pastilha do ZnO isotrópico. As coordenadas atômicas vetoriais foram expressos em um sistema de coordenadas romboédricas $(\vec{x},\ \vec{y},\ \vec{z})$, tal que $\vec{x} = \vec{a}$, $\vec{y} = \vec{b}.\cos 30°$ e $\vec{z} = \vec{c}$.



(a) (b)

Figura 12 - Esquema do feixe incidente de raios X para realização de medidas de EXAFS polarizado nos filmes. (X, Y) é o plano do filme. (a) Para a incidência normal, o feixe incide na superfície do filme. (b) Para a incidência rasante, os raios X incidem no plano (X, Z) formando um ângulo de 10° entre $\vec{\varepsilon}$ e Z.

A composição dos filmes finos de ZnO e ZnO/In foi determinada por Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS), no Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse (Orsay, França), usando acelerador Van der Graaff, ARAMIS[42] de partículas α com energia de 2,8MeV. O feixe incidente atinge perpendicularmente a superfície do filme, os íons He^{2+} são retroespalhados e coletados a

15°. Empregou-se um diafragma de 1,5mm e uma corrente do feixe incidente de 10 nA, que corresponde a um rendimento de partículas retroespalhadas de 2000 s^{-1}. A fluência integrada por espectro foi de 5 e 10 μC, e o tempo de análise da ordem de 15 a 20 minutos por amostra. A padronização em energia foi efetuada registrando-se os espectros dos filmes finos de Au, Al e Co. O ajuste do ângulo sólido foi realizado fazendo-se uma simulação do espectro do filme fino de Au. Na análise quantitativa efetuou-se a simulação dos espectros experimentais, a partir do programa RUMP[43, 44].

Na simulação do sinal foram levados em conta os átomos de Zn, O e In, assumindo-se a razão dos átomos como 1/1 para Zn/O, o que permitiu calcular a concentração de índio e o número total de átomos no filme. O sinal do substrato foi inicialmente simulado levando em conta a composição indicada (SiO_2+B_2O_3). Infelizmente, uma contribuição de bário teve que ser introduzida no procedimento da simulação como um constituinte do substrato. Como este sinal se sobrepõe parcialmente ao sinal do zinco, a quantificação do oxigênio fica prejudicada.

A topologia e os aspectos microestruturais dos filmes foram analisados a partir do espalhamento de raios X a baixo ângulo empregando um feixe incidente rasante (GISAXS). A Figura 13 mostra a montagem experimental utilizada na linha de SAXS do LNLS, que tem as seguintes características essenciais. (i) monocromador que permite selecionar a energia desejada em uma banda espectral. Com a ajuda de um sistema de fendas, obtém-se um feixe incidente, cujas dimensões características são tipicamente de 1mm na lateral e de 0,1mm na vertical; (ii) uma câmara de GISAXS que é conectada ao conjunto de linha experimental por elementos flexíveis que permite ajustar a altura da amostra na condição de incidência rasante, mantendo-se o feixe de raios X sob vácuo; (iii) o goniômetro permite a rotação ao redor do eixo y'y (controlando o ângulo de incidência α, e ao ângulo crítico, α_c) e à translação segundo o eixo z'z; (iv) o anteparo dos feixes direto transmitido e refletido, que é colocado antes do detector plano bidimensional (Imaging Plate).

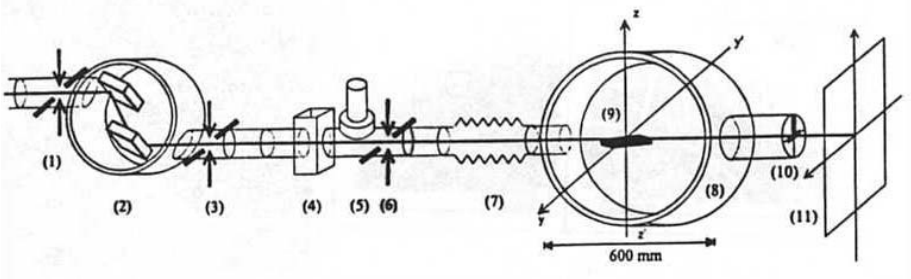


Figura 13 - Montagem experimental na linha do SAXS do LNLS.

A Figura 14 representa um espectro típico do espalhamento de raios X em incidência rasante (GISAXS). Foi utilizado detector planar e o tempo de exposição de 30 minutos. A extração dos dados de GISAXS foi efetuada com a ajuda do programa X-RAY, que converte a imagem coletada do detector planar em pontos. Este programa permite também selecionar a região de extração das intensidades espalhadas da amostra.

A densidade aparente dos depósitos foi determinada a partir das curvas de reflexão especular dos raios X. Empregou-se uma câmara de reflexão especular acoplada ao difratômetro de pó convencional (Siemens, D5000). Para a aquisição dos dados foi utilizada uma fenda primária de 2mm, uma fenda no feixe refletido de 0,6 mm, e a abertura do anteparo sobre a superfície da amostra de 0,01 mm. O feixe refletido foi monocromatizado por um cristal curvo de grafite ($Cu\kappa_\alpha$, λ=1,5418Å). Para cada amostra o alinhamento da superfície do depósito foi efetuado por rotação do porta amostras em θ - 2θ, entre 0,1 e 6° (2θ) e o ajuste da geometria de modo a obter o máximo de reflexão. Os parâmetros estruturais das amostras foram calculados usando-se o programa REFSIMUL^{TM}, que ajusta a equação de reflectividade[45] às curvas experimentais, pelo método de mínimos quadrados. Este programa foi desenvolvido pela Siemens e emprega o formalismo proposto por Nèvot e Croce[46].

Os espectros de absorção, transmitância e reflectância especular no UV-vis e no infravermelho próximo (200 a 3300 nm), foram obtidos usando-se o espectrofotômetro UV-vis-NIR Cary 500 Scan da Varian. Para a reflectância especular empregou-se um acessório de ângulo variável acoplada ao compartimento da amostra.

IV.5 - RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV.5.1 – Propriedades elétricas e ópticas

A influência da temperatura de deposição e da concentração de dopante nas características elétricas dos filmes foi avaliada a partir de medidas de corrente, tensão e resistividade em função da temperatura. A Figura 14 mostra a evolução das curvas de corrente-tensão (I x V) medidas em um intervalo de temperatura de 50 a 450°C, para os filmes de ZnO puro e dopado com 5at% de índio, depositado a 400 e 450°C. A identificação das amostras segue o formato: composto/dopante-temperatura de deposição. Observa-se que, para qualquer temperatura de deposição ou porcentagem de dopante, o comportamento das curvas é linear, indicando um comportamento Ôhmico. A dependência com as temperaturas correspondentes para as amostras depositadas a 450°C é inferior a observada para as depositadas a 400°C (variação de 2 ordens de grandeza, enquanto que para 450°C é de 1). Esta dependência com a temperatura torna-se menos acentuada quando os filmes são dopados com índio. Este fato é claramente observado na Figura 14 (c), onde as curvas corrente-tensão são praticamente sobrepostas.

A Figura 15 mostra a variação da resistividade em função do inverso da temperatura para os filmes de ZnO puro e dopado com 5at% de índio depositado em temperaturas entre 300 e 450°C , a dependência da resistividade com as temperaturas correspondentes aos filmes de ZnO puro e dopados com 2, 5 e 10at% depositados a 450°C é apresentada na Figura 16. Para o filme não dopado depositado a 450°C (Figura 15), a resistividade diminui continuamente quando a temperatura aumenta da ambiente para 300°C, onde atinge um ponto de mínimo. A resistividade aumenta novamente entre 300 e 375°C até alcançar um máximo, e finalmente torna a diminuir quando a temperatura aumenta até 450°C. Com índio na solução de partida, a resistividade dos filmes sofre uma diminuição drástica comparada ao filme de ZnO puro. Os valores são reduzidos por um fator de 100 no caso de 5at% $In(acac)_3$ e para os outros em um fator de 10. Todas as curvas apresentam um máximo em torno de 375°C, exceto a do filme 10at% $In(acac)_3$, no qual o máximo ocorre em torno de 300°C.

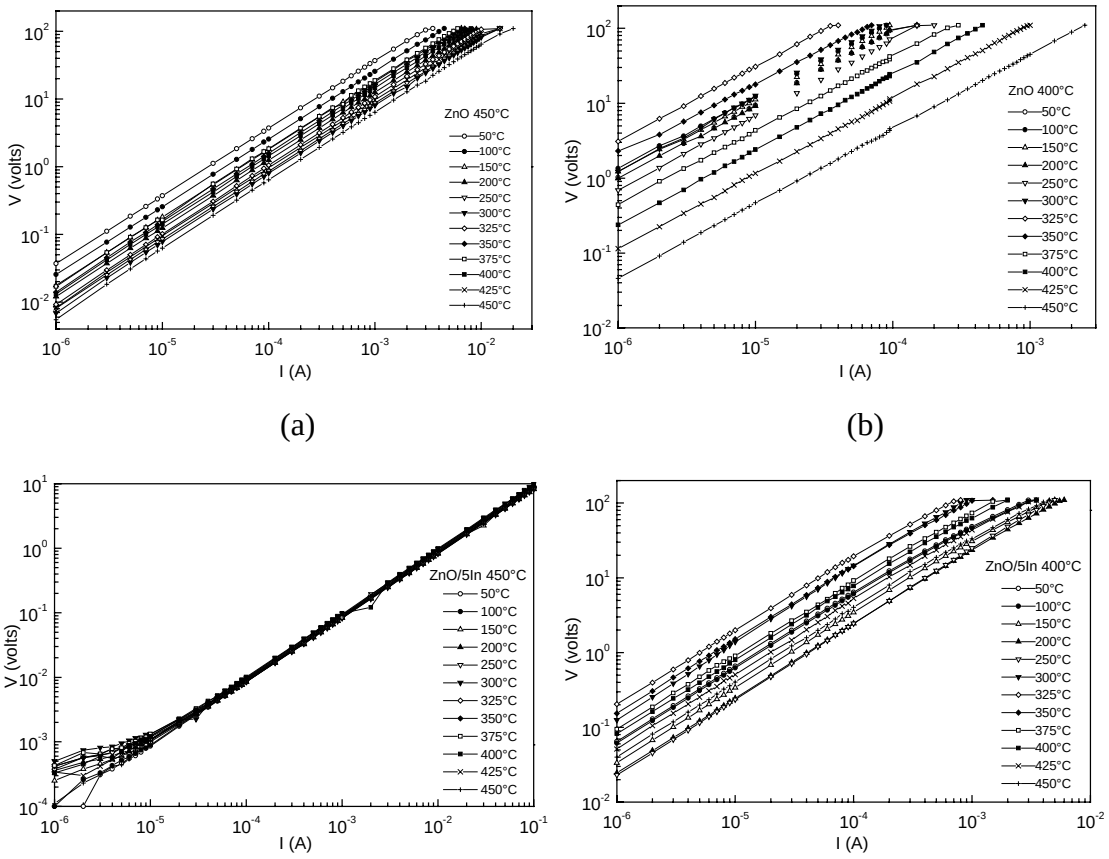


Figura 14 – Evolução das curvas de corrente-tensão medidas nas temperaturas compreendidas no intervalo de 50-450°C para as amostras nas diferentes temperaturas de deposição (a) ZnO – 450°C, (b) ZnO – 400°C, (c) ZnO/5In – 450°C e (d) ZnO/5In – 400°C.

O máximo nas curvas de resistividade em função da temperatura é atribuído a fenômenos de adsorção associados com as mudanças na estequiometria [27]. Como o ZnO é um semicondutor do tipo n, a concentração de portadores de cargas depende do excesso de zinco em posições intersticiais na densidade de níveis doadores que varia de acordo com o equilíbrio[47]:

$$ZnO \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Zn_i^x + \tfrac{1}{2}O_2 \qquad (18)$$

Estes átomos intersticiais são ionizados através de duas dissociações:

$$Zn_i^x \underset{\leftarrow}{\rightarrow} Zn_i^{\bullet} + e' \qquad (19)$$

$$Zn_i^{\bullet} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} Zn_i^{\bullet\bullet} + e' \qquad (20)$$

onde Zn_i^x, $Zn_i^{\bullet}$ e $Zn_i^{\bullet\bullet}$ são átomos de zinco, cátion monovalente e cátion divalente no sítio intersticial, respectivamente, e e' é o elétron de condução. O equilíbrio da eq.(20) fornece uma pequena fração da ionização total neste intervalo de temperatura[47].

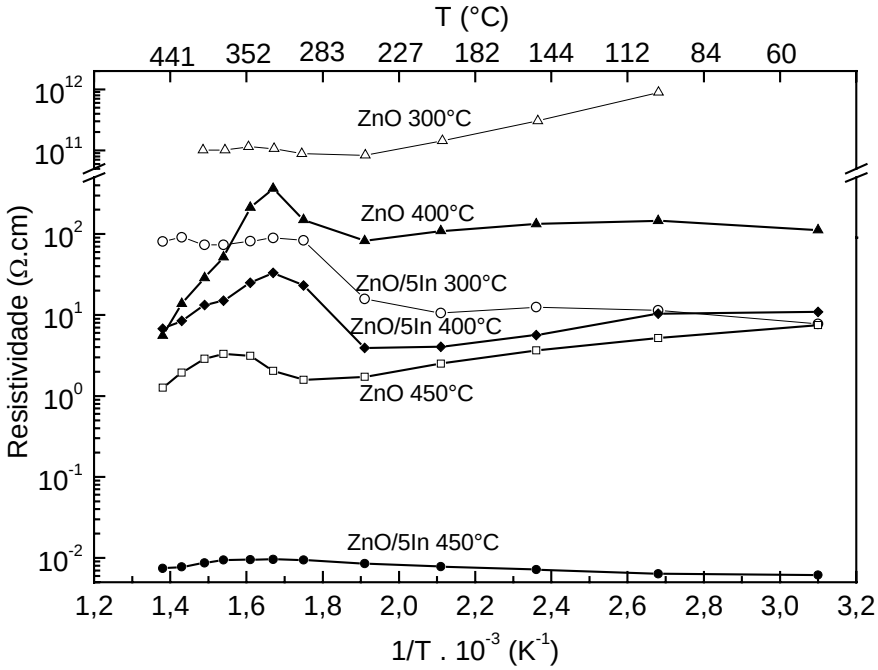


Figura 15 – Variação da resistividade em função do inverso da temperatura para os filmes de ZnO puro e ZnO dopados com índio a 5%at, entre 300 e 450°C.

Entretanto, o zinco não é a única espécie que pode participar da condução. O efeito da quimiosorção do oxigênio também deve ser levado em conta. De acordo com a literatura[27], a ionização do oxigênio quimiosorvido muda com o aumento da temperatura :

$$O_{2ads} \rightarrow O_{2ads}^{-} \rightarrow 2O_{ads}^{-} \rightarrow 2O_{ads}^{2-} \qquad (21)$$

aumento da temperatura

onde $O_{2(ads)}^{-}$ e O_{ads}^{-} são as duas formas predominantes na temperatura ambiente. A passagem entre o gás oxigênio e uma das formas ionizadas é acompanhada por um processo de transferência de elétrons.

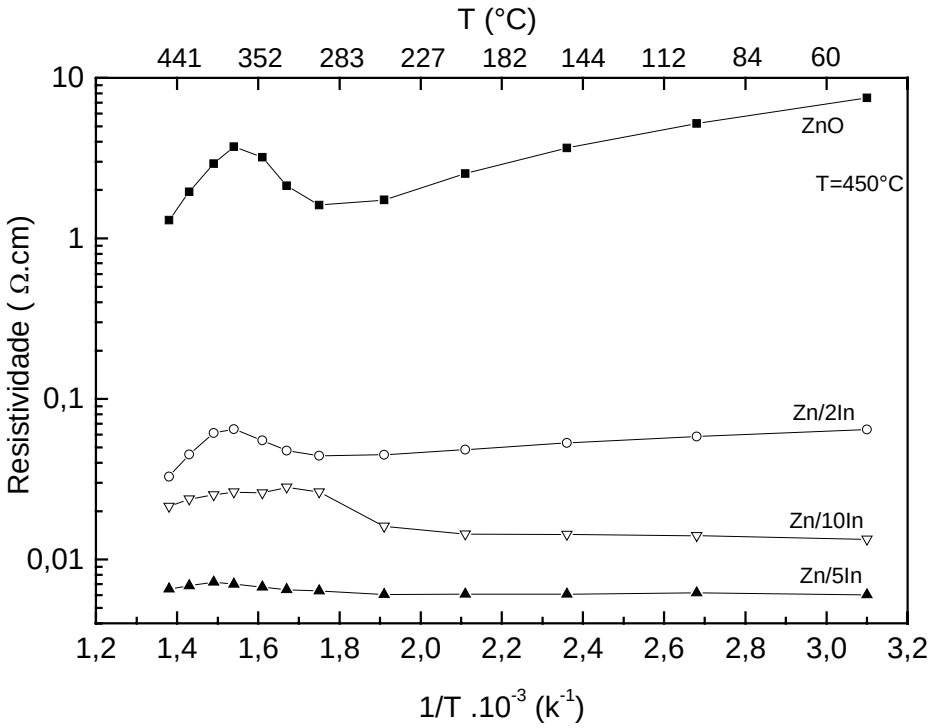


Figura 16 – Variação da resistividade em função do inverso da temperatura para os filmes de ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de $In(acac)_3$ depositados a 450°C.

A diminuição da resistividade medida a temperatura de 50°C (1/T=3.4 10^{-3} K^{-1}) até a temperatura em torno de 250°C (1/T=1,91 10^{-3} K^{-1}) pode ser explicada pela seguinte equação de equilíbrio[47]:

$$O^{-}_{ads} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} \tfrac{1}{2} O_2 + e^{-} \qquad (22)$$

$$O^{-}_{ads} + Zn^{x}_{i} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} (ZnO)_{\text{sup}erficie} + e^{-} \qquad (23)$$

$$Zn^{x}_{i} \underset{\leftarrow}{\overset{\rightarrow}{}} Zn^{\bullet}_{i} + e^{-} \qquad (24)$$

Estas reações deslocam-se para a direita quando a temperatura aumenta. A reação (eq.22) é predominante para temperaturas entre 50 e 250°C. Ela caracteriza a dessorção do oxigênio quando a temperatura aumenta e resulta em um elétron livre, contribuindo no aumento da condutividade.

Na região entre 250 e 325°C (1/T=1,91 10^{-3} a 1,67 10^{-3} K^{-1}, respectivamente), a reação (23) é predominante. O_{ads}^{-} e Zn_i^x são consumidos, e para manter o equilíbrio, as reações (22) e (24) deslocam-se para a esquerda. O resultado é uma diminuição no número de elétrons livres e um aumento na resistividade.

Na região entre 325 e 450°C (1/T=1,67 10^{-3} a 1,3 10^{-3} K^{-1}) observa-se a diminuição da resistividade, e como O_{ads}^{2-} pode existir neste gama de temperatura, sugere-se que a condução eletrônica está associada com uma mudança das formas de oxigênio adsorvido. A passagem entre O_{ads}^{-} e O_{ads}^{2-} implica: (1) uma modificação de todas as reações eletroquímicas prévias; (2) a criação de novos equilíbrio entre O_{ads}^{2-} e outras espécies e; (3) uma mudança no número de sítios de adsorção. O resultado pode ser uma diminuição na resistividade.

O comportamento óptico destas amostras foi analisado por espectroscopia de absorção na região do UV- Vis. Amostras preparadas a partir do precursor hidrolisado em presença de base ou de ácido e dopadas com cloreto de índio também analisadas para efeito de comparação. As curvas de $(\alpha h\nu)^2$ em função de $h\nu$ (equação 8), derivadas dos espectros de absorção no UV-Vis-NIR, são apresentadas nas Figuras 17 e 18, para os filmes de ZnO puro e dopado com 5at% de In usando o acetilacetonato de índio, depositados em temperaturas entre 300 a 450°C sobre um substrato de vidro da Corning 7059. A partir dos espectros de absorção, com o auxílio da equação 8 pode-se calcular a largura da banda proibida (E_g). A extrapolação da porção linear das curvas de $\alpha h\nu$ para a origem é concordante com os valores observados na literatura [32-35] para a transição direta (3,3 eV). Testou-se igualmente a possibilidade de ocorrência da transição indireta, entretanto, os valores de E_g obtidos foram semelhantes ao encontrado para a transição direta e a linearidade da curva $(\alpha h\nu)^{1/2}$ x $h\nu$ foi de qualidade inferior ao observada nas Figuras 17 e 18. Este comportamento indica que a transição direta é predominante nestes filmes. Ao contrário, nas amostras dopadas, os maiores valores de E_g (3,35 eV) são observados nos depósitos efetuados a 450^0C. Nesta temperatura as amostras dopadas apresentam valores de E_g superiores aos observados no filme não dopado. Este aumento de E_g é classicamente atribuído ao efeito Burtein-Moss [48,49] que resulta da ocupação de níveis de menor energia da banda de condução com o aumento da concentração de estados doares. Fundamentados nesta

interpretação, os valores similares de Eg observados para as amostras dopadas depositadas a 450^0C indica que a concentração de estados doadores é praticamente independente do aumento do teor de In acima de 2%. Isto sugere que a diminuição da condutividade com a concentração do dopante (Fig. 16) está associada ao aumento da mobilidade dos portadores de carga e às características microestruturais das camadas delgadas.

Os valores de E_g estimados pela extrapolação da porção linear das curvas no eixo hν estão resumidos na Tabela II. Nesta tabela foram incluídos resultados obtidos para filmes dopados com cloreto de índio e para filmes obtidos via precursores hidrolisados com LiOH e ácido succínico, para comparação. Os valores para os filmes não dopados (3,28 eV) não depende da natureza da solução inicial, entretanto observa-se uma variação de E_g de 3,31 eV para 3,27 eV, quando a temperatura de deposição aumenta de 350 para 400^0C.

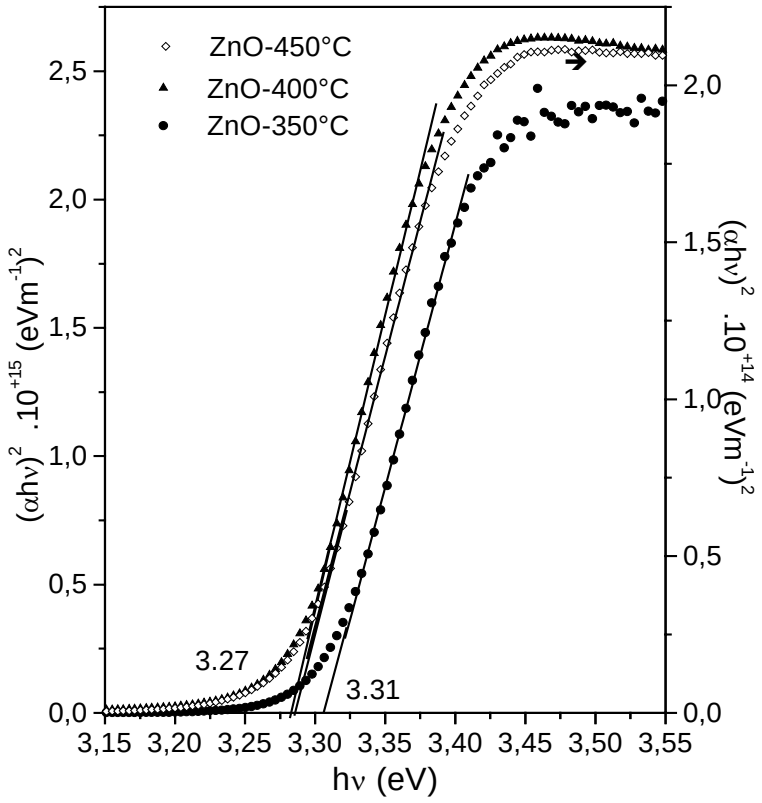


Figura 17 - Evolução das curvas $(\alpha h\nu)^2$ em função de hν para os filmes de ZnO puros preparados em diferentes temperaturas de deposição.

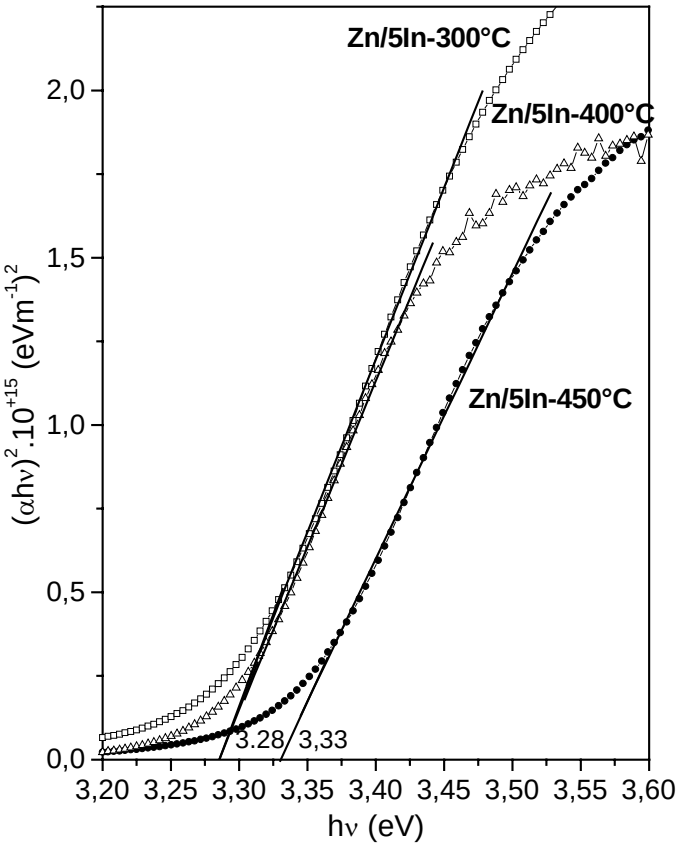


Figura 18 - Evolução das curvas $(\alpha h\nu)^2$ em função de hν para os filmes de ZnO dopados com 5at% de índio, preparados em diferentes temperaturas de deposição.

Tabela II - Valores de E_g para os diferentes filmes em função da temperatura de deposição.

%In(acac)$_3$	300°C	350°C	400°C	450°C
0	-	3,31	3,27	3,28
2	3,33	3,27	3,30	3,35
5	3,28	3,30	3,29	3,33
10	3,31	3,27	3,29	3,35
%InCl$_3$				
2	-	-	3,35	3,34
5	3,33	3,33	3,37	3,38

%LiOH	-	-	3,28	3,28
%Hsucc	-	-	3,28	3,28

A Figura 19 mostra as variações da transmitância e reflectância em função do comprimento de onda para os filmes de ZnO puro e dopado a partir do acetato de índio depositados entre 300 e 450°C. Evolução similar é apresentada na Figura 20 para os filmes dopados a partir de cloreto de índio, hidrolisado com LiOH e com ácido succínico. Todos os filmes apresentam mais de 80% de transmitância na região do visível do espectro eletromagnético, o que caracteriza a boa qualidade óptica dos condutores transparentes[50]. A transmitância diminui abruptamente em 374 nm, devido à aresta de absorção fundamental.

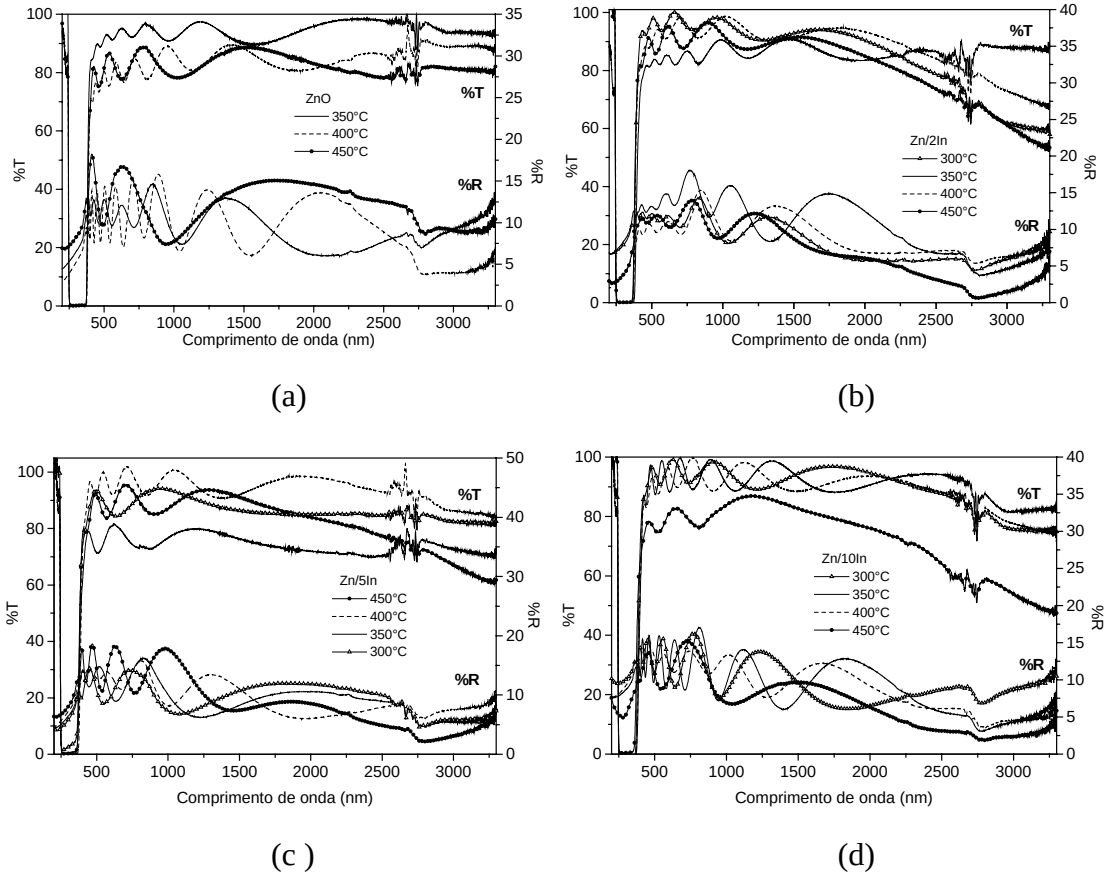


Figura 19 - Evolução dos espectros de reflexão especular (%R) e transmitância (%T) no UV-vis-NIR para os filmes de ZnO puros (a), e ZnO/2In (b), ZnO/5In (c) e ZnO/10In (d) preparados em diferentes temperaturas de deposição.

A transmitância depende praticamente de 2 fatores principais: a deficiência em oxigênio e a rugosidade da superfície[50]. Observa-se que a diminuição na transmitância ocorre para temperaturas de deposição do filme acima de 400°C. Isto pode ser atribuído ao pequeno aumento na rugosidade superficial, e também à remoção do oxigênio intersticial durante a deposição do filme a alta temperatura[51]. Além disto, a 400°C também há evidências de que ocorra um processo de coalescência entre os grãos, que pode ser associado à incorporação de oxigênio nas vacâncias[51].

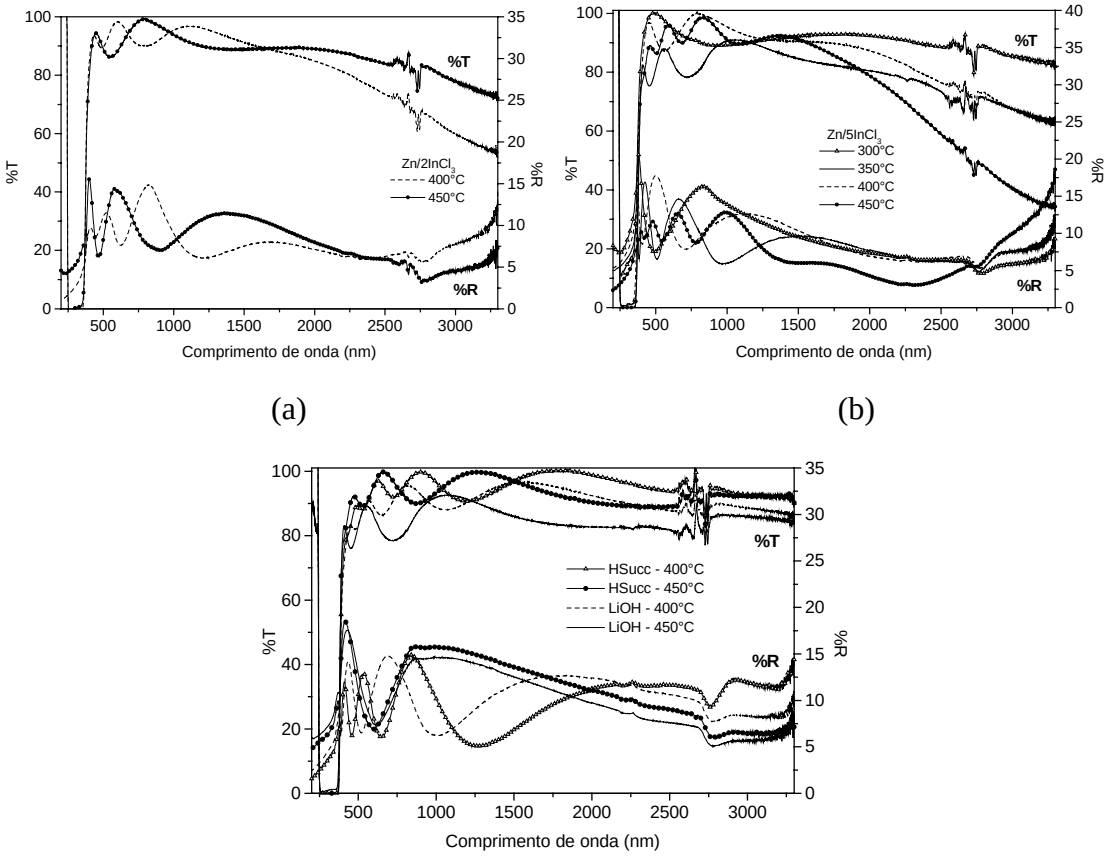


Figura 20 - Evolução dos espectros de reflexão especular (%R) e transmitância (%T) no UV-vis-NIR para os filmes de $ZnO/2InCl_3$ (a), e $ZnO/5InCl_3$ (b), ZnO/LiOH e ZnO/HSucc (c) preparados em diferentes temperaturas de deposição.

Em todos os filmes, há uma variação na transmitância com o comprimento de onda devido ao fenômeno de interferência. A periodicidade e a

intensidade dessas franjas caracteriza a boa homogeneidade óptica do filme. A separação entre as franjas é determinada a partir da espessura do filme, que depende do tempo e da temperatura de deposição. A intensidade das franjas é função do índice de refração e da rugosidade das camadas. Na maioria das amostras a intensidade das franjas aumenta com a temperatura de deposição o que pode resultar do aumento da densidade e, consequentemente, do índice de refração. A superfície também pode ser responsável por este efeito. Observa-se ainda que os filmes dopados com índio são mais transparentes que os filmes puros, com exceção daqueles com porcentagem de dopante elevada. Neste caso os filmes são mais rugosos e aparentemente o processo de coalescência entre os grãos é favorecido.

No caso das amostras dopadas com 2at% a partir do $In(acac)_3$, depositadas a 300, 400 e 450°C (Figura 19 (b)), 5 e 10at% de ($In(acac)_3$) depositadas a 450°C (Figura 19 (c) e (d)) e 2 e 5at% a partir de $InCl_3$, depositadas a 400 e 450°C (Figura 20 (a) e (b)), respectivamente, verifica-se que na região do IV próximo, a transmitância diminui e a reflexão especular tende a aumentar. Esta tendência também foi observada por Gupta et al[51]em torno de 4μm, e foi atribuída à absorção dos elétrons livres. Deste modo, este comportamento é esperado para as amostras que apresentem menor resistividade, como foi verificado para o filme ZnO/5In-450°C (6mΩ.cm).

IV.5.2. – Composição, espessura e densidade dos filmes

Como os resultados da caracterização elétrica e óptica revelaram uma forte dependência da adição de In ao ZnO, é de fundamental importância determinar a composição das amostras. Esta análise foi efetuada por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS). A Figura 21 mostra os espectros RBS obtidos para os filme de ZnO preparados com concentração nominal de 5at% em índio, depositados entre 300 e 450°C. Em todos os filmes analisados, os espectros apresentam o mesmo formato: os patamares indicam a homogeneidade na espessura e na distribuição do elemento a ser quantificado. Verificou-se também que o substrato (7059 da Corning) utilizado continha não somente o boro-silicato (indicação pelo fabricante), mas uma certa quantidade de bário; no espectro de RBS observa-se um terceiro patamar

atribuído ao bário, próximo da região do zinco. Esta contribuição indesejável impediu calcular a proporção entre o oxigênio e o zinco.

Os resultados numéricos obtidos através da simulação dos espectros de RBS, usando-se o programa RUMP[43, 44], estão agrupados na Tabela III. A espessura dos filmes foi determinada por dois métodos: RBS e por pesagem da massa do filme, usando os valores de densidade por reflexão especular de raios X. Os valores obtidos pelos dois métodos estão em boa concordância no caso dos filmes mais espessos. A discrepância verificada nos filmes finos deve-se principalmente aos erros associados a pesagem de pequenas quantidades depositadas

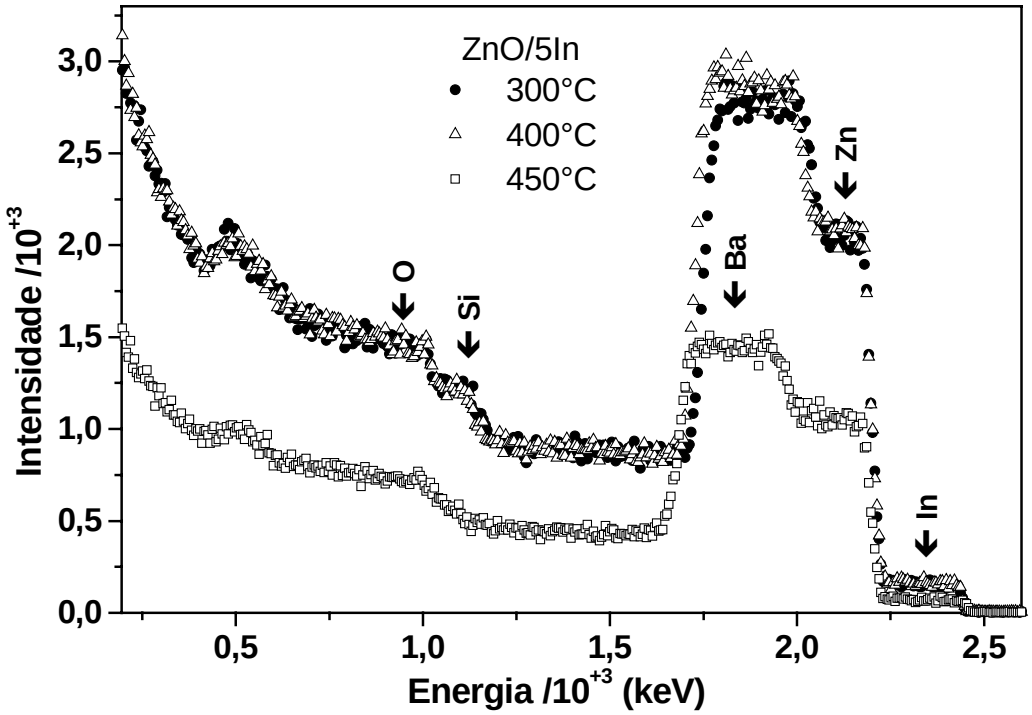


Figura 21 – Espectros de RBS para os filmes finos de ZnO dopados com 5at% de índio nas temperaturas de deposição entre 300 e 450°C.

A análise elementar revela que a quantidade de índio contida nos filmes é bem inferior à adicionada na solução de partida. Além disso, esta quantidade diminui com o aumento da temperatura de deposição do filme. Esta perda de índio pode resultar da diferença de pressão de vapor dos compostos de partida. Visto que o acetilacetonato

de índio funde-se a 189°C e no acetato de zinco a fusão ocorre próximo de 250°C, diminuindo a concentração de índio no filme.

Tabela III – Valores de densidade, espessura, quantidade de índio obtidos por reflexão especular de raios X, RBS e pesagem.

Amostra	[In]nominal / at%	T_{dep}(°C)	Espessura-RBS/(μm)	$[In]_{RBS}$/ at%	Densidade/ ($g.cm^{-3}$) (RERX)	Espessura-massa/ (μm)
ZnO	-	300	-	-	3,8	0,6
ZnO	-	350	-	-	4,9	0,6
ZnO	-	400	0,18	-	4,8	0,8
ZnO	-	450	0,43	-	5,0	0,8
ZnO/2In	2	300	0,60	1,0	4,8	0,8
ZnO/2In	2	400	0,77	0,4	5,2	1,0
ZnO/2In	2	450	0,58	0,3	5,5	0,7
ZnO/5In	5	300	0,58	1,5	-	0,9
ZnO/5In	5	400	0,61	1,6	5,2	0,8
ZnO/5In	5	450	0,66	0,5	5,0	0,7
ZnO/10In	10	300	0,52	3,3	5,0	0,6
ZnO/10In	10	400	0,78	2,9	-	1,0
ZnO/10In	10	450	0,77	2,8	5,3	0,9

A densidade aparente dos filmes foi determinada a partir do valor do ângulo crítico da reflexão especular de raios X. A Figura 22 mostra a evolução das curvas de reflexão especular de raios X (RERX) em função da temperatura de deposição para os filmes de ZnO puro e dopado com 2, 5 e 10 at% de acetilacetonato de índio ($In(acac)_3$), respectivamente. As curvas experimentais estão representadas por símbolos e as linhas contínuas representam os ajustes realizados pelo modelo de Nèvot & Croce[46]. A Tabela II apresenta os valores de densidade aparente calculados RERX. Os valores de densidade calculados por RERX são inferiores ao do cristal de ZnO (5,606

g.cm^{-3})[52]. Com o aumento da temperatura de deposição e do teor de dopante o valor da densidade aumenta. Este comportamento evidencia que a porosidade dos filmes diminui pela dopagem e pelo aumento da temperatura de deposição.

Infelizmente não foi possível calcular os valores da espessura e rugosidade dos filmes, pois as curvas de reflexão especular de raios X não apresentam franjas de interferência o que está associado à dificuldade experimental em analisar filmes com espessura a 300nm com um difratômetro convencional. Isto fica evidente pelas estrutura finas das franjas de interferência observadas nas curvas simuladas com os valores da espessura dos filmes determinada por RBS.

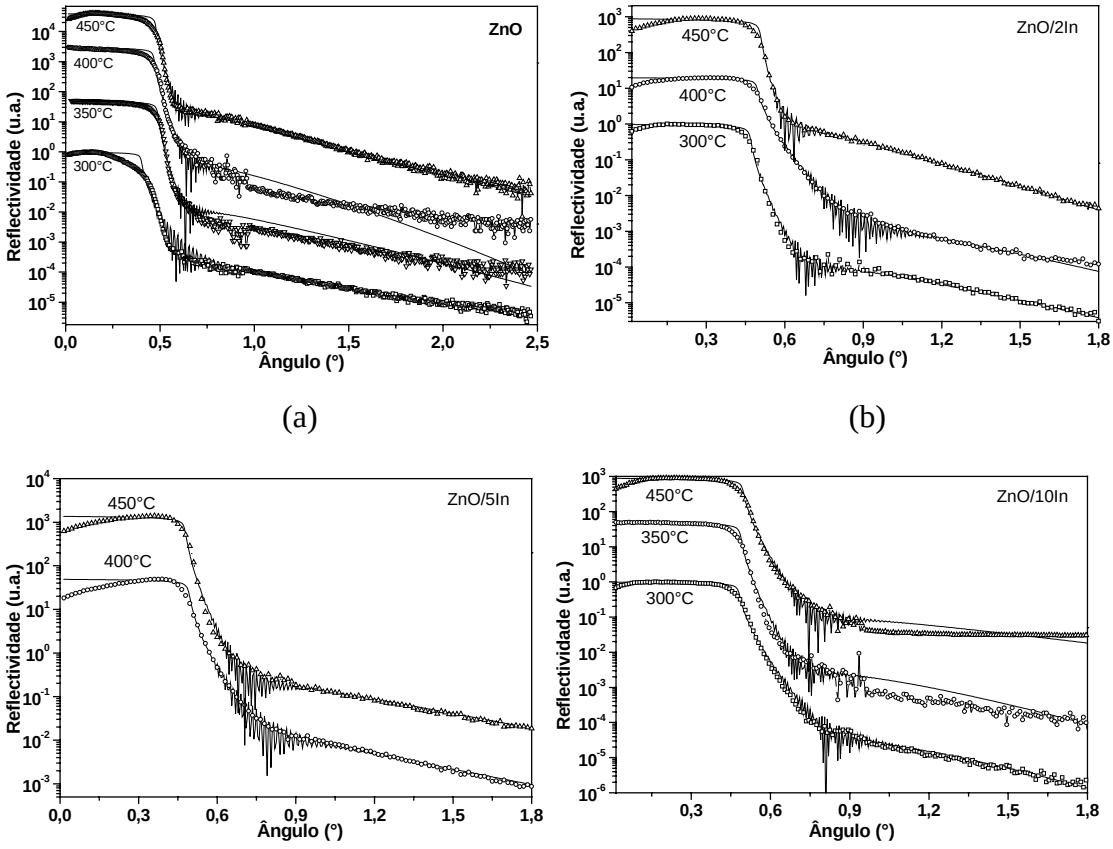
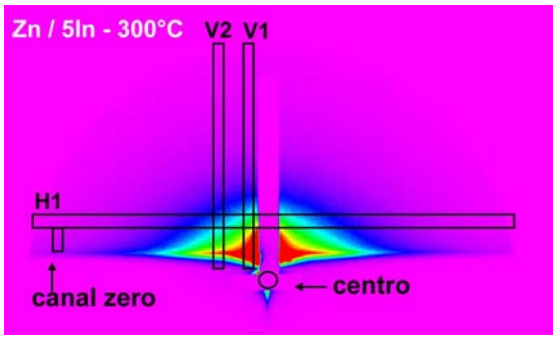


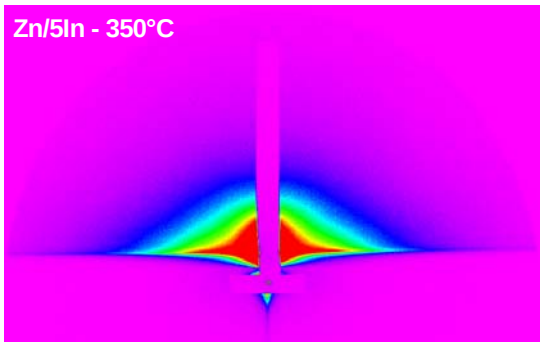
Figura 22 - Curvas de reflexão especular de raios X para os filmes finos de ZnO depositados em diferentes temperaturas: (a) puro, (b) dopado com índio a 2at%, (c) 5at% e (d) 10at%. As curvas experimentais e as ajustadas pelo modelo de Nèvot & Croce[46] são representadas pelos símbolos e pelas linhas contínuas, respectivamente.

IV.5.3 – Características nanoestruturais dos filmes

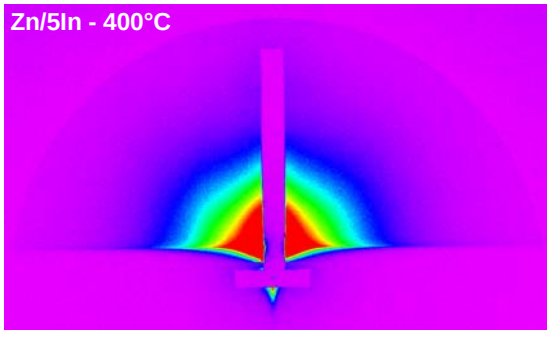
Aspectos relacionados a microestrutura dos filmes foram analisados por espalhamento de raios X em incidência rasante (GISAXS). As medidas foram efetuadas nos filmes de ZnO dopados com 5 at% de índio ($In(acac)_3$) depositados nas temperaturas entre 300 e 450°C. A Figura 23 agrupa as imagens bidimensionais de GISAXS, onde observa-se que os filmes depositados em 300 e 350°C apresentam um espalhamento anisotrópico, enquanto nos filmes depositados em 400 e 450°C, o espalhamento é isotrópico. Observando-se as imagens a partir do centro, as imagens anisotrópicas apresentam, próximo ao *beam stop*, o espalhamento devido a presença de espalhadores grandes, e a medida que nos deslocamos para a direita na direção horizontal, o espalhamento aparece devido às entidades espalhadoras menores. No caso das imagens isotrópicas, observa-se a uniformidade no tamanho dos espalhadores. A anisotropia dos filmes obtidos a T≥400°C também foi evidenciada por MEV, DRX e EXAFS (discutido na próxima seção), isto é, em escalas estruturais diferentes. Os resultados mostrados na próxima seção evidencia que esta anisotropia deve-se ao crescimento preferencial dos grãos colunares orientados segundo o eixo c da wurtzita.

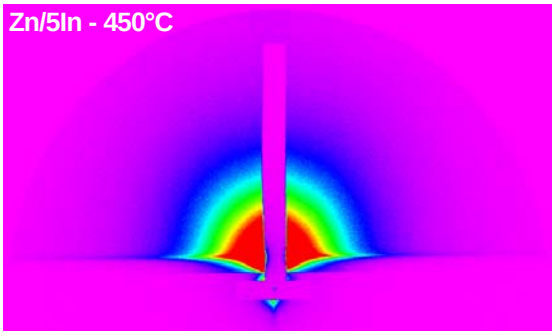


(a)



(b)





(c) (d)

Figura 23 - Imagem bidimensional do espalhamento de raios X em incidência rasante (GISAXS) para os filmes finos de ZnO dopados com 5at% de índio depositados entre 300 e 450°C.

Além de fornecer informações a cerca da anisotropia dos filmes, as imagens de GISAXS permitiram calcular os parâmetros nanoestruturais convencionais. As Figuras 24 e 25 apresentam as curvas log-log da intensidade espalhada em função do vetor de espalhamento (q) extraídas das imagens de GISAXS na região vertical e horizontal, indicadas na Figura 23 (a). Verifica-se claramente as regiões de Guinier (0,08<q<0,1) e de Porod (q>0,1). No tratamento dos dados experimentais foi usando estes dois modelos que permite estimar a área da interface e o raio de giro dos espalhadores.

A Figura 26 ilustra, passo a passo o tratamento dos dados para direção Vertical na região de Porod $(q \to \infty)$. Inicialmente, obtém-se a constante de Porod a partir da curva $I.q^4 x q^4$, considerando-se apenas os dados evidenciados em (a), isto é, a região de Porod. O coeficiente angular da curva apresentada em (b) é subtraído da intensidade original e traça-se $(I-b).q^4 x q^4$, que deve ser independente do vetor de espalhamento (c). A nova curva de intensidade apresentada em (d), (I-b)xq, permite determinar o valor de $\ln Iq^4 = A$ $(q \to 0)$ que é proporcional a área da interface:

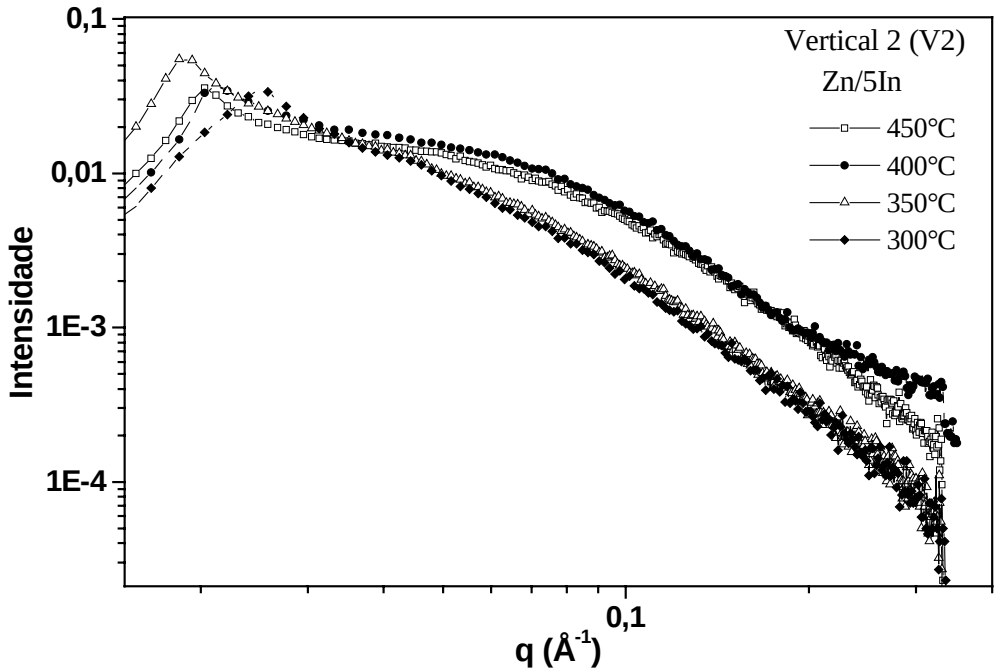


Figura 24 - Evolução das curvas de GISAXS para os filmes de ZnO dopados com 5 at% de índio preparados nas várias temperaturas de deposição, para a região de extração na vertical-2 (V2).

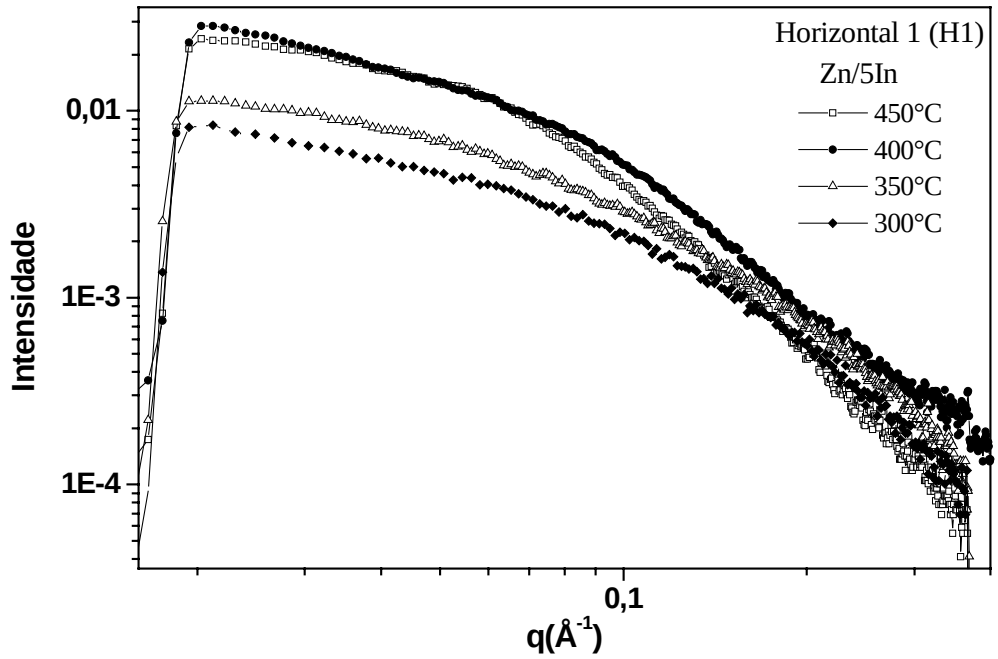


Figura 25 - Evolução das curvas de GISAXS para os filmes de ZnO dopados com 5 at% de índio preparados nas várias temperaturas de deposição, para a região de extração na horizontal-1 (H1).

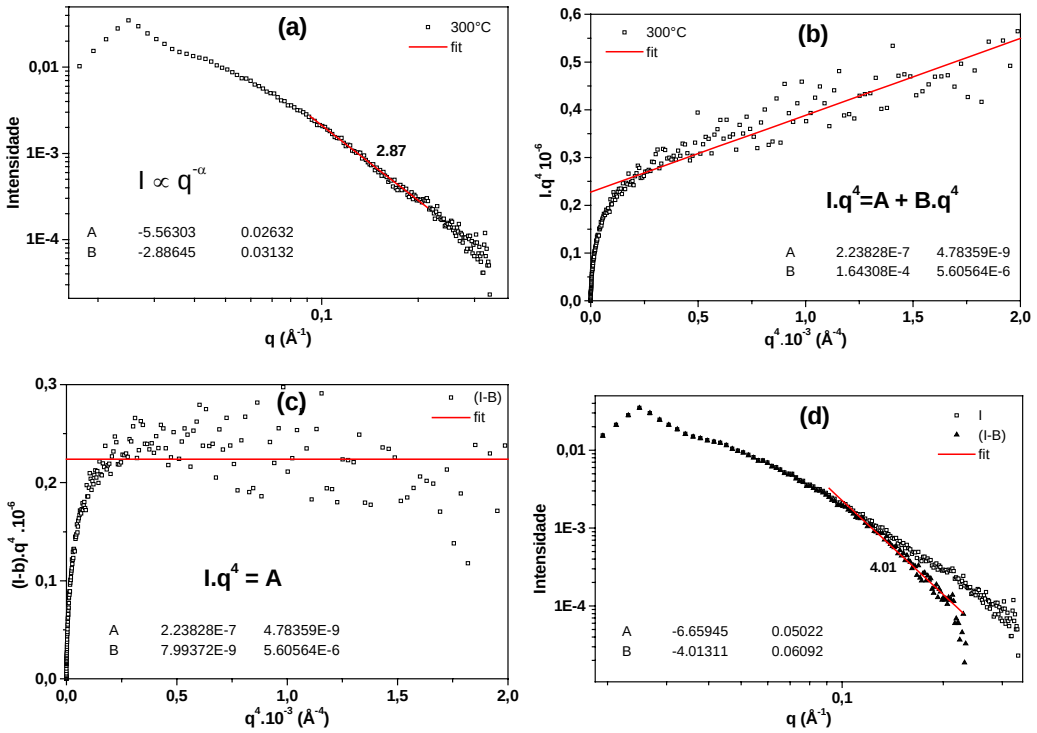


Figura 26 - Tratamento dos dados utilizando a equação de Porod, passo a passo, para o filme depositado a 300°C.

A Tabela IV lista os resultados do ajuste do modelo de Porod e de Guinier aos dados experimentais. O coeficiente angular da reta prevista pela lei de Guinier nas curvas lnI(q) x q^2 permite calcular os tamanhos dos espalhadores, que deve ser as dos poros. Verfica-se claramente que as partículas espalhadoras nos filmes depositados a 300 e 350°C são anisotrópicas, com raio de giro menor que ≅9Å e maior que ≅15Å, enquanto nos filmes depositados a temperaturas superiores obtém-se partículas isotrópicas com raio de giro de 15Å (400°C) e 12Å (450°C). Este resultado é compatível com as observações feitas a partir dos dados de microscopia eletrônica de varredura.

Tabela IV - Resultado da aplicação do modelo de Porod aos dados experimentais extraídos das imagens de GISAXS.

		I x q	Iq4 x q^4		(I-B)q^4 x q^4	Ln I(q) x q^2	
direção	T(°C)	α	A .10^{-7}	B .10^{-4}	A .10^{-7}	I_o. 10^{-3}	R_g (Å)

V2	450	2,97	9,37	2,06	9,37	5,0	12
V2	400	2,85	6,36	6,12	6,52	11,5	17
V2	350	2,97	2,98	1,23	3,07	3,0	14
V2	300	2,87	2,24	1,64	2,24	3,3	16
H1	450	3,26	6,09	0,99	6,08	3,3	13
H1	400	2,82	7,60	3,48	7,57	8,8	15
H1	350	3,09	1,37	0,52	1,37	1,9	9
H1	300	3,06	9,47	4,70	9,48	1,8	9

IV.5.4 – Estrutura e textura dos filmes

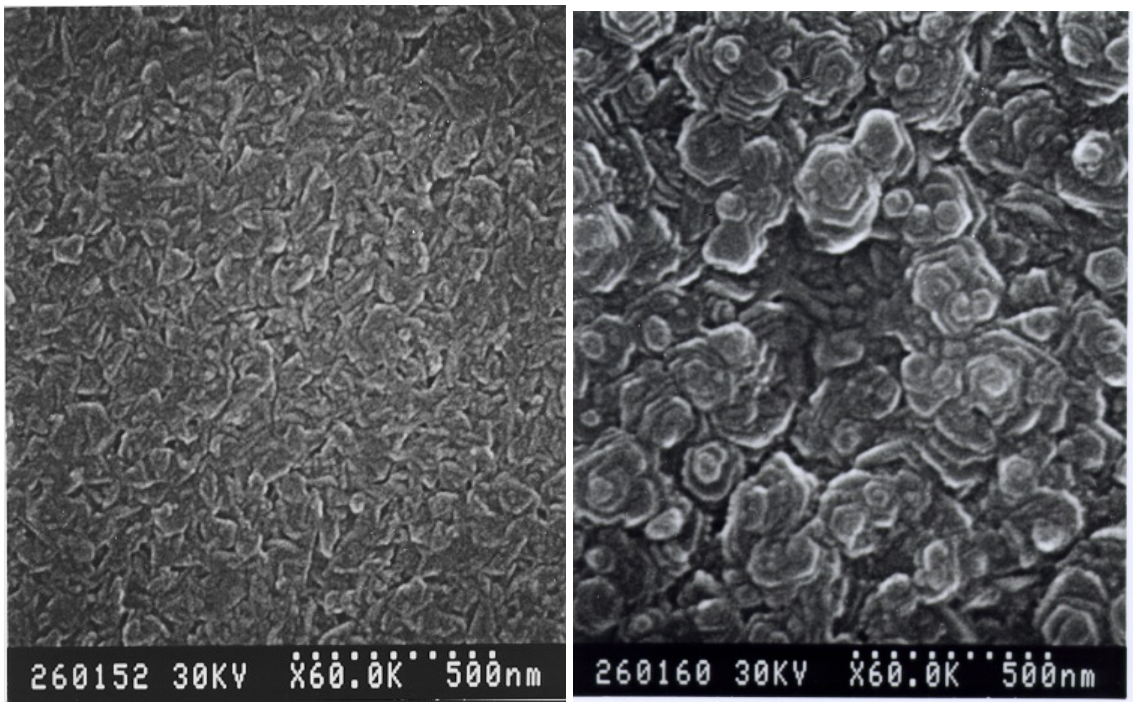
Embora o comportamento das curvas de resistividade dos filmes dopados com índio ainda não esteja bem compreendido na literatura, algumas referências [2, 15, 20, 27] atribuem a diminuição da resistividade com a adição de índio e com a porcentagem de dopante adicionado, à substituição do Zn^{2+} pelo In^{3+}, funcionando como doador de elétrons. A análise estrutural que segue, visa esclarecer o papel deste dopante no controle da microestrutura e das propriedades elétricas.

A Figura 27 mostra a morfologia superficial evidenciada por MEV, dos filmes de ZnO puro e dopados com 5 e 10at% de índio depositados a 400 e 450 °C. Os filmes são constituídos de grãos colunares com seção transversal hexagonal. Observa-se uma diminuição dos tamanhos dos grãos com o aumento da temperatura de deposição ((Figura 27 (a) e (b)) e da concentração de dopante (Figuras 27 (c) e (d)). A dopagem favorece o aumento do número de vários núcleos de cristalização, limitando o crescimento dos grãos (Fig. 27b).

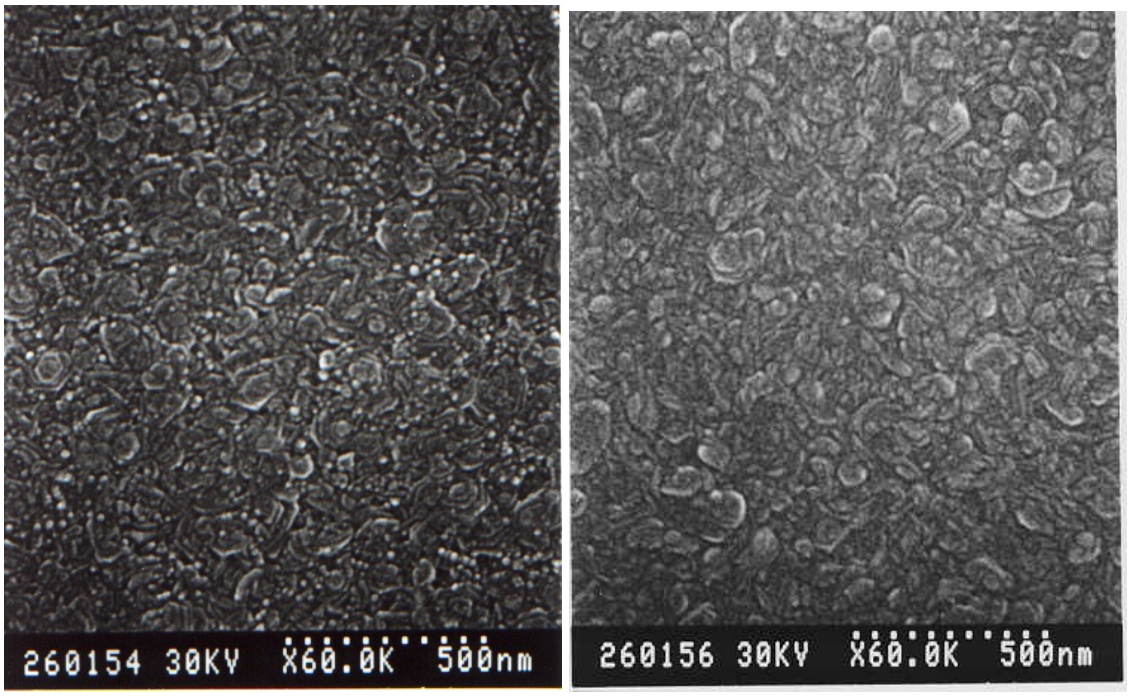
Na Figura 28 mostra a evolução dos difratogramas de raios X dos filmes de ZnO dopados com 5at% de índio com a temperatura de deposição. O efeito do teor de dopante nos filmes preparados a 450°C estão nos difratogramas da Figura 29. Todos os filmes são cristalinos com estrutura hexagonal típica do ZnO (wurtzita), e não é observada a formação de fase secundária de índio, tais como In_2O_3 ou $Zn_kIn_2O_{k+3}$. Entretanto, a dopagem e a temperatura de deposição afetam a texturização dos filmes:

Os três picos de difração de raios X mais intensos no monocristal de ZnO (JCPDS 36-1451) corresponde às direções (101), (100) e (002) cujas intensidades relativas são 100, 57 e 44%, respectivamente. Nos filmes dopados com 5% de In, depositados a 300 e 450°C o pico mais intenso é observado na direção (100) e (002), respectivamente. Este comportamento mostra que a direção de crescimento preferencial dos grãos depende da temperatura de deposição. Além disso, dentre as amostras com diferentes teores de dopagem a que apresenta maior texturização é a dopada com 5% de In.

O tamanho médio dos cristalitos nos filmes foi determinado usando-se a fórmula de Scherrer[50] e os valores de tamanho de cristalito estão agrupados nas Tabelas V e VI, comparados aos valores de resistividade.



(a) (b)



(c) (d)

Figura 27 – Micrografias obtidas por MEV dos filmes finos para diferentes temperaturas de deposição (a) ZnO puro – 450°C, (b) ZnO puro – 400°C, (c) Zn/5In – 450°C e (d) Zn/10In – 450°C.

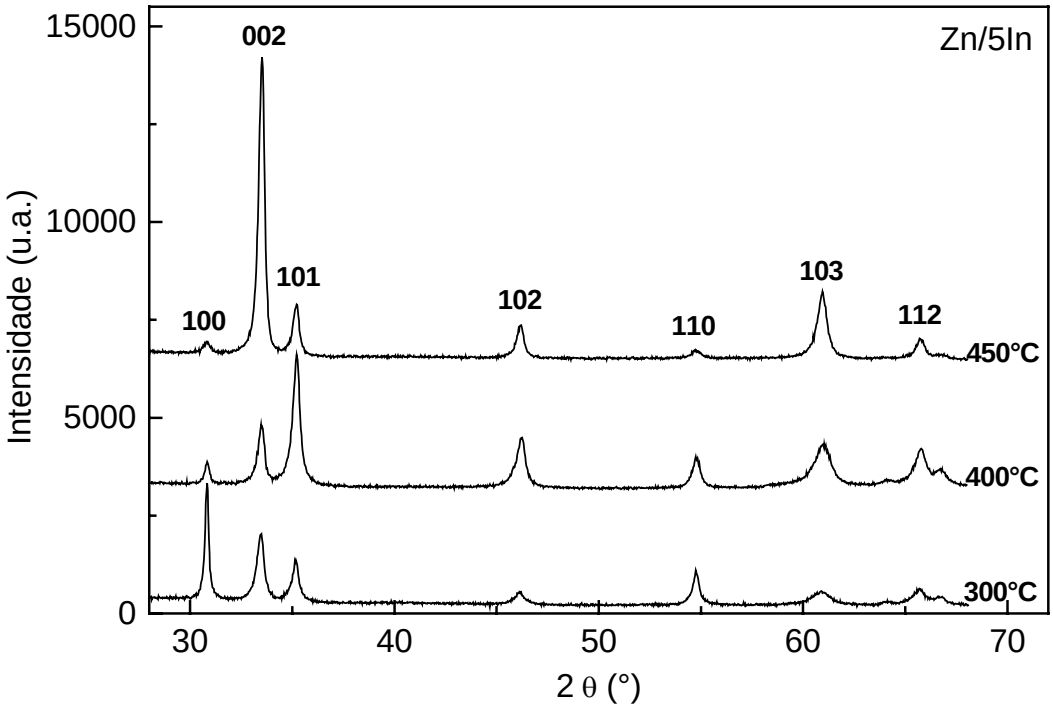


Figura 28 – Evolução dos difratogramas de raios X dos filmes finos dopados com 5at% de índio com a temperatura de deposição.

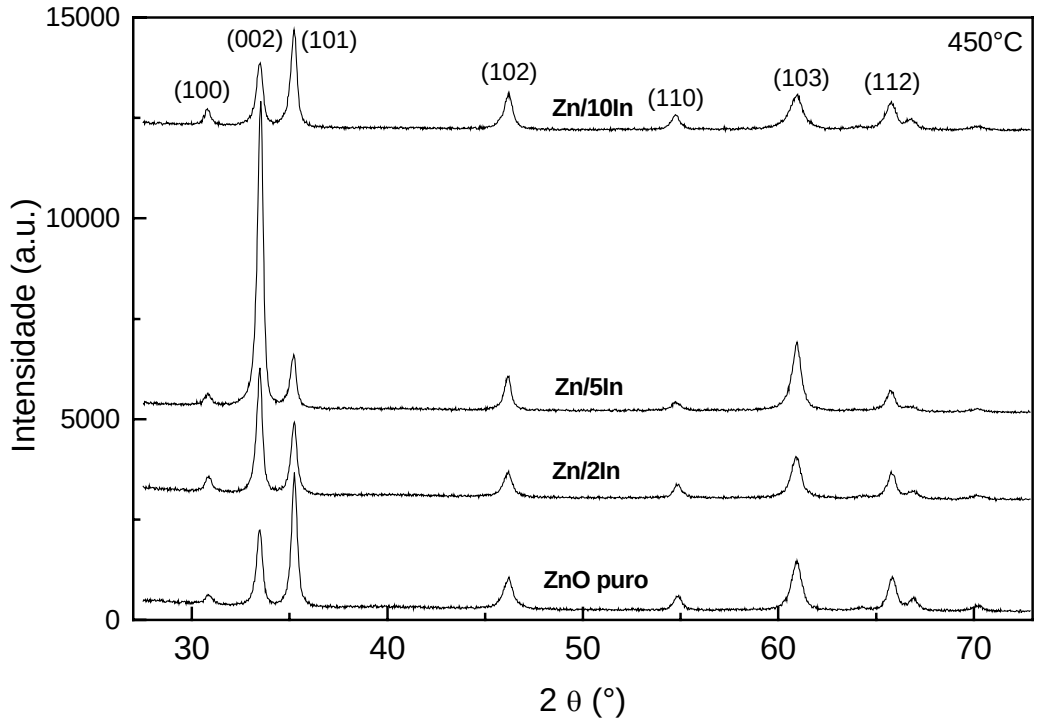


Figura 29 – Evolução dos difratogramas de raios X dos filmes depositados a 450°C, com o teor de dopante.

Tabela V - Resistividade e tamanho médio dos cristalitos em função da concentração de índio na solução de partida para os filmes depositados a 450°C.

Zn/In (at%)	0	2	5	10
ρ (Ω.cm)	7,5	0,065	0,006	0,013
Tamanho médio dos cristalitos (nm)	27 ± 1	23 ± 1	24 ± 1	25 ± 1

Tabela VI - Resistividade e tamanho médio dos cristalitos para filmes de ZnO puro e dopados com 5% de índio (solução de partida) depositados entre 300 e 450°C.

Amostra	ZnO		Zn/5In		
T (°C)	400	450	300	400	450
ρ (Ω.cm)	111,8	7,5	7,2	10,9	0,006
Tamanho médio dos cristalitos (nm)	32 ± 1	27 ± 1	22 ± 1	22 ± 1	24 ± 1

Verifica-se que a amostra mais condutora é aquela que apresenta cristalitos pequenos orientados ao longo do eixo c, contém 5at% de In e foi depositada a maior temperatura (450°C).

Visando aprofundar a caracterização da texturização destes filmes foram realizadas medidas de EXAFS polarizado. As Figuras 30 e 31 mostram, respectivamente, a evolução dos espectros EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal e em incidência rasante, e as respectivas amplitudes da transformada de Fourier (TF). Os espectros correspondentes aos filmes finos de ZnO com diferentes concentrações de índio, depositados a 450°C. A simples observação das curvas mostra uma diferença marcante entre os espectros das amostras contendo concentração intermediária de In. A diferença no formato das curvas (incidência normal e rasante) das

TF na região de R > 4,5Å, referentes às amostras dopadas com 2 e 5at% de índio, deve-se à anisotropia associada à texturização. No caso de amostras de ZnO puro e dopado com 10at% de In, os espectros referentes à incidência normal e rasante são similares e não apresentam anisotropia. Na região de R < 4,5Å, os 3 picos da TF, que correspondem ao primeiro vizinho Zn-O, e aos segundo e terceiro vizinhos Zn-Zn, respectivamente, não são afetados pela polarização. Observa-se ainda que a intensidade do segundo pico da TF para os filmes dopados diminui com o aumento da concentração de índio na solução. Esta redução na intensidade do segundo pico está relacionado com uma diminuição no número de coordenação ou com um aumento na desordem estrutural em torno do zinco[53]. Como o tamanho dos cristalitos é superior a 40Å, a redução do número de coordenação não pode ser devida a um efeito do tamanho, de forma que a hipótese de desordem é mais plausível.

A influência da temperatura de deposição na anisotropia dos filmes também foi analisada por medidas de EXAFS em incidência normal e rasante. A Figura 32 mostra as amplitudes das TF dos espectros de EXAFS para os filmes de ZnO puro e dopado com 5at% de índio, depositados a 400 e 450°C. Verifica-se claramente que a intensidade e a posição dos 3 primeiros picos da TF (devido ao primeiro vizinho Zn-O, e ao segundo e terceiro vizinhos Zn-Zn, respectivamente) não são sensíveis ao efeito da polarização. O primeiro pico foi ajustado com 4 ± 0,3 átomos de oxigênio a 1,98 Å e fator de Debye-Waller, σ = 0,070 ± 0,005Å. Observa-se também que, qualquer que seja a temperatura de deposição, a intensidade do segundo pico da TF para o filme dopado é sempre menor em comparação à mesma intensidade observada no filme de ZnO puro. Isto indica um aumento da desordem estrutural dos filmes dopados[53]. Na região de R > 4,5Å, a forma das TF correspondente aos dados obtidos em incidência resante são diferenciados daqueles relacionados a incidência normal. Isto é uma indicação clara da anisotropia é notória para o Zn/5In depositado a 450°C, enquanto o mesmo filme depositado a 400°C, a dependência da polarização da radiação é bem menor. Este resultado é oposto ao comportamento observado no filme de ZnO puro, isto é, o filme depositado a 400°C é mais anisotrópico que o filme obtido a 450°C.

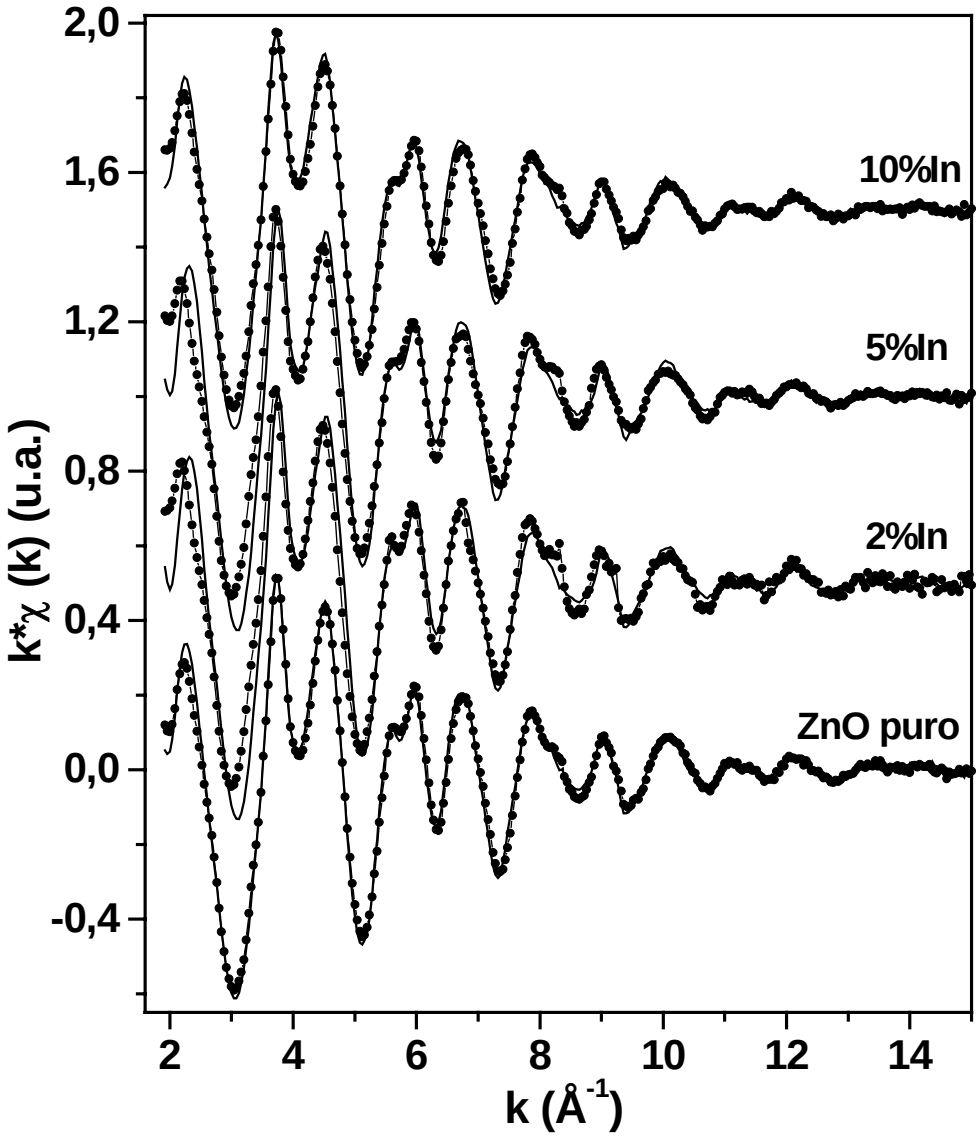


Figura 30 – Evolução dos espectros de EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal (linhas cheias) e incidência rasante (pontos) para os filmes depositados a 450°C contendo diferentes porcentagens de dopantes.

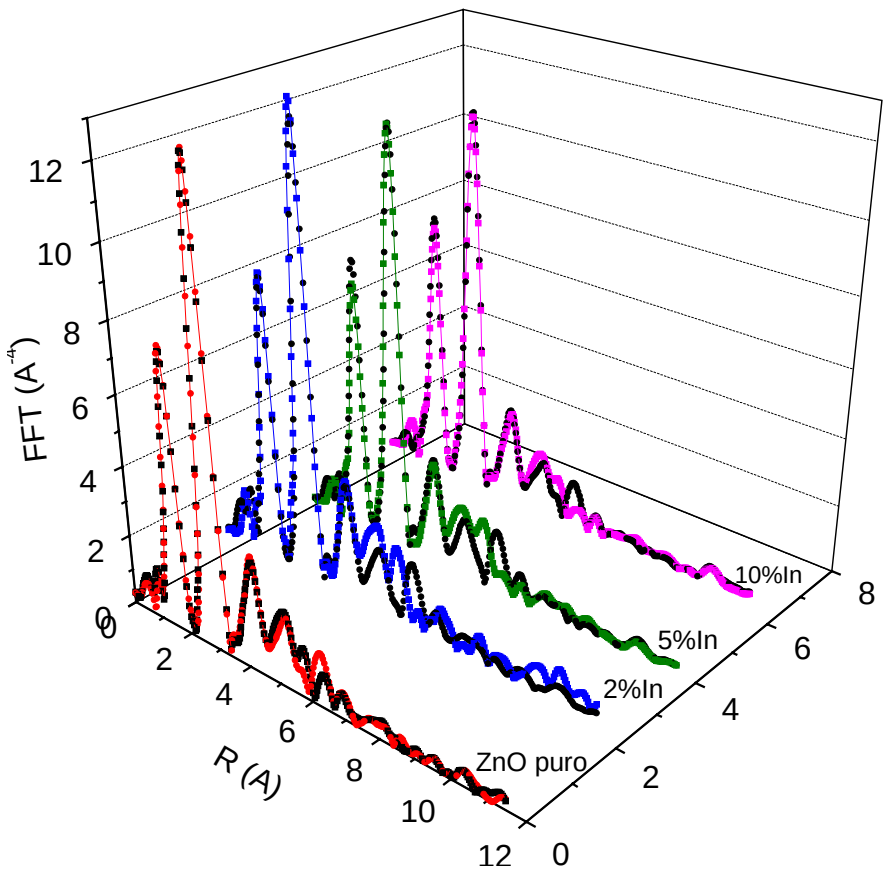


Figura 31 - Evolução das TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal (linhas cheias) e incidência rasante (pontos) para os filmes depositados a 450°C contendo diferentes porcentagens de dopantes.

Na parte superior da Figura 33 são comparados a simulação, por FEFF6, da TF do espectro de EXAFS não polarizado com a TF do espectro experimental da referência isotrópica ZnO. Os resultados dos cálculos por FEFF6 reproduzem muito bem a maioria das posições e intensidades dos diferentes picos, e a análise de todas as contribuições permite determinar qual esfera de átomos é responsável pela anisotropia. A anisotropia afeta, principalmente, à esfera de átomos localizados a 6,50Å do átomo absorvedor, com as seguintes coordenadas: [±2 a, 0, 0] e [± a, ± $\sqrt{3}$ a, 0], onde a é o parâmetro da cela unitária hexagonal da wurtzita. Quando o vetor de polarização é paralelo aos vetores [1, 0, 0] e [1, $\sqrt{3}$, 0], estas esferas contribuem para o sinal EXAFS em incidência normal aumentando o pico localizado entre 6 e 6,5 Å. Por outro lado, quando o vetor de polarização é perpendicular a estas direções, a esfera de coordenação

localizada a 6,5Å não deve contribuir, isto ocorre particularmente, nas direções [0 0 1] e [0 1 1]. As curvas da parte inferior da Figura 33 apresentam as simulações *ab initio* realizadas com a direção do campo elétrico paralelo aos vetores [1, 0, 0] e [0, 1, 1]. Estes cálculos reproduzem os espectros polarizados experimentais em incidência normal e rasante, respectivamente. Consequentemente, o efeito de anisotropia observado indica um crescimento dos cristalitos com orientação preferencial ao longo do eixo c, possivelmente distorcidos com relação a normal do substrato, $\overline{n}$.

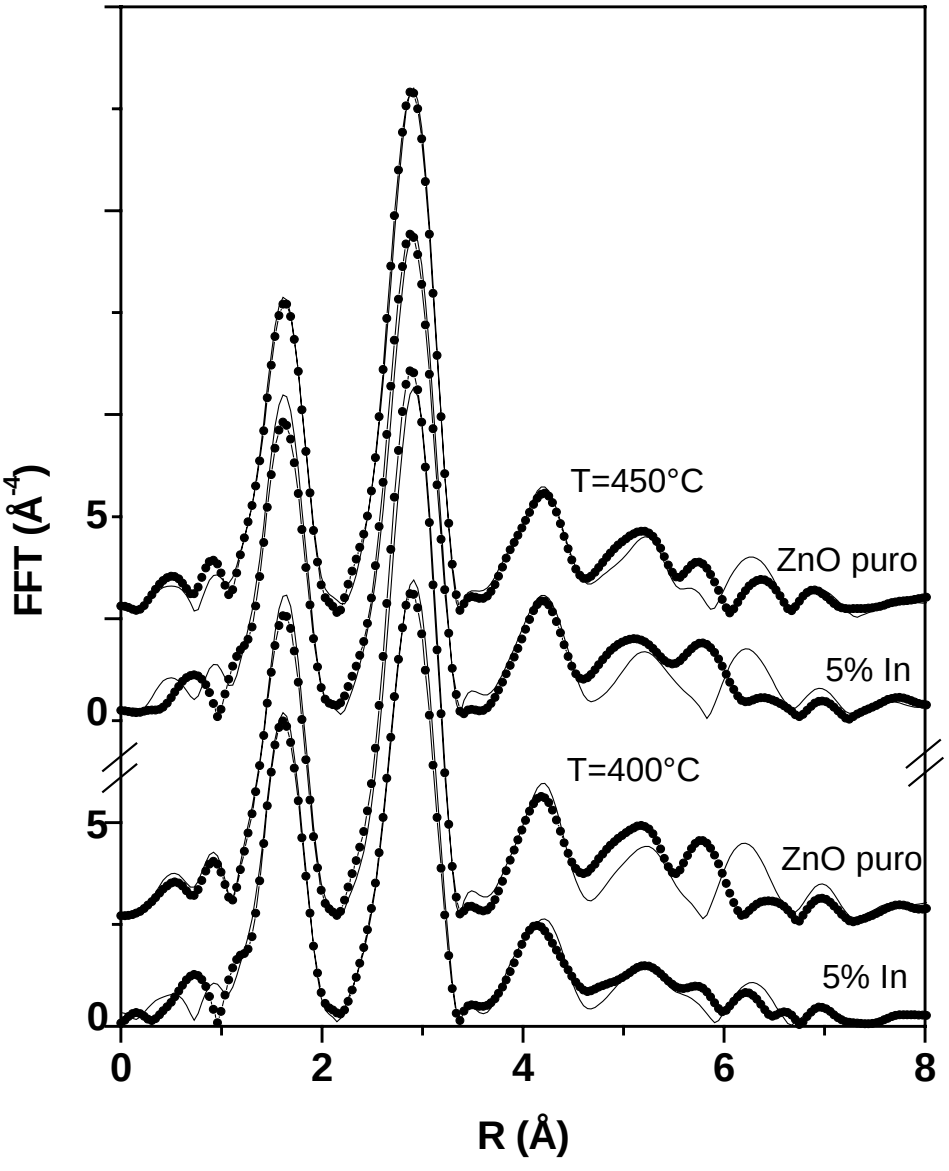


Figura 32 - Evolução das amplitudes de TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K do zinco em incidência normal (linhas cheias) e incidência rasante (pontos) para os filmes de ZnO puros e ZnO/5In nas temperaturas de deposição de 400 e 450°C.

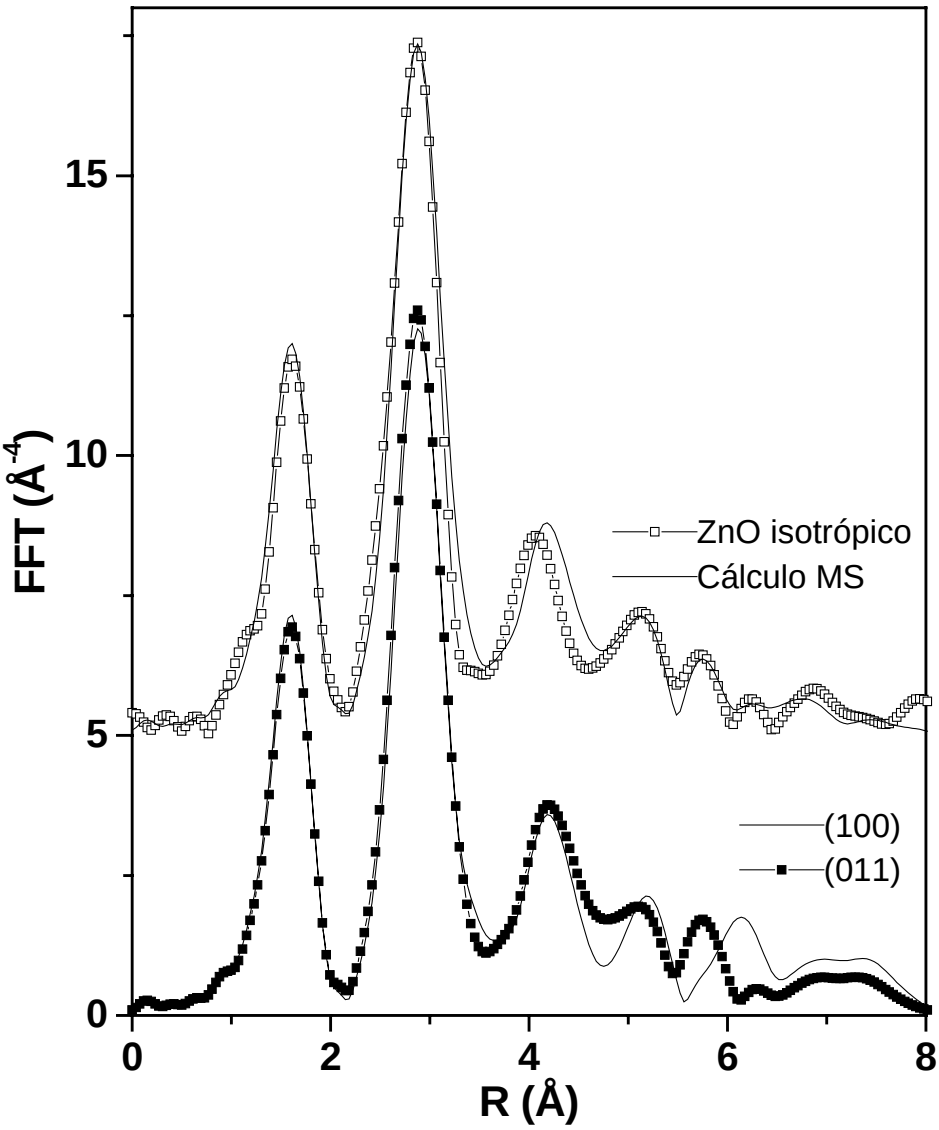


Figura 33 – Simulação por FEFF6 da TF do espectro EXAFS não polarizado para o cluster de ZnO, comparado com o espectro experimental da referência isotrópica ZnO, e simulação das TF dos espectros polarizados, considerando a direção do campo elétrico do feixe incidente paralelo à direção [1 0 0] (linha contínua, equivalente à incidência normal) e paralelo à direção [0 1 1] (linha pontilhada, equivalente à incidência rasante).

Para compreender o efeito do dopante foram efetuadas algumas medidas de EXAFS na borda de absorção do índio. A Figura 34 mostra as amplitudes da TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K do índio para o filme de ZnO dopado com 5at% de índio e para a fase de referência In_2O_3. Verifica-se que o primeiro pico mais

intenso corresponde à contribuição da primeira esfera de coordenação do oxigênio ao redor do índio, como na fase de referência (In_2O_3), que apresenta em sua estrutura 6 oxigênios primeiros vizinhos à 2,18Å. O primeiro pico da amostra dopada está deslocado para a região de distâncias menores, o que está relacionado ao encurtamento das distâncias na primeira esfera de coordenação. Os parâmetros estruturais determinados por simulação dos espectros revela a presença de $4 \pm 0,2$ átomos de oxigênio a uma distância de $2,09 \pm 0,02$Å. A diminuição do número de coordenação do In de 6 para 4 e o da distância de ligação Zn-O de 2,18Å para 2,09Å observadas quando se compara o filme e o In_2O_3 usado como referência, é uma forte evidência da substituição do zinco por índio na estrutura do ZnO.

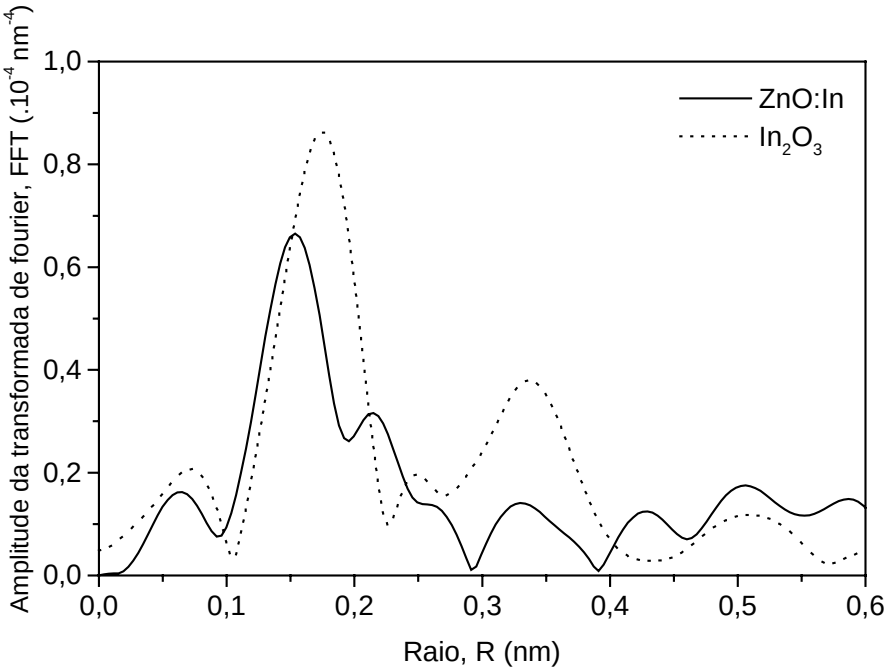


Figura 34 – Evolução das de TF dos espectros de EXAFS coletados na borda K do índio para o filme ZnO/5In e a referência In_2O_3.

IV.6 – CONCLUSÕES PARCIAIS

Os filmes de ZnO puros são formados por grãos hexagonais que crescem em espiral na direção perpendicular ao substrato. A dopagem com índio limita o crescimento destes grãos.

Todos os filmes são transparentes à luz visível, e refletem o infravermelho. A adição de índio provoca um deslocamento da energia da banda proibida para a região do azul (de 3,24 para 3,32eV). A condutividade dos filmes aumenta tanto com a adição de índio quanto com o aumento da temperatura de deposição dos filmes, atingindo um máximo para a amostra contendo concentração nominal de índio de 5at% e preparada a 450°C; Tanto a adição de índio quanto a texturização são responsáveis pela diminuição efetiva da resistividade dos filmes, entretanto, os resultados evidenciaram que o efeito da dopagem com o índio é predominante.

A análise estrutural dos filmes dopados revelou que os átomos de índio são incorporados à rede do óxido ou à sítios substitucionais ou intersticiais, mas indubitavelmente tetracoordenados pelos átomos de oxigênio.

IV.7 - REFERÊNCIAS

[1] M.N. Kamalasanan, S. Chandra, Thin Solid Films, **288** (1996) 112.

[2] D. Bao; H. Gu; A. Kuang, Thin Solid Films, **312** (1998) 37.

[3] M. Ohyama; H. Kozuka; T. Yoko, Thin Solid Films, **306** (1997) 78.

[4] M. Ohyama; H. Kozuka; T. Yoko, J. Am. Ceram. Soc., **81** (6) (1998) 1622.

[5] T. Tsutiya, T. Emoto, T. Sei, J. Non-cryst. Solids, **178** (1994) 327.

[6] J. MA, F. Ji, H. Ma, S. Li, J. Vac. Sci. Technol. A, **13**(1) (1995) 92.

[7] M. Krunks, E. Mellikov, Thin Solids Films, **270** (1995) 33.

[8] W. Tang, D.C., Cameron, Thin Solids Films, **238** (1994) 83.

[9] Y. Ohya, H. Saiki, Y. Takahashi, J. Mat. Sci., **29** (1994) 4099.

[10] Y. Ohya, H. Saiki, T. Tanaka, Y. Takahashi, J. Am. Ceram. Soc., **79** (4) (1996) 825.

[11] M. Ohyama, H. Kozuka, T. Yoko, S. Sakka, J. Ceram. Soc. Japan, **104** (4) (1996) 296.

[12] T. Saeed; P. O'Brien, Thin Solid Films, **271** (1995) 35.

[13] M. Izaki; T. Omi, J. Electrochem. Soc., **144** (6) (1997) 1949-1952.

[14] M. de la L. Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, M. Konagai, M. Asomoza, Thin Solid Films **229** (1993) 196.

[15] C. Lee, K. Lim, J. Song, Solar Energy Materials and Solar Cells **43** (1996) 37.

[16] J.M. Phillips, R.J. Cava, G.A. Thomas, S.A. Carter, J. Kwo, T. Siegrist, J.J. Krajewski, J.H. Marshall, W.F. Peck, Jr, D.H. Rapkine, Appl. Phys. Lett **67**(15) (1995) 2246.

[17] H. Sato, T. Minami, Y. Tamura, S. Takata, T. Muori, N. Ogawa, Thin Solid Films **246** (1994) 86.

[18] L.J. Meng, M.P. dos Santos, Vacuum **46** (1995) 1001.

[19] P. Nunes, B. Fernandes, E. Fortunato, P. Vilarinho, R. Martins, Thin Solid Films **337** (1999) 176.

[20] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, B.R. Marathe, V.G. Bhide, Journal of Materials Science **27** (1992) 4705.

[21] D.J. Goyal, C. Agashe, M.G. Takwale, V.G. Bhide, S. Mahamuni, S.K. Kulkarni, J. Mater. Res. **8**(5) (1993) 1052.

[22] C. Messaoudi, S. Sayah, M. Abd-Lefdil, Phys. Stat. Sol. (a) **151** (1995) 93.

[23] H. Gómez; A. Maldonado, R. Asomoza, E.P. Zironi, J. Cañetas-Ortega, J. Palacios-Gómez, Thin Solid Filmes **293** (1997) 117.

[24] C.F. Brinker, G.W. Scherrer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-gel Processing*, Academic Press, San Diego, L.A. (1990).

[25] H. Yanagida, K. Koumoto, M. Miyayama, The Chemistry of Ceramics, Edited by John Wiley & Sons (1996) 169-175.

[26] R.R. Chamberlim, J.S. Skarman, Chemical Spray Deposition Process for Inorganic Film, J. Electronic Soc. **113** (1) (1966) 86.

[27] F. Caillaud, Tese de doutorado apresentado na Universidade de Limoges, Depots Ceramiques par Procedé Pyrosol, maio de 1992.

[28] R.R. Chamberlim, Bull. Am. Ceram. Soc. **45** (8) (1966) 698.

[29] L.H. Van Vlack, *Propriedades dos materiais cerâmicos*, Editora Edgard Blucher, São Paulo (1973).

[30] E. Mooser, *Introduction à la physique des solides*, Presses polytechniques et universitaires romandes, 1°ed. (1993).

[31] T.K. Gupta, J. Am. Ceram. Soc. **73**(7) (1990) 1817.

[32] B. Stjerna, E. Olsson, J. Appl. Phys., **76** (1994) 3797.

[33] M.G. Ambia, M.N. Islam, M.O. Hakim, Journal of Materials Science, **29** (1994) 65-75.

[34] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A. K. Pal, Thin Solid Films, **204** (1991) 255.

[35] F.D. Paraguay, W.L. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M.M. Yoshida, Thin Solid Films, **350** (1999) 192.

[36] J.D. Santos, E. Longo, E.R. Leite, J.A. Varela, J. Mater. Res. **13**(5) (1998) 1152-1157.

[37] W.D. Kingery, *Introduction to Ceramics*, 2nd Edition, John Wiley & Sons, N.Y. (1976).

[38] *Ceramic Materials for Electronics: Processing, properties and application*, 2nd ed., edited by Relva C. Buchanan, Marcel Dekker, INC, New York, 1991.

[39] G.D. Mahan, J. Appl. Phys. **54** (1983) 3825.

[40] V. Schwing, B. Hoffmann, J. Appl. Phys. **57** (1985) 5372.

[41] S.C. Abrahams, J.L. Bernstein, Acta Cryst. **B25** (1969) 1233.

[42] H. Bernas, J. Chaumont, E. Cottereau, R. Meurier, A. Traverse, C. Clerc, O. Kaitasov, F. Lalu, D. Le Du, G. Moroy, M. Salomé, Nucl. Instr. And Methods **B62**(1992) 416.

[43] L.R. Doolittle, Nucl Instr. & Meth, **B9** (1985) 344.

[44] L.R. Doolittle, Nucl Instr. & Meth, **B15** (1986) 227.

[45] J.M. Grimal, P. Chartier, P. Lehuédé, Journal of Non-Crystalline Solids, **196** (1996) 128-133.

[46] L. Nèvot, P. Croce, Revue Physique Apliqué, **15** (1980) 761.

[47] F. Caillaud, A. Smith, J.F. Baumard, Journal of the European Ceramic Society **7** (1991) 379.

[48] E. Burstein, Phys. Rev. **93** (1954) 632.

[49] T.S. Moss, Proc. Phys. Soc. Lond. **B67** (1954) 775.

[50] S. Major, K.L. Chopra, Solar Energy Materials, **17** (1988) 319-327.

[51] V. Gupta, A. Mansingh, Journal Appl. Phys. **80** (2) (1996) 1063-1073.

[52] The Merck Index, 20th edition, (1996).

[53] V. Briois, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, G.E.S. Brito, Journal of Non-Crystalline Solids **191** (1995) 17.

CONCLUSÕES GERAIS

CONCLUSÕES FINAIS

Foi evidenciado pelo espectro de UV-vis-NIR da solução precursora após o refluxo a formação de nanopartículas de ZnO de aproximadamente 3,1nm. Verificou-se também pelos espectros de EXAFS desta solução que a estrutura octaédrica do composto de partida (acetato de zinco dihidratado) muda para uma estrutura tetraédrica e com o surgimento de contribuição Zn-Zn, indicando a formação de uma estrutura oligomérica do tipo $Zn_4O(CH_3COO)_6$ confirmada por FEFF. Verificou-se ainda pelos espectro de EXAFS, IV e difração de raios X que o pó obtido após a extração do solvente é composto por um sal duplo do tipo hidroxiacetato de zinco.

Independentemente da natureza do catalisador , a formação das partículas coloidais de ZnO pode ser descrita por um mecanismo de transformação de fases compreendendo 2 estágios. No primeiro estágio de transformação de fases são formados pequenos oligômeros, que se agregam no segundo estágio dando origem às partículas coloidais primárias. Este processo é termicamente ativado.

O processo de crescimento das partículas coloidais é descontínuo, indicando a predominância de um mecanismo de agregação por coagulação heterogênea.

A estrutura das partículas coloidais é dependente do catalisador. No caso da catálise básica e neutra o Zn é tetraedricamente coordenado pelo oxigênio, enquanto na catálise ácida o número de coordenação e a distância Zn-O aumentam ligeiramente.

A forma prismática das partículas coloidais de ZnO, cujo mecanismo de formação envolve processos de heterocoagulação, resulta da agregação de esferas, plaquetas ou agulhas. A forma dos agregados depende da natureza do catalisador e da temperatura de tratamento isotérmico. Partículas esféricas são predominantes no caso da catálise básica, plaquetas são preferencialmente formadas na catálise por ácido acético, enquanto partículas esferulíticas e prismáticas são obtidas com o ácido succínico.

A estrutura dos sólidos obtidos a partir da catálise básica é sensível às variações de temperatura de tratamento isotérmico. As amostras contendo maior proporção de óxido de zinco são obtidas a baixa temperatura (10°C). O aumento da temperatura

favorece a formação da fase rica em hidroxiacetato de zinco, cuja proporção é máxima para amostras tratadas a 40°C, enquanto as amostras obtidas a temperaturas superiores apresentam uma grande proporção de acetato de zinco.

A estrutura dos sólidos obtidos a partir da catálise ácida é praticamente independente da temperatura de tratamento térmico. Estas fases contém uma proporção minoritária de óxido e de hidroxiacetato de zinco. Este fenômeno pode ser devido ao elevado poder de quelação destes ácidos, cuja complexação com o precursor inicial impede o prosseguimento da reação de hidrólise. Esta interpretação é fortalecida pelo fato de que nas amostras contendo as menores concentrações de ácido, a proporção de ZnO varia de 15 a 35%.

Os filmes de ZnO puros são formados por grãos hexagonais que crescem em espiral na direção perpendicular ao substrato. A dopagem com índio limita o crescimento destes grãos.

Todos os filmes são transparentes à luz visível, e refletem o infravermelho. A adição de índio provoca um deslocamento da energia da banda proibida para a região do azul (de 3,24 para 3,32eV). A condutividade dos filmes aumenta tanto com a adição de índio quanto com o aumento da temperatura de deposição dos filmes, atingindo um máximo para a amostra contendo concentração nominal de índio de 5at% e preparada a 450°C; Tanto a adição de índio quanto a texturização são responsáveis pela diminuição efetiva da resistividade dos filmes, entretanto, os resultados evidenciaram que o efeito da dopagem com o índio é predominante.

A análise estrutural dos filmes dopados revelou que os átomos de índio são incorporados à rede do óxido ou à sítios substitucionais ou intersticiais, mas indubitavelmente tetracoordenados pelos átomos de oxigênio.

APÊNDICE I

Fundamentos das técnicas de caracterização

A. FUNDAMENTOS DAS TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A.1 – Nefelometria

A Nefelometria é um método analítico baseado no fenômeno do espalhamento da radiação por partículas em suspensão, que mede a intensidade da radiação espalhada em ângulo reto ao feixe incidente[1]. A intensidade da radiação espalhada a um ângulo qualquer depende do número de partículas, do tamanho e da forma destas, dos índices de refração relativos das partículas e do meio e do comprimento de onda da radiação, sendo que a relação entre as variáveis mencionadas é bastante complexa. Entretanto, quando um feixe de radiação atravessa uma suspensão diluída não absorvente, a atenuação devida ao espalhamento é dada por:

$$I=I_0\, e^{-b} \qquad (1)$$

onde I_0 e I são as intensidades do feixe antes e depois de atravessar uma espessura b da amostra. Em suspensões diluídas, a quantidade chamada de turbidez , é proporcional a massa molecular (M) e ao número de partículas por unidade de volume (C), ou seja :

$$\tau = SMC \qquad (2)$$

onde S é uma constante para um dado sistema e depende do comprimento de onda da radiação incidente e da diferença de índice de refração entre as partículas e o solvente.

Utilizou-se um nefelômetro Del lab-DLA1000, com radiação policromática emitida por um filamento de tungstênio automatizado pela Microqímica. A esse nefelômetro foi ainda adaptado um sistema de circulação de água fria ou quente, termostatizado por um banho da Microquímica MQBTC 150-20, o que permite efetuar medidas a temperaturas controladas ($0< T < 100°C$).

A.2 - Análise térmica

Em um ensaio termogravimétrico (TG) a massa da amostra é medida durante o aquecimento a uma taxa constante[2]. As curvas TG, permitem obter informações sobre a estabilidade térmica da amostra, sua composição, estabilidade dos compostos intermediários e composição dos resíduos. Este método é basicamente quantitativo, pois a variação de massa que ocorre depende de fatores instrumentais e de características da amostra.

De forma complementar, na análise térmica diferencial (ATD), a diferença de temperatura entre a amostra e a referência inerte é medida durante o aquecimento a uma taxa constante. Desse modo, pode-se acompanhar os efeitos da temperatura associados às alterações físicas ou químicas da amostra, transições de fase (fusão, ebulição, sublimação, congelamento, modificações da estrutura cristalina) ou reações de desidratação, dissociação, decomposição, oxi-redução, etc, capazes de causar variações de calor (entalpia) exo ou endotérmicas.

As variações de massa correspondentes a decomposição térmica do alcóxido de zinco e das suspensões coloidais hidrolisadas com ácido acético glacial e ácido succínico, foram analisadas por termogravimetria (TG) e por análise térmica diferencial (DTG). As curvas foram obtidas utilizando-se o equipamento SDT 2960 da TA Instruments, utilizando-se 7,45mg de amostra em cadinhos de alumina (α-Al_2O_3), taxa de aquecimento de 20 °C.min^{-1}, velocidade de registro de 5mm.min^{-1} e atmosfera de ar sintético (fluxo 100 mL.min^{-1}).

A.3 - Microscopia eletrônica de varredura

A principal aplicação da microscopia eletrônica de varredura, na caracterização de amostras está na observação da topologia da superfície e contraste de diferentes fases. Nesta técnica, um filamento de tungstênio gera termoiônicamente um feixe de elétrons, por meio de uma diferença de potencial elétrico (0,5 a 100kV). O feixe é

colimado por um conjunto de bobinas eletromagnéticas que atuam como lentes condensadora e objetiva. A interação entre o feixe de elétrons e a amostra gera sinais que são coletados por um detector de cintilação e convertidos em imagem projetada em um monitor de vídeo. A varredura no vídeo é sincronizada com a varredura executada pelo feixe incidente sobre a amostra. A imagem assim obtida tem uma resolução dependente da tensão aplicada, ou seja, quanto maior a tensão aplicada menor o comprimento de onda do feixe de elétrons sobre a amostra e assim maior a resolução[3].

A.4 - Microscopia eletrônica de transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) permite obter informações sobre a forma de objetos com tamanho na ordem de nanômetros. A imagem no TEM é formada por elétrons espalhados de maneira elástica e inelástica, bem como pelos elétrons não espalhados. Na imagem convencional a maior contribuição é dada pelos elétrons elásticos e por elétrons não espalhados. Regiões com maior densidade eletrônica espalham mais elétrons dando origem a pontos escuros na imagem. Regiões de baixa densidade eletrônica permitem a passagem livre dos elétrons, sem espalhamento, originando pontos claros na imagem[4].

Elétrons espalhados inelasticamente contribuem de forma desfavorável para a qualidade das imagens convencionais. O microscópio possui também um espectrômetro que utiliza os elétrons inelásticos para formar imagens de um dado elemento químico. No caso de amostras cristalinas pode ocorrer o espalhamento coerente dos elétrons transmitidos; esse fenômeno é análogo ao da difração de raios X. Entretanto, o comprimento de onda do feixe de elétrons incidente é muito inferior à distância interplanar. Para uma tensão de aceleração de 120KV, λ é igual a 0,0033nm. Nessas condições, o ângulo de difração não ultrapassa 2° e somente os planos cristalinos quase paralelos ao feixe incidente são capazes de difratar. Apesar disso, as condições de difração são menos restritas que as observadas com raios X, permitindo uma desorientação da ordem de 1 a 2°. No caso de amostras monocristalinas o difratograma é formado por pontos situados a uma

distância R_{hkl} do feixe transmitido, enquanto em policristais observa-se círculos concêntricos de raio R_{hkl}. A partir do aumento do sistema de projeção (G) e da distância focal F, pode-se determinar a distância interplanar com auxílio da relação:

$$d_{hkl} = \frac{\lambda.G.F}{R_{hkl}} \qquad (3)$$

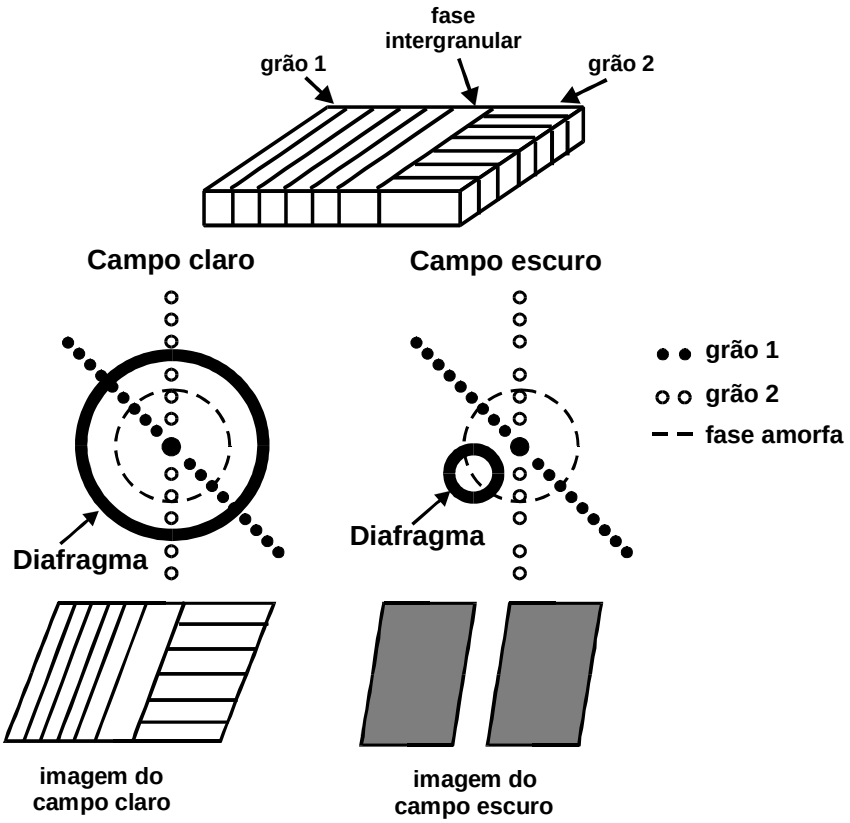


Figura 1 - Esquema da formação de imagem de campo claro e escuro no microscópio eletrônico de transmissão[4].

É importante destacar que os elétrons difratados por uma determinada fase ou plano cristalográfico específico podem ser selecionados para a formação da imagem. Esse método fornece uma imagem conhecida por campo escuro, onde um diafragma oculta o feixe diretamente transmitido e só parte dos elétrons difratados em uma direção

cristalográfica, ou difusos devido a uma fase amorfa, é utilizada para fornecer o contraste. Obtém-se uma imagem sobre a sombra do fundo onde as zonas mais claras são associadas ao feixe difratado pelo diafragma. Isto permite identificar os grãos com orientação paralela a do feixe difratado, e assim analisar a texturização, dita de fundo claro, que é obtida a partir do conjunto de feixes transmitidos e difratados. O esquema apresentado na Figura 1, ilustra a formação desses dois tipos de imagem.

A.5 - Espectroscopia vibracional na região do infravermelho

A espectroscopia vibracional permite o estudo dos modos de vibração dos arranjos poliatômicos (moléculas, íons complexos, sólidos moleculares ou iônicos), fornecendo informações sobre a estrutura e a força de ligação que une os átomos. A exploração das propriedades de simetria das moléculas e dos cristais é feita utilizando-se a teoria de grupos que é um método poderoso na análise dos modos de vibração. Evidentemente, essas propriedades não estão presentes nos sólidos não cristalinos e a exploração dos resultados é muito mais delicada. Entretanto, as espectroscopias infravermelho e Raman fornecem "dados estruturais" a curta distância para sólidos não cristalinos, através da análise qualitativa dos espectros [5] .

A natureza dos grupos químicos existentes nos precipitados obtidos foram analisadas através desta técnica, utilizando-se um espectrômetro FT-IR SPECTRUM 2000 da Perkin Elmer, com resolução de 4 cm^{-1}, número de scans igual a 6, na região de 4000 a 400 cm^{-1}. Foram feitas pastilhas a partir da mistura de KBr (grau de pureza 99,9% - Aldrich) com a amostra a ser analisada. A pressão utilizada para a prensagem da pastilhas (15 toneladas), bem com a proporção em massa KBr:amostra: 50:1, foram mantidas constantes para todas as pastilhas.

A.5.1 - Estudo da evolução morfológica a partir da teoria da constante dielétrica média (TADC)

A teoria da constante dielétrica média (TADC) fornece a base teórica para relacionar os formatos de bandas dos espectros no infravermelho com a morfologia das partículas[6]. Esta teoria engloba várias equações deduzidas do modelo idealizado, no qual pequenos elipsoides são dispersos em um material hospedeiro, como ilustrado na Figura 2.

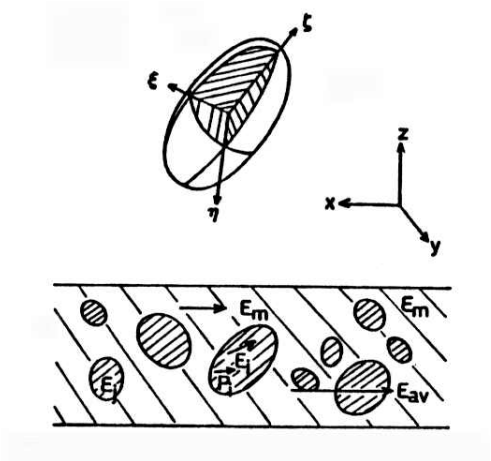


Figura 2 – Modelo teórico de partículas elipsoidais dispersas em uma matriz hospedeira[6] .

A aplicação deste modelo leva a expressões matemáticas analíticas que incluem propriedades dielétricas, e permitem discutir a morfologia a partir dos formatos das bandas nos espectros de absorção na região do infravermelho. Vários parâmetros físicos são levados em consideração: campo elétrico (E) dentro e fora do elipsóide, fator de despolarização (L_J), constante dielétrica do material hospedeiro (ε_m), polarização induzida dentro do elipsóide (P_i), campo elétrico médio (E_{av}), e fator de preenchimento (f), que exprime a fração do volume ocupado por uma partícula em relação ao volume total da amostra. As principais equações são[6] :

$$\varepsilon_J(\omega_J) = \varepsilon_m\left[1-\left(\frac{3-2f}{3L_J(1-f)}\right)\right] \quad ; \quad J = x, y, z \qquad (4)$$

e $\varepsilon_J = \varepsilon_{\infty J} + \left(\frac{S_{J*}\omega_{TJ}^2}{\omega_{TJ}^2 - \omega^2 - i*\delta_I*\omega} \right)$; J = paralelo ou perpendicular (5)

Onde: ε_J = Constante dielétrica de um dado eixo.

ε_m = Constante dielétrica do material hospedeiro.

$\varepsilon_{\infty J}$ = Alta frequência da constante dielétrica.

ω_J = Frequência do pico de absorção.

f = Fator de preenchimento.

L_j = Fator de despolarização para um dado eixo.

ω_{TJ} = Frequência do modo TO-fonon.

S_J = Frequência do oscilador.

δ_i = Frequência independente de “damping”.

O fator de despolarização é função do eixo de referência, de modo que para partículas esféricas há apenas um valor para o fator de despolarização (L), e consequentemente não haverá desdobramento da banda de absorção. Partículas elipsoidais devem possuir dois valores distintos para o fator de despolarização (L). Três fatores determinam o formato das bandas no espectro de infravermelho dos pós: (i) a constante dielétrica da matriz (ε_m), (ii) o estado de agregação das partículas, considerado pelo fator de preenchimento (f) e (iii) a forma das partículas (g)[6].

Para o óxido de zinco os dois modos ópticos transversais, $W_{T//}$ = 377cm^{-1} e W_T = 406 cm^{-1}, são influenciados pela forma e estado de aglomeração das partículas, o que resulta em mudanças no fator de despolarização (fator forma) e de preenchimento[6] .

Vergés et al[7] assumiram que o eixo de revolução para a partícula de óxido de zinco é coincidente com o eixo cristalográfico c, e que o fator de forma (g), nesta direção (chamado de g_1), tende ao valor unitário quando se trata de partículas retangulares achatadas (placas); ao valor de 0,33, para partículas esféricas, e para zero no caso de partículas na forma de cilindros. Os autores deste trabalho também calcularam os números de onda dos picos de absorção dos espectros no infravermelho para tais formatos de

partículas, representando os espectros para diferentes formas, como pode ser observado na Figura 3.

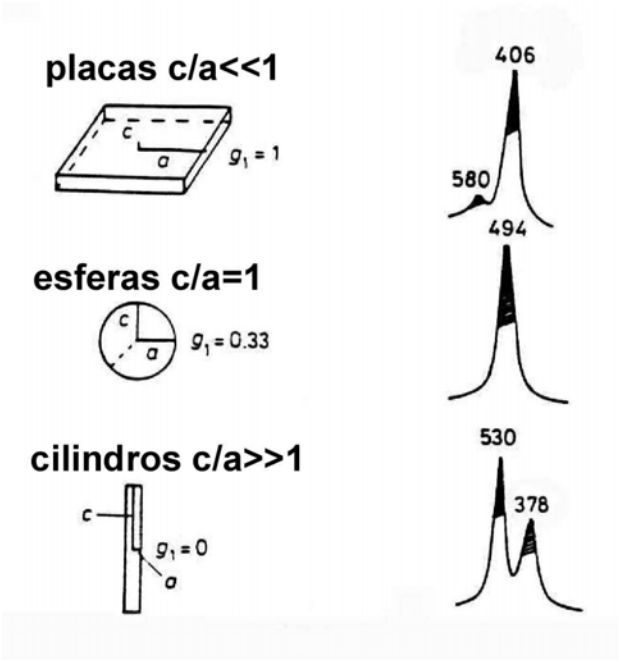


Figura 3 – Freqüências e formatos das bandas de absorção no IV das partículas de ZnO com diferentes morfologias[7].

Na investigação morfológica de partículas de óxido de zinco utilizando a TADC podem ser discutidos também os efeitos de : (i) anisotropia óptica, (ii) desvios da forma de partículas em relação a esferas, e (iii) misturas de diferentes formas de partículas. Deve-se analisar cuidadosamente os resultados experimentais dos espectros no infravermelho quando a amostra analisada não apresenta homogeneidade de forma, pois neste caso, algumas bandas podem sobrepor-se levando a conclusões errôneas[7].

A.6 - Rutherford Backscattering Spectroscopy (RBS)

Do ponto de vista fundamental, a espectroscopia RBS consiste em enviar um feixe de partículas monoenergéticas, produzidas em um acelerador de partículas, e analisar as partículas retroespalhadas em função da sua energia[8]. Geralmente, são utilizadas

partículas α, íons He^{2+}, como partículas incidentes com uma energia da ordem de MeVs. Aproximadamente 10^{-4} partículas incidentes são retroespalhadas, sendo que parte delas é detectada. O feixe incidente é colimado por um diafragma, de forma que a superfície analisada é de aproximadamente 1 a 2 mm de diâmetro (Figura 4).

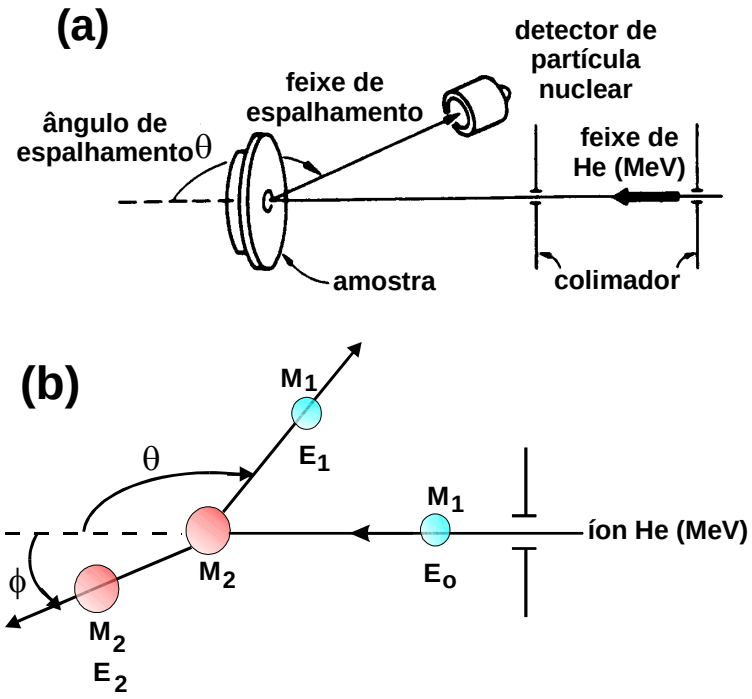


Figura 4 - Esquema de um experimento de RBS (a) um feixe colimado de íons He é incidido sobre a amostra planar e (b) representação esquemática de uma colisão elástica entre um projétil de massa M_1, velocidade v e energia E_o e um alvo de massa M_2[8,9].

No espalhamento elástico de uma partícula incidente de massa M_1 por um átomo do alvo, de massa M_2, sob um ângulo de retroespalhamento θ no referencial do laboratório, a razão entre a energia da partícula incidente (E_i) e espalhada (E_f), é dada por:

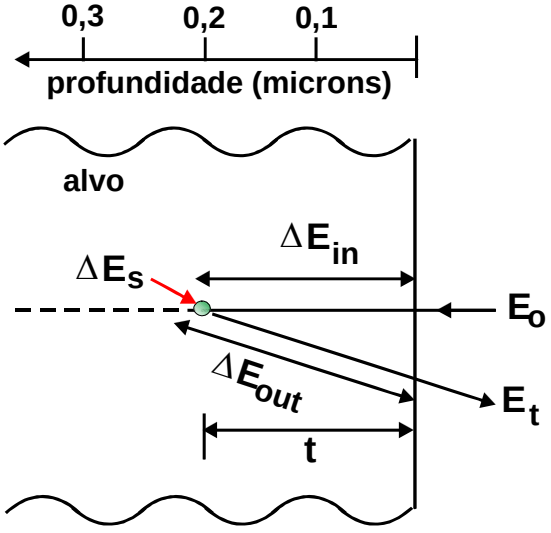
$$\frac{E_f}{E_i} = \left[\frac{\left(M_2^2 - M_1^2 \operatorname{sen}^2 \theta \right)^{1/2} + M_1 \cos\theta}{M_1 + M_2} \right]^2 \qquad (6)$$

Para um ângulo de retroespalhamento θ fixo, a energia da partícula retroespalhada é dada pelo produto entre a energia incidente e uma constante (fator cinemático) K_{M2} , que depende da massa do átomo alvo. Assim: $E_f = K_{M_2} E_i$, cujo valor permite identificar os elementos do alvo. Como o fator cinemático é máximo para θ=180°, o detector é fixado próximo deste valor.

A medida de RBS também permite analisar a amostra em função da sua espessura, considerando-se a perda de energia $\Delta E = \int_{x=0}^{\bar{x}} \left[\frac{dE}{dx}\right] dx$ sofrida pela partícula incidente durante o seu percurso até uma certa profundidade $\bar{x}$. A Figura 5 também ilustra este princípio; no intervalo de energia utilizado, a diminuição da velocidade das partículas incidentes ocorre devido à interação com os elétrons dos átomos do alvo. A seção eficaz para um espalhamento elástico pode ser calculada, a partir da fórmula de Rutherford:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega}(\theta) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{2E \operatorname{sen}^2 \theta}\right)^2 \frac{\left[\cos\theta + \left(1 - m^2 \operatorname{sen}^2 \theta\right)^{1/2}\right]^2}{\left(1 - m^2 \operatorname{sen}^2 \theta\right)^{1/2}} \qquad (7)$$

com $m = M_1 / M_2$ .e Z_1 e Z_2 o número atômico dos átomos envolvidos.



Baixa energia:

$$\Delta E_{in} \cong \frac{dE}{dx} \int_{E_o} t$$

$$E_t = E_o - \Delta E_{in}$$

$$\Delta E_s = (1 - K) E_t$$

$$\Delta E_{out} \cong \frac{dE}{dx} \int_{E_1} \frac{t}{\cos\theta}$$

Figura 5 - Esquema de um experimento de RBS quando é submetida a um feixe incidente de He[8, 9].

Se a partícula incidente for leve, o fator cinemático (equação 6) sofre uma forte variação em função da massa dos elementos leves, mas é pouco sensível aos elementos pesados. Usando partículas α, de energia 2MeV, pode-se medir isótopos com massa superior a 40. A resolução em energia deste método é limitada pela resolução do detector utilizado, ou seja, aproximadamente 12-15KeV, que corresponde a uma resolução da ordem de uma dezena de nm, conforme a amostra analisada. Outra limitação da técnica é que sinais de um elemento de massa M_2 contidos no substrato a grandes profundidades encontram-se com energia $E < K_{M2} E_o$ por causa da perda de energia, podendo ser superpostos a sinais dos elementos mais leves próximos da superfície.

O retroespalhamento elástico é, portanto, especialmente adaptado para a caracterização de filmes finos contendo átomos pesados sobre um substrato contendo átomos leves.

A.7 - Difração de raios X

A difração de raios X é fundamentada na condição de interferência construtiva estabelecida pela lei de Bragg [10] :

$$2d_{hkl} \text{ sen } \theta = n\lambda , \qquad n = 1,2,3, \qquad (8)$$

onde d_{hkl} é a distância entre os planos de índice de Miller hkl, θ o ângulo de Bragg e λ o comprimento de onda da radiação incidente. Esta lei estabelece que para um dado comprimento de onda de radiação x incidente, o raio refletido emergirá apenas em ângulos para os quais esta condição é satisfeita. Cada pico de difração é produzido por um certo conjunto de planos que satisfaça esta condição. Como conjuntos semelhantes de planos estão dispostos no cristal de acordo com sua simetria, o arranjo dos pontos no padrão de Laue reflete a simetria do cristal, permitindo a identificação do composto cristalino.

Na identificação dos precipitados utilizou-se um difratômetro de raios X para policristais Siemens D-5000, radiação de CuK_α monocromatizada por cristal de grafite. Os dados foram tratados usando-se o programa Winmetric®.

A.8 - Espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS)

Se irradiarmos uma amostra em forma de uma plaqueta relativamente fina, colocada perpendicularmente a um feixe monocromático (luz visível, raios X, neutrons, elétrons), na vizinhança angular próximo do feixe transmitido pode-se observar o espalhamento central ou o espalhamento a baixos ângulos. No caso de raios X, o espalhamento deve-se às heterogeneidades na densidade eletrônica do material. Da curva de espalhamento, pode-se obter informações sobre o tamanho, a forma, a quantidade e o arranjo dos objetos espalhadores.

A dependência angular da intensidade espalhada por uma heterogeneidade está diretamente relacionada à densidade eletrônica através da transformada de Fourier. Considerando uma partícula de tamanho e forma qualquer, a intensidade espalhada é proporcional ao fator de forma P(q) desta partícula: $I(q) \propto P(q)$.

Em um sistema diluído, onde as partículas são isoladas uma das outras e não interagem entre si, a intensidade espalhada é unicamente descrita pelo fator de forma P(q) das diferentes partículas. A intensidade resultante é a soma das contribuições de cada partícula, de modo que para n partículas distribuídas ao acaso tem-se:

$$I(q) \propto \sum_n P_n(q) \qquad (9)$$

Em um sistema concentrado, as partículas espalhadas são numerosas, e interagem entre si; assim o espalhamento medido refletirá sua geometria e o arranjo entre elas. Para N partículas idênticas, distribuídas ao acaso, a intensidade espalhada é escrita da seguinte forma [11, 12]:

$$I(q) = N.P(q).S(q) \qquad (10)$$

onde, S(q) é o fator da estrutura do conjunto. Portanto, se as partículas estão correlacionadas, S(q) caracteriza o arranjo e contém todas as informações sobre as interações entre as partículas. Entretanto, S(q) pode assumir formas muito variadas, de acordo com o arranjo das entidades espalhadoras e é difícil separar as contribuições P(q) e S(q), porque eles interferem entre si. De um modo geral, quando a curva de espalhamento

apresenta um máximo de espalhamento a baixos ângulos, podemos relacioná-lo com a presença de correlações entre as posições dos centros espalhadores. Podemos deduzir uma distância média, Λ, entre as partículas vizinhas a partir do valor da posição do máximo ($q_{máx}$), empregando a relação:

$$\Lambda = \frac{2\pi}{q_{max}} \tag{11}$$

A técnica de SAXS fornece também informações sobre a forma e a distribuição de tamanho do objeto espalhador, bem como sobre outros parâmetros estruturais. Para um sistema diluído de esferas ou partículas esferoidais, orientadas ao acaso, a intensidade espalhada I(q) é dada por [13]:

$$I(q) = \int_{R\min}^{R\max} N(R) I_o(qR) dR \tag{12}$$

onde, I_o (qR) é o fator de forma para uma esfera de raio R e N(R) é a densidade de partículas no intervalo entre R_{min} (mínimo) e $R_{máx}$ (máximo). A função de distribuição volumétrica é dada por $D(R) = \left(4/3\right)\pi R^3 N(R)$. No caso de um sistema diluído composto de partículas de formas similares em uma matriz homogênea, o número de partículas N(R) e a função de distribuição volumétrica D(R) podem ser determinados a partir da função experimental I(q), que é proporcional ao quadrado do módulo da amplitude da onda espalhada, usando o programa GNOM, desenvolvido por Svergun et al [13, 14].

O comportamento assintótico das curvas de SAXS, I(q), para $q \to \infty$, produzido por um sistema composto por duas densidades eletrônicas, é dado pela lei de Porod [13]:

$$I(q) = \frac{A}{q^4} + B \tag{13}$$

onde A é proporcional a área da interface entre as partículas e a matriz líquida, e B é a contribuição das flutuações da densidade eletrônica na matriz e nas partículas. No caso particular de agregados com estrutura fractal, a intensidade I(q) é proporcional a q^{-D}, onde D é a dimensão fractal. Esta lei de potência é válida para valores intermediários de q, cuja localização e extensão dependem do tamanho das partículas e de seus agregados.

O programa GNOM foi usado para resolver a integral da equação 12. As intensidades experimentais de SAXS em função de q, subtraída a contribuição constante da flutuação (B), foram introduzidos na equação 12. A constante B foi determinada através da inclinação da região linear do gráfico $I(q).q^4 x q^4$.

A.9 - GISAXS (espalhamento de raios X a baixo ângulo em incidência rasante)

Até o fim dos anos 80, o espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS) era utilizado unicamente no modo de transmissão[15,16]. Em 1989 uma equipe americana dirigida por J. B. Cohen, modificou a geometria da câmara de espalhamento de raios X no modo transmissão, diminuindo o ângulo de incidência do feixe de raios X sobre o material[15, 16]. Trabalhando em incidência rasante, o estudo de filmes finos depositados sobre um substrato tornou-se possível.

Na mesma época, Naudon e Slimani adaptaram a experiência de SAXS a baixos ângulos de incidência, com o objetivo de estudar as nanoestruturas inclusas nos filmes superficiais[15, 16]. O espalhamento de raios X em incidência rasante (GISAXS) a partir de uma fonte de radiação síncrotron, e com a ajuda de detectores bidimensionais, permite (de acordo com a configuração escolhida) tanto o estudo da topografia dos agregados depositados sobre os substratos planos, quanto a caracterização de agregados inclusos em uma camada da superfície. Além disso, esta técnica é não destrutiva, é muito sensível, e o feixe de raios X interage com um grande número de partículas (até 10^{10}), o que permite uma excelente estatística. A grande limitação da técnica é a necessidade de uma superfície plana tanto do substrato, quanto da superfície da amostra; ou seja, deve-se ter o mínimo possível de rugosidade na superfície a fim de não alterar o sinal do espalhamento.

A.9.1 - Aspectos teóricos: GISAXS

Considerando-se a situação representada na Figura 6, tem-se uma interface bem definida entre o vácuo e uma amostra com índice de refração, n. No limite dos raios X, o índice de refração dos materiais densos é geralmente escrito sob a forma de um número complexo:

$$n = 1 - \delta - i\beta \tag{14}$$

com

$$\delta = \frac{N_o}{2\pi} r_o \rho \lambda^2 \left(\frac{\sum_i N_i \left(Z_i + f_i' \right)}{\sum_i N_i A_i} \right) \tag{15}$$

e

$$\beta = \left(\frac{\lambda}{4\pi} \right) \rho \sum_i N_i f_i'' = \frac{\lambda \mu}{4\pi} \tag{16}$$

onde, λ é o comprimento de onda do raios X em cm, ρ é a densidade em g.cm^{-3}, f' e f'', as partes real e imaginária dos termos de dispersão anômala, r_o é o raio do elétron e N_o é o número de Avogadro. N_i, Z_i e A_i são a concentração, o número atômico e a massa atômica da espécie i, respectivamente, e μ é o coeficiente de absorção linear. A parte imaginária é característica da absorção, ou seja, a atenuação da onda quando ela se propaga dentro do meio considerado, ao passo que a parte real do índice de refração é característica do fenômeno da refração, ou seja, o desvio na passagem entre dois meios, e permite definir o domínio angular da reflexão total dos raios X.

Quando um feixe de raios X incidente, monocromático e paralelo (I_i) atinge a superfície com um ângulo θ, divide-se em um feixe refletido (I_r) e um feixe refratado ou transmitido (I_t), cujas intensidades são função de θ. Define-se o ângulo crítico θ_c, como o ângulo correspondente àquela direção da onda refratada exatamente paralela a interface, ou seja, quando o ângulo de refração θ_t é zero. Da lei de Snell-Descartes $\cos\theta = n\cos\theta_t$, obtém-se $\theta_c = (2\delta)^{1/2}$, o que permite determinar a densidade do material.

Experimentalmente, determina-se o ângulo crítico quando a intensidade refletida é a metade da intensidade do feixe incidente.

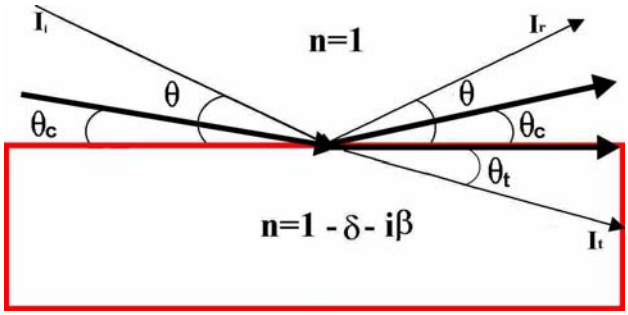


Figura 6 - Percurso dos raios X incidentes de baixo ângulo em um material, reflexão e refração dos raios para incidência rasante[15].

O ângulo de incidência da radiação em torno de θ_c, o seu controle permite variar a penetração dos raios X no interior do material; Assim, é possível estudar separadamente a camada superficial de uma amostra, ajustando o ângulo de incidência θ. Três aproximações diferentes da técnica podem ser consideradas[15, 16]:

(i) quando $\theta < \theta_c$, a profundidade da penetração diminui abruptamente, e é, independente de θ. Neste intervalo angular, a intensidade refratada é fraca e há somente uma onda evanescente.

(ii) quando $\theta = \theta_c$, a onda refratada propaga-se quase paralelamente à superfície e há uma ampliação do sinal em comparação com a intensidade do feixe incidente.

(iii) quando $\theta > \theta_c$, o feixe refratado penetra na amostra. Neste caso, o feixe refratado é intenso e o feixe refletido torna-se cada vez menos intenso conforme o ângulo α aumenta.

Basicamente há duas configurações de amostras podem ser consideradas para a experiência de GISAXS:

(1) Agregados depositados sobre um substrato plano: $\theta = \theta_c$

E situação é ilustrada na Figura 7, onde um feixe incidente estreito e paralelo atinge o ponto O do substrato plano definido pela normal n. Como o ângulo incidente é

igual ao ângulo crítico, o feixe refratado, I_t, é intenso e propaga-se paralelamente à superfície da amostra. Este feixe pode ser considerado como um feixe primário, que consequentemente, fornecerá um sinal de SAXS se interagir com os agregados depositados sobre o substrato. O feixe primário atinge o detetor bidimensional plano no ponto O'; este ponto é considerado como a origem do diagrama de espalhamento no espaço recíproco. Note que somente a metade superior do diagrama de espalhamento é importante, a parte inferior é a sombra produzida pelo substrato. Para registrar o sinal de espalhamento de fraca intensidade, um "beam stop" deve ser ajustado ao longo do eixo z'z, de forma a mascarar o feixe refletido, que é muito intenso para $\theta = \theta_c$. A intensidade especular espalhada a baixos ângulos é devido a rugosidade da superfície, à estrutura da interface ou imperfeições da superfície, que não são considerados aqui.

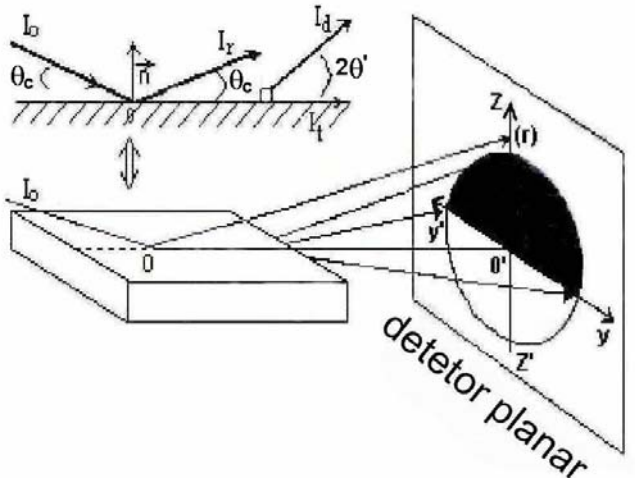


Figura 7 - GISAXS para o ângulo crítico igual ao ângulo de incidência ($\theta = \theta_c$). A resposta de GISAXS é dada pelo feixe refratado, que age como um feixe primário nos agregados depositados. Um beam stop é colocado ao longo do eixo z'z[16].

Na parte experimental, de forma a obter informações sobre a morfologia dos agregados depositados, dividir-se o vetor de espalhamento q em 2 componentes: $\bar{q} = \bar{q}_y + \bar{q}_z$, paralela e perpendicularmente à superfície do material, respectivamente. Portanto, todas as informações estruturais acessíveis no espalhamento a baixo ângulo são

obtidas a partir destes dois vetores. Isto significa que é praticamente indispensável o uso de detectores bidimensionais.

(2) Inclusões na superfície da camada: $\theta > \theta_c$

Se os clusters ou agregados estão encravados na matriz da camada delgada, o ângulo de incidência θ deverá ser maior que o ângulo crítico, θ_c, para que o feixe refratado penetre no interior da camada. Então, o feixe refratado, que aqui também atua como um feixe primário, se propagará exatamente abaixo da superfície externa da camada e dará um sinal de SAXS, quando interagir com as inclusões. Isto pode ser visto na Figura 7, onde a origem do desenho de GISAXS é dado por I_t, correspondendo ao ponto O' no detetor plano. Aqui também, o ponto O' é considerado como a origem do diagrama de espalhamento no espaço recíproco.

Como fica evidente na Figura 8, menos da metade do diagrama de espalhamento pode ser observado devido à sombra da amostra, porque o espalhamento registrado será menor conforme o ângulo de incidência (relacionado à profundidade de penetração na camada) aumente. Consequentemente, a informação que pode-se obter está acima do plano da amostra, o que significa que o ângulo de espalhamento 2θ' deve ser maior que θ_t. Além do mais, se existir algum pico de interferência devido à regularidade espacial entre as entidades espalhadoras, ele só poderá ser visto na região acima do plano da amostra; consequentemente, não podem ser determinadas grandes distâncias de correlação entre os objetos espalhadores.

Neste caso, para gravar as intensidades espalhadas, um "beam stop" deve ser ajustado ao longo do eixo z'z de forma a evitar a intensidade especular e o feixe refletido, que é sempre intenso para θ ligeiramente superior a θ_c.

A primeira vista, o GISAXS parece combinar a refletometria de raios X e o espalhamento a baixo ângulo. Na verdade, refletometria e GISAXS são basicamente diferentes em seus princípios: a refletometria trabalha com os feixes refletidos e usa uma varredura $\theta - 2\theta'$, enquanto no GISAXS, os feixes refratados são considerados, requerendo um ângulo de incidência fixo, θ e uma varredura em $2\theta'$ do espalhamento, ou melhor, para

fornecer um diagrama de espalhamento completo em torno da origem angular (Figura 9), deve-se usar um detetor 2D.

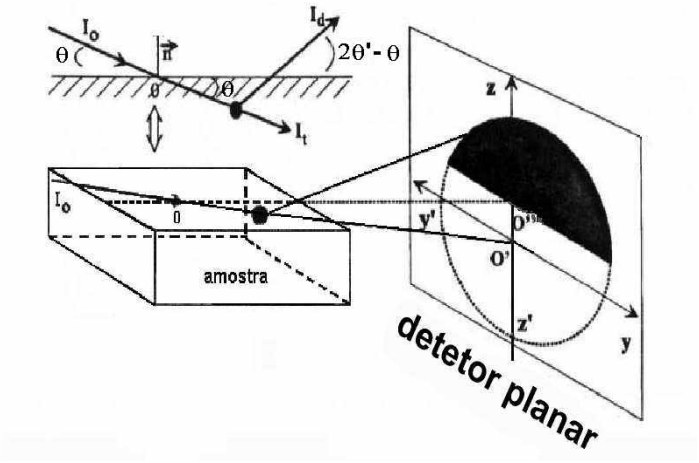


Figura 8 - GISAXS para um ângulo incidente α maior do que o ângulo crítico θ_c ($\theta > \theta_c$) Um beam stop é colocado ao longo do eixo z'z[16].

Na refletometria observa-se a reflexão especular, e pode-se analisar a rugosidade da superfície, isto é, a refletometria fornece informações ao longo do eixo z devido à varredura especular.

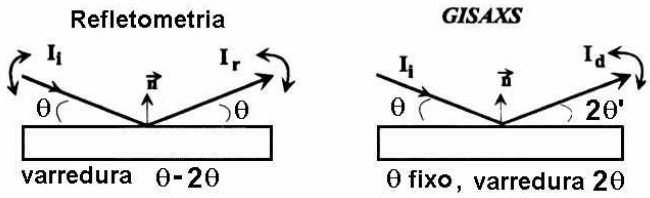


Figura 9- Princípios das medidas de reflectometria e GISAXS[16].

A reflexão e o espalhamento especular não são levadas em conta no GISAXS. O espalhamento na sessão transversal pode ser obtido em qualquer direção, exceto a direção exata z'z, que deve ser ocultada por um "beam-stop" perpendicular à superfície do substrato, porque a reflexão especular é mais forte perto do ângulo crítico. Pode-se obter informações estruturais nanométricas relacionadas à morfologia dos clusters ou agregados na matriz depositados na superfície da camada. Embora fraco comparado à

intensidade do feixe refratado, a intensidade do GISAXS pode ser suficientemente alta para ser registrada com estatística muito boa, dependendo do contraste, da intensidade da fonte de raios X e do sistema de detecção.

A.10 – Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS)

As oscilações EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) foram observadas pela primeira vez em 1920 por Fricke e Hertz, mas somente nos anos 1970 foram propostos a primeira formulação matemática e um método de análise das oscilações por transformada de Fourier[17, 18]. Esta técnica teve seu desenvolvimento mais importante nos últimos 30 anos, graças ao uso da luz síncrotron, que fornece um fluxo de fótons X com intensidades de três ou mais ordens de grandeza superiores aos tubos de raios X convencionais. Isso permitiu diminuir o tempo de aquisição e abaixar os limites de concentração na detecção dos elementos químicos.

Entre os diferentes processos de interação de raios X com a matéria, a espectroscopia de absorção de raios X coloca em evidência o efeito fotoelétrico: a energia do fóton incidente é inteiramente cedida a um elétron do interior do átomo[19]. Dependendo da energia, hν, do fóton incidente, o elétron passa para um outro estado atômico vazio ou é ejetado no contínuo.

Como o efeito fotoeletrônico é predominante no intervalo de energia dos raios X, associa-se a absorção da radiação à uma medida da intensidade do feixe incidente (I_o) e transmitido (I) pela espessura x da amostra (Figura 10). Deste modo o coeficiente de absorção de raios X do material, μ ,é definido como:

$$I = I_O \ \exp(-\mu \ x) \tag{17}$$

ou seja:

$$\mu \ x = \ln \frac{I_O}{I} \tag{18}$$

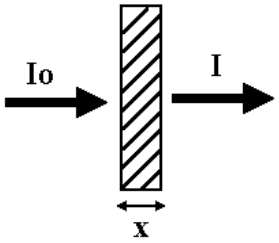


Figura 10 - Esquema de uma experiência de absorção de raios X em transmissão.

Medindo-se o coeficiente de absorção de raios X de um material em função da energia dos fótons incidentes, ao redor da energia de ligação, E_0,dos elétrons de um átomo absorvedor, pode-se distinguir basicamente as seguintes regiões no espectro obtido (Figura 11):

i) $h\nu < E_o$, os fótons não são suficientemente energéticos para retirar um elétron da camada 1s, e não são, portanto, absorvidos.

ii) $h\nu \cong E_o$, quando os fótons atingem uma energia igual a energia de ligação E_o do elétron 1s, a absorção aumenta brutalmente e observa-se uma borda (borda K neste caso particular de um nível 1s). Absorvendo um fóton, um átomo de um material pode passar a um estado excitado, onde um dos seus elétrons do nível 1s é ejetado para os estados eletrônicos vazios acima do nível de Fermi (Figura 11). As estruturas observadas próximo a borda de absorção são dependentes da estrutura eletrônica da amostra, e geralmente, são bem complexas. É a chamada região de XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure). A análise desta região fornece informações sobre a estrutura eletrônica do átomo estudado.

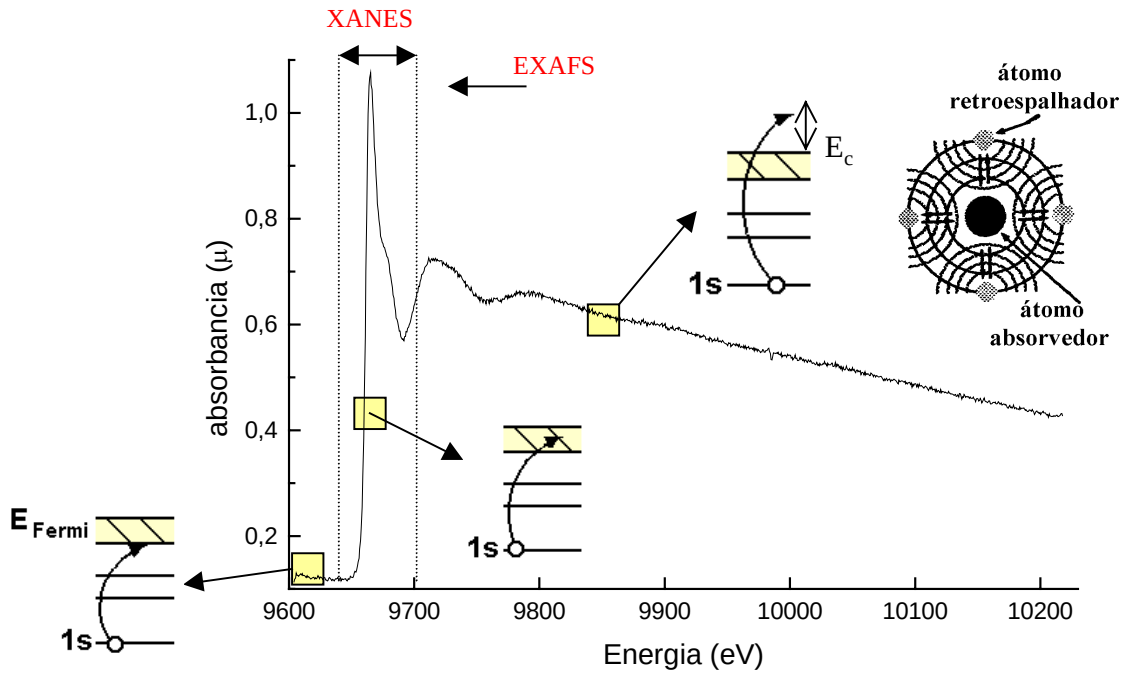


Figura 11 - Princípios físicos da espectroscopia de absorção de raios X, exemplo de um espectro da borda K do zinco[20].

iii) hν > E_o, com o aumento da energia dos fótons acima da região de XANES, o elétron excitado (fotoelétron) é ejetado do átomo com uma energia cinética E_C:

$$E_C = h.\nu - E_o \qquad (19)$$

Para $E_o + 50eV \le E \le E_o + 1000eV$, a energia cinética do fotoelétron é alta o suficiente para que ele seja considerado como livre, e com um vetor de onda k (equação 20). No caso de um gás monoatômico, o átomo está isolado e a diminuição de μ após a borda é contínua, não apresentando oscilações. Por outro lado, para todos os outros compostos, a esfera de coordenação do átomo estudado contém outros átomos. A onda eletromagnética associada ao fotoelétron é retroespalhada por estes átomos e interfere com a onda emergente, originando as oscilações EXAFS.

$$E_C = \frac{h^2 k^2}{2m} \qquad (20)$$

O estudo destas oscilações fornece informações estruturais sobre a vizinhança do átomo absorvedor, com a distância de ligação, o número de coordenação da primeira esfera de coordenação, bem como as distâncias e número de átomos nas esferas de coordenação mais externas.

Do ponto de vista teórico, a absorção dos raios X pela matéria pode ser descrito pela Regra de ouro de Fermi, que define a probabilidade de transição por unidade de tempo entre um estado inicial $|i\rangle$ e um estado final $|f\rangle$ sob o efeito de uma interação entre o fóton e o átomo:

$$\mu = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left| \langle f | H_{\text{int}} | i \rangle \right|^2 \delta (E_f - E_i - h\nu) \qquad (21)$$

onde E_f e E_i são as energias ao estado final e inicial, e $h\nu$ é a energia do fóton. (No apêndice A são apresentados os detalhes das deduções abaixo).

O sinal de EXAFS, χ , pode ser expresso em função do coeficiente de absorção do raios X, μ, e da absorção atômica, μ_o, da seguinte forma:

$$\chi(h\nu) = \frac{\mu(h\nu) - \mu_o(h\nu)}{\mu_o(h\nu)} \qquad (22)$$

Num cristal, os átomos vizinhos do átomo absorvedor podem ser divididos em camadas esféricas (1, 2,..., i) localizadas a distâncias R_1, R_2,..., R_i, e somando-se as i camadas o sinal de EXAFS, $\chi(k)$ pode ser expresso da seguinte forma:

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i^*}{k.R_i^2} A_i(k)\, e^{-2R_i/\lambda(k)}\, e^{-2k^2\sigma_i^2} \sin(2kR_i + \varphi_i(k)) \qquad (23)$$

com $$N_i^* = 3\sum_{j=1}^{N_i} \cos^2 \alpha_j^i \qquad (24)$$

onde:

N_i - número de vizinhos da camada i à uma dada distância ao redor do átomo absorvedor;

R_i – distância entre estes átomos;

$A_i(k)$ e $\varphi_i(k)$ – amplitude e fase do sinal devido ao par absorvedor/retroespalhador;

σ_i – fator de Debye-Waller, traduzindo a desordem estática e térmica;

$\lambda(k)$ – livre caminho médio do fotoelétron ejetado;

$\sum_i$ - somatória de todas as camadas diferentes pela natureza e/ou da distância dos átomos retroespalhados;

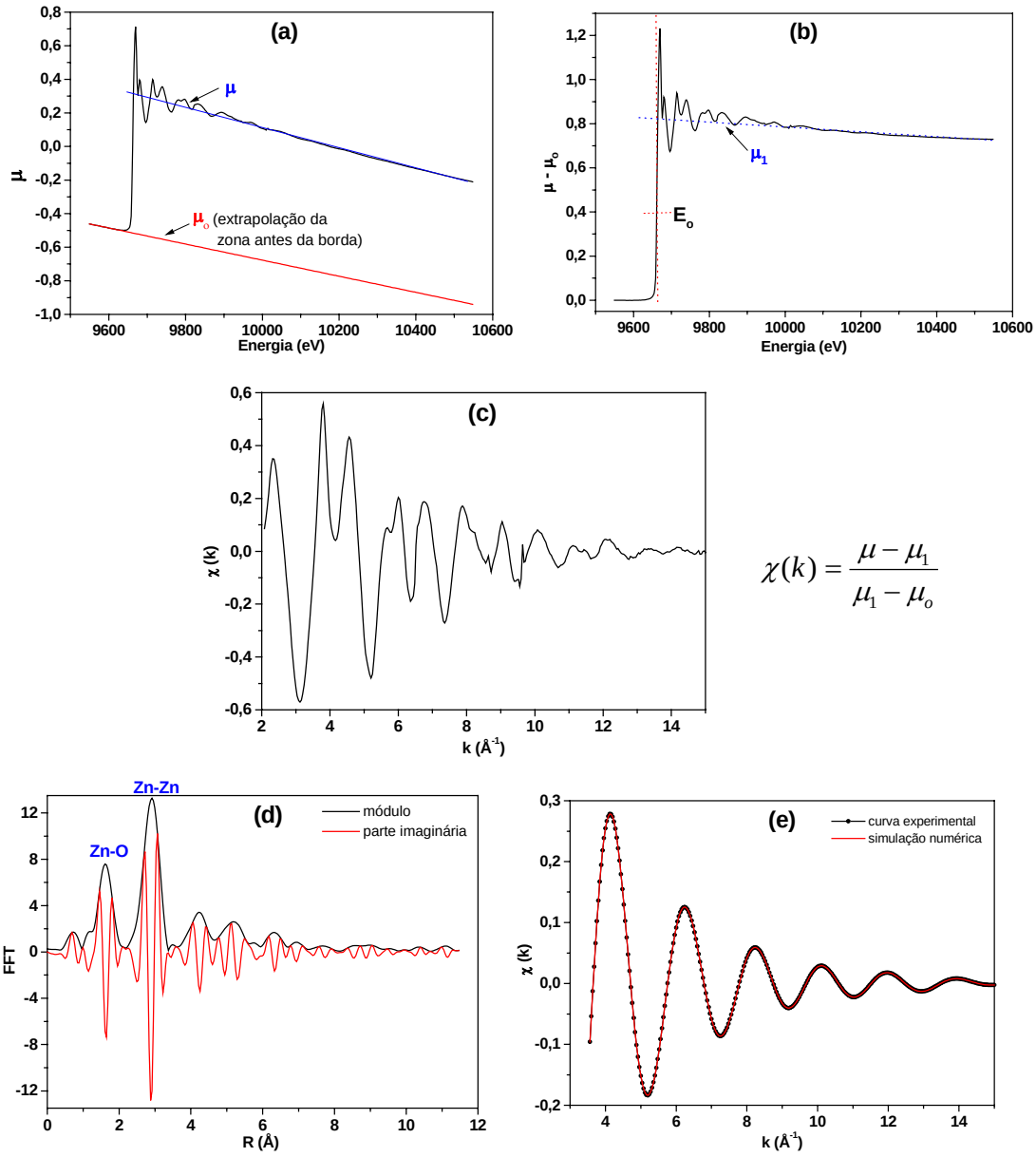
α_j^i - o ângulo entre a direção da polarização da luz e a ligação entre o átomo central e o átomo j da camada i.

A.10.1 - Extração do espectro EXAFS

A absorbância μx medida experimentalmente (equação 18) contém um componente devido à matriz (μ_o) e um outro devido ao átomo absorvedor (μ_1). Assim, para obter a função de $\chi(k)$ utiliza-se a relação:

$$\chi = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_o} \qquad (25)$$

Após a borda de absorção, μ_o é determinado extrapolando-se a absorção medida antes da borda. Utiliza-se para isso uma função polinomial ou o método de Lengeler (Figura 12a). μ_1 é determinado utilizando-se uma função polinomial ou uma função spline (constituída por vários polinômios do terceiro grau adjacentes (Figura 12b)). Para podermos comparar os espectros entre eles, é preciso escolher a posição da borda sempre da mesma maneira. Neste trabalho, o valor de E_o foi de 9660,18 eV. A função de onda $\chi(E)$ assim obtida é então convertida em $\chi(k)$ segundo a equação (9) (Figura 12c).



$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_1}{\mu_1 - \mu_o}$$

Figura 12 - Etapas de extração e de análise dos dados de EXAFS[20] (d) Função de distribuição radial (transformada de Fourier) e (e) Inverso da transformada de Fourier do pico Zn-O).

A função χ(k) é então multiplicada por uma potência de k (1, 2 ou 3) segundo a região do espectro a ser "privilegiada" (potência de k elevada para altos valores

de k). A janela de Kaiser minimiza os efeitos de picos parasitas, sem sentido estrutural, sem afetar de forma significativa a amplitude dos picos. A transformada de Fourier (TF) da função $k^n \chi(k)$ permite passar do espaço recíproco em $Å^{-1}$ ao espaço real em Å (Figura 12d).

A função de distribuição radial (FDR) obtida, que é o módulo das partes real e imaginária da TF, permite então a visualização dos picos correspondentes às esferas de coordenação em torno do átomo absorvedor. Deve-se notar que as distâncias obtidas são deslocadas em relação às distâncias reais devido aos termos de defasagem δ_c e φ_i da função seno (Equação 23).

A.10.2 - Simulação numérica

Para determinar as distâncias interatômicas reais *R*, a natureza e o número de vizinhos N e o fator de Debye-Waller σ de cada esfera de coordenação, simula-se numericamente a função $\chi(k)$ experimental com sua expressão teórica (Equação 23) (Figura 12e). Para isso, um certo número de termos deve ser conhecido: o livre caminho médio $\lambda(k)$ para cada esfera de coordenação, as funções de amplitude de retroespalhamento $A_i(k)$ e de defasagem φ_i (k) de cada átomo i. Estes termos devem ser extraídos à partir de espectros de materiais de referência, dos quais as estruturas devem ser a mais próxima possível àquela do material desconhecido, ou então, calculados de forma teórica.

Três tipos de funções de amplitude e de defasagem calculadas *ab initio* são disponíveis: (1) as funções tabeladas por Teo e Lee[21], calculadas utilizando a aproximação de onda plana; (2) as funções de McKale[22], que utilizam a aproximação de onda esférica e ignoram a dependência em energia do elétron (calculadas para um par isolado de distância interatômica 2,5 e 4 Å, e interpoladas para distâncias entre estes dois valores); (3) o programa FEFF[23], que permite calcular as funções de amplitude, de defasagem e de caminho livre médio para uma dada estrutura. Ao contrário dos dois formalismos precedentes, o método FEFF calcula os potenciais moleculares por

recobrimento dos potenciais de cada átomo e leva em conta a dependência em energia do elétron.

A extração das funções experimentais é sempre preferível em relação àquelas teóricas. Se as duas estruturas são próximas, a transferência das funções de amplitude, de defasagem e de caminho livre médio do composto padrão para o material estudado é muito mais eficaz. Ainda, como o procedimento de extração do espectro EXAFS é o mesmo para os dois compostos, a precisão em N será maior.

A simulação numérica pode ser feita sobre o espectro total $\chi(k)$, mas é geralmente mais prático simular cada esfera de coordenação separadamente, pois o número de parâmetros a ser ajustado será menor. Para isso, isola-se a contribuição $\chi_i(k)$ de cada esfera de coordenação filtrando por transformada de Fourier (Figura 12d). A precisão dos parâmetros estruturais obtidos através da simulação por mínimos quadrados do sinal EXAFS filtrado por transformada de Fourier inversa é tipicamente de 10% para N e σ e 1% para a distância.

A.11 - Reflexão especular de raios X

A intensidade refletida pela superfície lisa de um espelho de vidro varia com o ângulo de incidência θ. O ângulo crítico θ_c e a forma de refletividade em função de θ são determinados essencialmente pela densidade eletrônica, e portanto são independentes da estrutura amorfa ou cristalina, ou da orientação dos cristalitos na superfície da amostra. Se a interface do espelho é definida no limite entre dois meios homogêneos uniformes, a teoria da dispersão permite predizer a forma teórica da curva de reflexão[24].

O experimento de reflexão pode ser dividido em reflexão especular e não especular. Como foi dito anteriormente na reflexão especular o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão, e não contém componentes paralelos à superfície do espalhamento especular, portanto não pode se obter informações estruturais no plano. A reflexão não especular ocorre nas proximidades para ângulos de incidência superior a θ_c e pode ser aplicada para medidas de periodicidade em estruturas planares, como ondas sobre uma

superfície líquida, ilhas bidimensionais no crescimento de filmes e correlações laterais na rugosidade da superfície[25]. Portanto, na análise da estrutura das superfícies considera-se, geralmente, a reflexão como sendo especular.

O índice de refração da maioria dos materiais condensados é menor que o índice de refração do ar (eq. 26, 27 e 28), de forma que a reflexão especular do feixe incidente de comprimento de onda λ ocorre abaixo de um ângulo crítico. Acima deste ângulo a refletividade diminui exponencialmente, e para uma superfície perfeitamente lisa ela é dada pela equação[26]:

$$R(\theta) = R_f \left| \int \frac{\partial \rho}{\partial z} \exp\left(i 4\pi \left(\frac{\theta}{\lambda} \right) z \right) \partial z \right|^2 \qquad (26)$$

onde R_f é a reflectividade de Fresnel dada por:

$$R_f = \left(\frac{\theta_c}{2\theta} \right)^4 \qquad (27)$$

para $\theta > 3\theta_c$, e o valor do ângulo crítico (θ_c), dado por:

$$\theta_c = 4\sqrt{(\rho_2 - \rho_1)\pi} \qquad (28)$$

sendo ρ_1 e ρ_2 as densidades das diferentes fases, ilustradas na Figura 13.

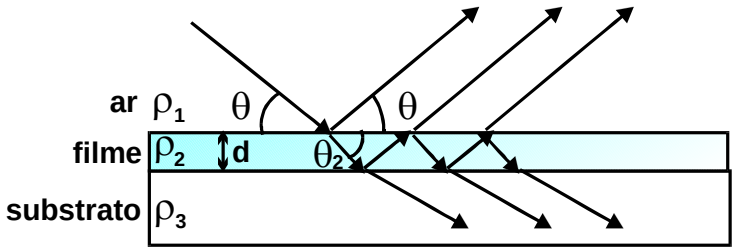


Figura 13 – Representação esquemática do fenômeno de reflexão especular de raios X em filmes finos[24].

Acima do ângulo crítico as curvas de reflexão apresentam franjas resultantes da interferência construtiva entre os feixes refletidos pela superfície do filme e pela interface com o substrato. A separação entre os máximos ou os mínimos das franjas de interferência permite calcular a espessura (L) das filmes finos, a partir da relação:

$$R = R_f \left| \frac{(\rho_3 - \rho_2)}{\rho_3} \exp\left(-\frac{4\pi\left(\frac{\theta}{\lambda}\right)\sigma_1^2}{2} \right) + \frac{\rho_2}{\rho_3} \exp\left(-\frac{4\pi\left(\frac{\theta}{\lambda}\right)\sigma_2^2}{2} \right) \exp\left(-i\left[4\pi\left(\frac{\theta}{\lambda}\right) \right] L \right) \right|^2 \quad (28)$$

onde ρ_3 é a densidade do substrato, σ_1 e σ_2 são a rugosidade da superfície e da interface.

Deste modo, a comparação entre os resultados experimentais e a curva teórica dada pela equação 29, permite determinar a densidade e a espessura das camadas superficiais. Além disto, informações sobre a rugosidade, podem ser obtidas a partir do decaimento exponencial da amplitude das franjas de interferência, como mostra a Figura 14.

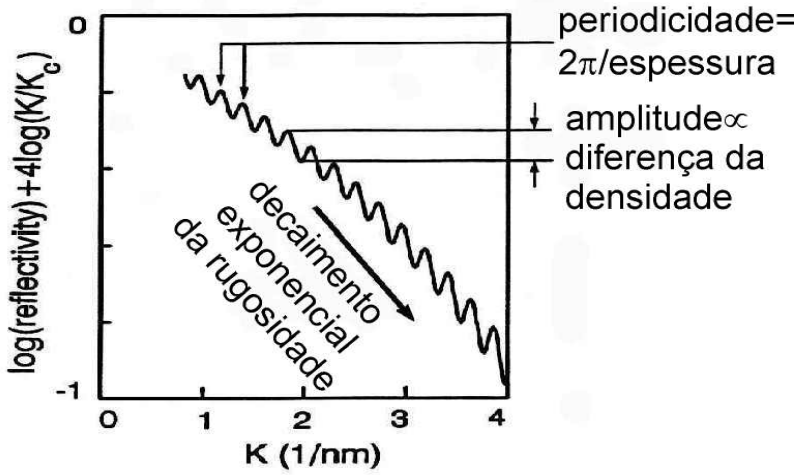


Figura 14 - Representação esquemática da curva de reflexão especular de raios X, indicando como calcular a espessura, densidade e rugosidade[25].

A.12 - Espectroscopia na região do visível e ultravioleta próximo

Os espectros eletrônicos de íons e compostos dos metais de transição são observados nas regiões do visível e do ultravioleta. Os espectros de absorção mostram os comprimentos de onda da luz absorvida quando o elétron é promovido de um nível de energia inferior para um nível energético superior, enquanto os espectros de emissão

mostram a energia emitida quando o elétron retorna do estado excitado para um nível energético inferior. As transições que envolvem o nível eletrônico mais externo são geralmente observadas na região de número de onda entre 100nm e 1000nm, mas a maior parte dos espectros é medida no intervalo que vai de 200 a 1000nm. A interpretação dos espectros constitui uma ferramenta útil para a descrição e compreensão dos níveis energéticos presentes em um composto[27].

No caso de semicondutores, a absorção de um fóton de luz acarreta promoção ou excitação de um elétron que se encontra na banda de valência (VB), para a banda de condução (CB) como mostra a Figura 15. Isso permite determinar a diferença de energia da banda proibida a partir dos espectros de absorção. Esta excitação, ocasionada pela absorção de fótons, ocorrerá quando a energia dos fótons (hν) for maior que a da banda proibida, $E_g<h\nu$ ou $E_g<hc/\lambda$.

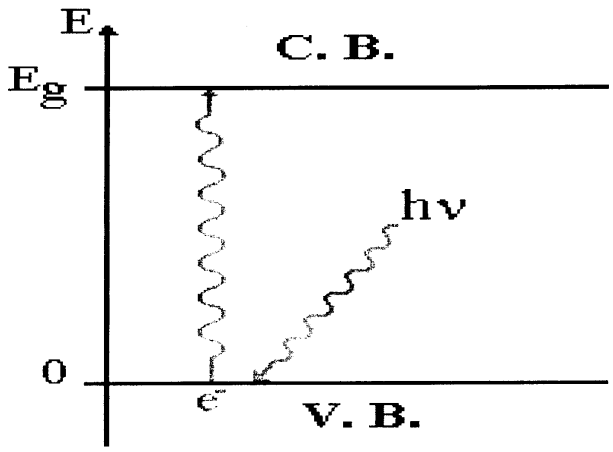


Figura 15 - Representação esquemática da promoção de elétrons da banda de valência para a banda de condução, através da absorção de fótons[27].

A partir dos dados de I/I_o obtidos nas medidas de absorção na região do visível pode-se calcular o coeficiente de absorção (α) empregando-se a equação de Lambert-Beer:

$$\frac{I}{I_o} = e^{-\alpha\, d} \qquad (30)$$

Assumindo que -log I/I_o é igual a absorbância (A) temos que:

$$\alpha = \frac{2.3A}{d} \tag{31}$$

onde d é o caminho ótico.

A natureza da transição envolvida pode ser determinada com base na dependência de α com $h\nu$[28-31]:

$$\left(\alpha \ h\upsilon\right)^{2/n} = C.\left(h\upsilon - E_g\right) \tag{32}$$

onde C é uma constante, E_g é a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução e o expoente n assume os valores 1 e 4, para ocorrência de transição eletrônica direta ou indireta da banda de valência para a banda de condução, respectivamente. A transição eletrônica direta ocorre quando o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução estão alinhados, o que permite uma promoção direta do elétron de uma banda para a outra, já na transição indireta, devido a uma defasagem entre o máximo e o mínimo das bandas, o elétron é promovido a um nível intermediário entre as bandas onde através de vibrações (fonon) ocorre um alinhamento com o mínimo da banda de condução e posterior promoção para a mesma.

A.13 – REFERÊNCIAS

[1] O.A. Ohlweiler, *Química Analítica Quantitativa*, Vol.3, 2ª edição, Livros Técnicos e Ciêntíficos Editora S.A., R.J. (1976), pp 675 e 759.

[2] P.D. Garm, *Thermal Methods of Analysis, Chemical Analysi*" , Vol.9, John Wiley & Sons Inc., N.Y., 1974.

[3] S. Wischnitzer, *Introduction to Electron-Microscopy*, Pergamon Press, New York (1981).

[4] M. Rühle, M. Wilkens, *Transmission Electron Microscopy, in: Physical Metallurgy*, R.W. Cahn; P. Haasen, 3rd ed., North-Holland (1983), chap. 11, pp. 714-762.

[5] K. NAKAMOTO, *Infrared Spectra of Inorganic and Coordenation Compounds*, 2nd Edition, Wiley, N.Y. (1970), pp 249.

[6] S. Hayashi, N. Nakamori, H. Kanamori, J. Phys. Soc. Japan, **46**(1) (1979) 176.

[7] M. A Vergés, A Mifsud, C.J.Serna, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **86**(6) (1990) 959.

[8] L.C. Feldman, J.W. Mayer, *Fundamentals of Surface and Thin Film Analysis*, Elsevier Science Publishing, New York (1986).

[9] M. Borowski, Tese de Doutorado, *Implantation ionique de Cu, Fe et Ti dans la céramique AlN: Etudes de liaisons chimiques et proprieté structurals*, Université de Paris-Sud U.F.R. Scientifique d´Orsay (1995).

[10] B.D. CULLITY, *Elements of X-Ray Diffraction*, 2nd Edition., Addison-Wesley Series in Metalurgy and Materials - USA (1978).

[11] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h, D. Thiaudiere, O. Lyon, F. Petroff, J. Phys. IV France, **8** (1998) Pr5-295 - Pr5-302.

[12] A. Naudon, D. Thiaudiere, J. Appl. Cryst., **30** (1997) 822-827.

[13] D.I. Svergun, A.V. Semeenyuk, L.A. Feigin, Acta Cryst. **A44** (1988) 244.

[14] D.I. Svergun, A.V. Semeenyuk, *Program Package GNOM: Small Angle Scattering Data Processing by means of the regularization technique*, version E4.2, 1993.

[15] D. Babonneau, A. Naudon, T. Cabioc'h, D. Thiaudiere, O. Lyon, F. Petroff, J. Phys. IV France, **8** (1998) Pr5-295 - Pr5-302.

[16] A. Naudon, D. Thiaudiere, J. Appl. Cryst., **30** (1997) 822-827.

[17] F.W. Lyttle, D.E. Sayers, E.A. Stern, Phys. Rev. B, **11** (1975), 4825.

[18] D.E. Sayers, F.W. Lyttle, E.A. Stern, Adv. x-ray Anal., **13** (1970) 248.

[19] P. Le Fevre, tese de doutorado apresentado na Universidade de Paris-sud U.F.R. Scientifique d'Orsay, *Site d'adsorption, croissance e structure de films minces de cobalt sur cuivre déterminés par spectroscopie d'absorption X analysée en diffusion multiple*, julho de 1995.

[20] G. Sarret, tese de doutorado apresentado na Universidade Joseph Fourier - Grenoble I, *Biogéochimie structurale du zinc e du plomb par spectroscopie EXAFS: Interactions avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon, et de lichens*, janeiro de 1998.

[21] B.K. Teo, P.A. Lee, J. Am. Chem. Soc., **101** (1979) 2815.

[22] A.G. McKale, G.S. Knapp, S.K. Chan, Phys. Rev. B **33** (1986) 841.

[23] J.J. Rehr, S.I. Zabinsky, R.C. Albers, Phys. Rev. Lett. **69** (1992) 3397.

[24] L.G. Parratt, Physical Review **95**(2) (1954) 359-369.

[25] E. Chason, T.M. Mayer, Critical Reviews in Solid State and Material Science **22**(1) (1997) 1-67.

[26] J.M. Grimal, P. Chartier, P. Lehuédé, Journal of Non-Crystalline Solids **196** (1996) 128-133.

[27] C. Kittel, *Physique de l´état solide*, 5° Ed., Dunod, Paris (1983).

[28] B. Stjerna, E. Olsson, J. Appl. Phys., **76** (1994) 3797.

[29] M.G. Ambia, M.N. Islam, M.O. Hakim, Journal of Materials Science, **29** (1994) 6575.

[30] A. Sarkar, S. Ghosh, S. Chaudhuri, A.K. Pal, Thin Solid Films, **204** (1991) 255.

[31] F.D. Paraguay, W.L. Estrada, D.R. Acosta, E. Andrade, M.M. Yoshida, Thin Solid Films, **350** (1999) 192.

APÊNDICE II

B.1 - Interação radiação-matéria

B.1.1 - Regra de ouro de Fermi

A Regra de ouro de Fermi é um modelo teórico que descreve a absorção dos raios X pela matéria. Esta regra define a probabilidade de transição por unidade de tempo entre um estado inicial $|i\rangle$ e um estado final $|f\rangle$ sob o efeito de uma perturbação descrita por uma Hamiltoniana H_{int} , de uma interação entre o fóton e o átomo:

$$\mu = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left|\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle\right|^2 \delta\ (E_f - E_i - h\nu\ ) \qquad (1)$$

onde E_f e E_i são as energias do estado final e inicial, e $h\nu$ é a energia do fóton. Introduzindo a densidade dos estados finais $\rho\ (E_f)$, temos:

$$\mu = \frac{2\pi}{\hbar^2} \left|\langle f | H_{\text{int}} | i \rangle\right|^2 \delta\ (E_f - E_i - h\nu\ )\ \rho\ (E_f) \qquad (2)$$

O sinal de EXAFS, χ , pode ser expresso em função do coeficiente de absorção do raios X, μ, e da absorção atômica, μ_o, da seguinte forma:

$$\chi\ (h\nu\ ) = \frac{\mu\ (h\nu\ ) - \mu_o\ (h\nu\ )}{\mu_o\ (h\nu\ )} \qquad (3)$$

Pode-se estabelecer a fórmula clássica de EXAFS, que dá χ em função do vetor de onda k do fotoelétron, na borda K. O estado inicial do fotoelétron $|i\rangle$ é neste caso um estado 1s bem localizado. Na equação 1, o único termo que pode ser responsável pelas oscilações de μ é a função de onda no estado final $|f\rangle$, e não são observáveis nos sólidos. A função de onda $|f\rangle$ pode ser vista como uma perturbação do átomo absorvedor.

No estado final, o fotoelétron pode ser considerado como livre no domínio do EXAFS, e é descrito por uma onda esférica que sai do átomo absorvedor (átomo central). A hipótese de Stern é que uma parte desta onda pode ser espalhada para os outros

átomos vizinhos ao átomo central. Ela retorna, interferindo com a onda que parte (Figura 1). Quando mudamos a energia dos fótons incidentes, mudamos o vetor de onda do fotoelétron (equação 7, cap.II). Esta interferência é volta por volta construtiva ou destrutiva, produzindo as oscilações de μ.

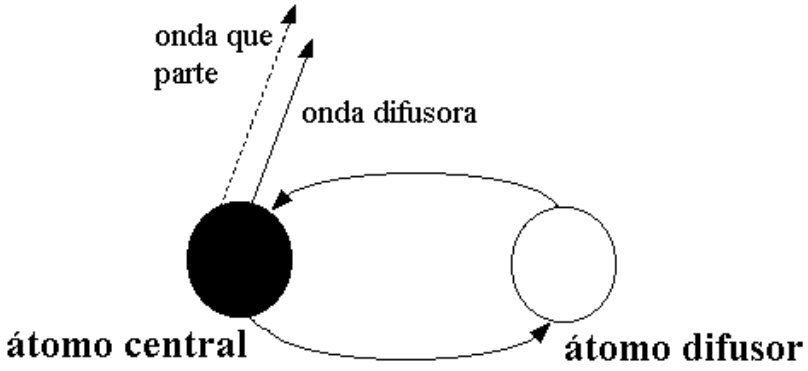


Figura 1 - Esquema do espalhamento de uma onda que parte de um átomo central para um átomo vizinho. A onda espalhada retorna ao átomo central e interfere com a onda original.

B.1.2 - Cálculo de χ(k) para uma borda K, quando a luz é polarizada e retilínea

(a) Primeira hipótese:

Considerando que $|f\rangle$ e $|i\rangle$ são estados monoeletrônicos, ou seja que só o fotoelétron participa do fenômeno de absorção, os outros elétrons do sólido não intervém, e a Hamiltoniana de interação H na aproximação de dipolo elétrico é expressa por:

$$H \equiv \vec{\varepsilon} \ . \ \vec{r} \qquad (4)$$

onde $\vec{\varepsilon}$ é o vetor de polarização da luz. Em um sistema de eixos ortonormal, colocamos $\vec{\varepsilon}$ ao longo do eixo Oz (Figura 2). Na borda K: $|i\rangle$ é um estado 1s (l=0, m=0). Nesta aproximação, considerando as regras de seleção dipolar ($\Delta l = \pm 1, \ \Delta m = 0$), o estado final é de simetria l=1, m=0.

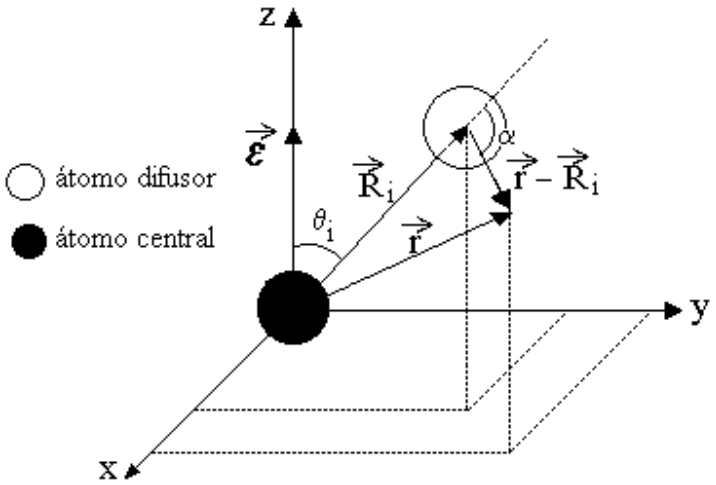


Figura 2 – Visualização das notações utilizadas nos cálculos.

(b) Cálculo da onda que parte

O estado final $|f\rangle$ é a soma de duas contribuições: uma onda que parte do átomo central, e uma parte desta onda é espalhada para os átomos vizinhos, retornando para o átomo para interferir com a onda que parte.

$$|f\rangle = |onda\ que\ parte\rangle + |onda\ espalhada\rangle \qquad (5)$$

Se considerarmos que o potencial no qual o elétron se propaga é um potencial esférico centrado no átomo absorvedor, a onda que parte em um ponto $\vec{r}$ situado fora da esfera, é expressa por:

$$|onda\ que\ parte\rangle = h_1^+(\vec{k}.\vec{r})\ Y_1^0(\vec{r})\ e^{i\delta_1} \qquad (6)$$

onde k é o vetor do fotoeletron, h_1^+ é uma função de Hankel para l=1: é uma onda esférica, centrada sobre o átomo absorvedor, δ_1 traduz a passagem do potencial do átomo central, $Y_1^0(\vec{r})$ é um harmônico esférico, que dá à onda sua simetria l=1, m=0.

É esta onda que vai ser espalhada por um átomo situado em $\vec{R}_i$ (Figure 2). Nesta parte do espaço, podemos utilizar a forma assintótica da função de Hankel.

$$h_1^+(\vec{k}.\vec{R}_i) = \frac{e^{i\vec{k}.\vec{R}_i}}{\vec{k}.\vec{R}_i} \qquad (7)$$

Considerar que o átomo espalhador seja pequeno (aproximação de átomo pequeno), pode-se negligenciar a curvatura da onda para se assemelhar a uma onda plana. A onda que parte em $\vec{R}_i$ pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{e^{i(\vec{k}.\vec{R}_i+\delta_1)}}{\vec{k}.\vec{R}_i}\ Y_1^0(\vec{R}_i)\ e^{i(\vec{k}.\vec{r})} \qquad (8)$$

(c) Espalhamento por um átomo vizinho

Esta onda plana vai ser espalhada por um átomo situado em $\vec{R}_i$ na direção $\vec{r} - \vec{R}_i$ (Figura 2). Na fórmula do espalhamento, em primeiro lugar, a onda espalhada será uma onda esférica centrada sobre $\vec{R}_i$, de amplitude proporcional a amplitude da onda incidente em $\vec{R}_i$ e a probabilidade de espalhamento na direção $\vec{r} - \vec{R}_i$, f(α) (Figura 2).

$$\left| onda\ \ espalhada \right\rangle = \frac{e^{i(\vec{k}.\vec{R}_i+\delta_1)}}{\vec{k}.\vec{R}_i}\ Y_1^0(\vec{R}_i) \qquad f(\alpha) \qquad \frac{e^{ik\left|\vec{r}-\vec{R}_i\right|}}{\left|\vec{r}-\vec{R}_i\right|} \qquad (9)$$

amplitude da onda incidente em $\vec{R}_i$ — probabilidade de espalhamento em uma direção α — onda esférica centrada sobre $\vec{R}_i$

(d) Hipótese da espalhamento simples - retorno ao átomo central

Uma das principais aproximações utilizadas por Stern, consiste em considerar um único espalhamento da onda que parte, antes do seu retorno ao átomo central (hipótese do espalhamento simples). Da notação da equação 9, consideramos $\alpha = \pi$ (Figura 2): a onda é retroespalhada por um átomo $\vec{R}_i$ e retorna em direção ao átomo central para interferir com a onda que parte. Esta onda que parte é simétrica, l=1, m=0, somente a composição da mesma simetria de onda retroespalhada permite interferência, gerando uma

onda esférica que entra $\frac{e^{ik\left|\vec{r}-\vec{R}_i\right|}}{\left|\vec{r}-\vec{R}_i\right|}$ com base nos harmônicos esféricos e conservando somente os termos, l=1, m=0. Ao redor do átomo central teremos:

$$4\, i\, \pi\, j_1(\vec{k}.\vec{R}_i)\, \frac{e^{i\vec{k}.\vec{R}_i}}{\vec{R}_i}\, Y_1^{0^*}(\vec{r})\, Y_1^0(\vec{R}_i) \qquad (10)$$

onde $j_1(\vec{k}.\vec{R}_i)$ é uma função de Bessel esférica. Utilizando a equação (9), obteremos a expressão da onda retroespalhada que chega sobre o átomo central:

$$4\, i\, \pi\, Y_1^0(\vec{R}_i) Y_1^0(\vec{R}_i) \quad f(\pi) \quad \frac{e^{i(2\vec{k}.\vec{R}_i+\delta_1)}}{k.R_i^2}\, j_1(\vec{k}.\vec{r}) Y_1^{0^*}(\vec{r}) \qquad (11)$$

Se considerarmos que $Y_1^{0^*}(\vec{r}) = Y_1^0(\vec{r})$,

$$A\, j_1(\vec{k}.\vec{r}) Y_1^0(\vec{r}) \qquad (12)$$

Esta onda que entra vai sofrer um novo espalhamento por um átomo central, antes de somar a onda que sai. A partir da fórmula de espalhamento, por uma onda do tipo da equação (12), obtém-se, fora do potencial do átomo central:

$$A\, h_1^+(\vec{k}.\vec{r})\, Y_1^0(\vec{r})\, e^{i\delta_1} \qquad (13)$$

onde δ_1 é uma defasagem induzida por um novo cruzamento do potencial do átomo central.

(e) Cálculo de $|f\rangle$, de μ e de χ

O estado final total $|f\rangle$ da equação:

$$|f\rangle = |onda\ que\ parte\rangle + |onda\ espalhada\ \rangle \qquad (14)$$

Pode-se escrever que, ao redor do átomo central, fora do potencial esférico:

$$|f\rangle = h_1^+(\vec{k}.\vec{r})Y_1^0(\vec{r})(1+4\ i\ \pi\ Y_1^0(\vec{R}_1)Y_1^0(\vec{R}_i)\ f(\pi)\frac{e^{i(2\vec{k}.\vec{R}+2\delta_1)}}{k.R_i^2}) \quad (15)$$

Substituindo $Y_1^0(\vec{R}_i) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\ (\vec{\varepsilon}.\vec{R}_i) = \sqrt{\frac{3}{4\pi}}\cos\ \theta_i$

Obtém-se:

$$|f\rangle = h_1^+(\vec{k}.\vec{r})Y_1^0(\vec{r})(1+3\,i\ \cos^2\theta_i\ f(\pi)\frac{e^{i(2\vec{k}.\vec{R}+2\delta_1)}}{k.R_i^2}) \quad (16)$$

É somente nesta região próxima do átomo absorvedor que precisamos conhecer o $|f\rangle$, pois no cálculo de μ, entra a estimativa da integral $\langle i|H|f\rangle$; $|i\rangle$ será um estado bem localizado ao redor do átomo central, e será nulo para todos os outros lugares. Uma vez calculado o $|f\rangle$ nesta região, com a ajuda da equação 6, teremos:

$$\mu(k) = \mu_0(k)(1-l\ m\ (3\,i\ \cos^2\theta_i\ f(\pi)\frac{e^{i(2\vec{k}.\vec{R}_i+2\delta_1)}}{k.R_i^2})) \quad (17)$$

onde μ_0 é a absorção de um átomo isolado.

Para um único átomo espalhador, obtém-se então a equação seguinte para χ(k):

$$\chi\ (k) = \frac{\mu(k)-\mu_0(k)}{\mu_0(k)} = \frac{-3\cos^2\theta_i|f(\pi)|}{k.R_i^2} sin(2kR_i + 2\delta_1 + \arg(f(\pi))) \quad (18)$$

Esta é a equação para o espalhamento simples: para obter χ(k) considerando todos os átomos espalhadores, é suficiente somar todas as contribuições. Portanto teremos:

$$\chi\ (k) = \sum_{i\ \ vizinho} \frac{-3\cos^2\theta_i|f(\pi)|}{k.R_i^2} sin(2kR_i + 2\delta_1 + \arg(f(\pi))) \quad (19)$$

(f) Termos de amortecimento

As oscilações EXAFS sofrem um amortecimento, descrito por 2 termos:

- O primeiro termo leva em conta o tempo de vida do fotoelétron, ou seja, é a perda por espalhamento inelástico, e é descrito por $e^{-2R_i/\lambda(k)}$, onde λ é o livre caminho médio do fotoelétron.

- O segundo termo considera a desordem estatística ou a agitação térmica no material. Para pequenos deslocamentos dos átomos em relação a sua posição de equilíbrio, este amortecimento é descrito por um fator de Debye-Waller $e^{-2k^2\sigma_i^2}.\sigma_i^2$. O fator de Debye-Waller, σ, mede a distribuição de distâncias em torno do átomo considerado. Assim, se um retroespalhador está a uma distância R do absorvedor, a probabilidade de encontrá-lo em torno desta posição é dada pelo valor de σ. Quanto maior for este fator, mais larga será a distribuição de λ (k), o caminho livre médio do elétron.

(g) Formulação final de χ(k)

Geralmente chamamos de $|f(\pi)|$ a amplitude de retroespalhamento, que depende da natureza do átomo espalhador e do vetor de onda do fotoeléron, que chamaremos de $A_i(k)$. Reagrupando-se os termos de defasagem total $2\delta_1$ + arg (f (π)) que também depende do vetor de onda do fotoelétron, e da dupla átomo central-átomo espalhador, pode-se chamá-lo de φ_i (k).

Num cristal, os átomos vizinhos do átomo absorvedor estão divididos em camadas (1, 2,..., i) localizadas a distâncias R_1, R_2,..., R_i, e somando-se as camadas i χ(k) fica:

$$\chi(k) = -\sum_i \frac{N_i^*}{k.R_i^2} A_i(k)\, e^{-2R_i/\lambda(k)}\, e^{-2k^2\sigma_i^2}\, \sin(2kR_i + \varphi_i(k)) \qquad (20)$$

com

$$N_i^* = 3\sum_{j=1}^{N_i} \cos^2 \alpha_j^i \qquad (21)$$

onde N_i é o número de vizinhos da camada i, e α_j^i o ângulo entre a direção da polarização da luz e a ligação entre o átomo central e o átomo j da camada i. Para um cristal isotrópico

(que tem os 3 eixos equivalentes) ou um policristal, a direção da polarização da luz não intervém, e $N_i^* = N_i$ porque

$$\left\langle \cos^2 \alpha \right\rangle = \frac{1}{3} \qquad (22)$$

Esta dependência na polarização do sinal de EXAFS é muito útil para o estudo de cristais anisotrópicos, ou de filmes finos, anisotrópicos por natureza. A equação 21, mudando o ângulo de incidência da luz e a direção da polarização, pode selecionar as direções de ligações que participam do sinal.

B.2 – REFERÊNCIAS

[1] F.W. Lyttle, D.E. Sayers, E.A. Stern, Phys. Rev. B, **11** (1975), 4825.

[2] D.E. Sayers, F.W. Lyttle, E.A. Stern, Adv. x-ray Anal., **13** (1970) 248.

[3] P. Le Fevre , tese de doutorado apresentado na Universidade de Paris-sud U.F.R. Scientifique d'Orsay, *Site d'adsorption, croissance e structure de films minces de cobalt sur cuivre déterminés par spectroscopie d'absorption X analysée en diffusion multiple*, julho de 1995.

[4] G. Sarret, tese de doutorado apresentado na Universidade Joseph Fourier - Grenoble I, *Biogéochimie structurale du zinc e du plomb par spectroscopie EXAFS: Interactions avec des acides humiques, des parois cellulaires de champignon, et de lichens,* janeiro de 1998.

[5] *Spectroscopie d'absorption X, Initiation: l'EXAFS,* Apostila do curso de EXAFS realizado na Universidade de Montpellier II, Laboratório de materiais e processo membranários (1999).

APÊNDICE III

C.1 – FICHAS DE JCPDS

36-1451 Wavelength= 1.5405981

ZnO

Zinc Oxide

Zincite, syn

Rad.: CuKa1λ: 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.

Cut off: 17.7 Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: McMurdie, H et al., Powder Diffraction, 1, 76 (1986)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_3mc$ (186)

a: 3.24982(9) b: c: 5.20661(15A: C: 1.6021

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.675 Dm: SS/FOM: F_{27} = 131(.0071, 29)

εα: ηωβ: 2.013 εγ: 2.029 Sign:+ 2V:

Ref: Dana's System of Mineralogy, 7th Ed., I, 504

Color: Colorless

Peak height intensity. The approximate temperature of data collection was 26 C. References to other early patterns may be found in reference (5). The sample was obtained from the New Jersey Zinc Co., Bethlehem, PA, USA. CAS #: 1314-13-2. The structure was determined by Bragg (1) and refined by Abrahams, Bernstein (2).$\sigma(I_{obs})$= ±0.01. A high pressure cubic NaCl-type of ZnO is reported by Bates et al. (3) and a cubic, sphalerite type is reported by Radczewski, Schicht (4). S Zn type. Wurtzite group, wurtzite-2\ITH\RG subgroup. Also called: chinese white.PSC: hP4. To replace 5-664 (5). Mwt: 81.38. Volume[CD]: 47.62.

2_θ	Int	h	k	l
31.770	57	1	0	0
34.422	44	0	0	2
36.253	100	1	0	1
47.539	23	1	0	2
56.603	32	1	1	0
62.864	29	1	0	3
66.380	4	2	0	0
67.963	23	1	1	2
69.100	11	2	0	1
72.562	2	0	0	4
76.955	4	2	0	2
81.370	1	1	0	4
89.607	7	2	0	3
92.784	3	2	1	0
95.304	6	2	1	1
98.613	4	1	1	4
102.946	2	2	1	2
104.134	5	1	0	5
107.430	1	2	0	4
110.392	3	3	0	0
116.279	8	2	1	3
121.572	4	3	0	2
125.188	1	0	0	6
133.932	3	2	0	5
136.520	1	1	0	6
138.513	2	2	1	4
142.918	3	2	2	0

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

79-0208 Wavelength= 1.54060 C

ZnO

Zinc Oxide

Rad.: CuKa1λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 5.06
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Albertsson, J., Abrahams, S.C., Kvick, A., Acta Crystallogr., Sec. B: Structural Science, 45, 34 (1989)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_3mc$ (186)

a: 3.2648(5) b: c: 5.21939(8) A: C: 1.5987

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.610 Dm: ICSD # : 065122

Peak height intensity. R-factor: 0.000. S Zn type. PSC: hP4.
Mwt: 81.38. Volume[CD]: 48.18.

2θ	Int	h	k	l
31.619	575	1	0	0
34.335	415	0	0	2
36.10	999*	1	0	1
47.367	204	1	0	2
56.313	279	1	1	0
62.646	229	1	0	3
66.033	35	2	0	0
67.641	190	1	1	2
68.738	93	2	0	1
72.362	14	0	0	4
76.588	28	2	0	2
81.109	13	1	0	4
89.189	50	2	0	3

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

75-1533 Wavelength= 1.54060 C

ZnO

Zinc Oxide

Zincite

Rad.: CuKa1λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 5.37
Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)
Ref: Weber, L., Z. Kristallogr., Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem., 58, 398 (1923)

Sys.: Hexagonal S.G.: $P6_3mc$ (186)

a: 3.351 b: c: 5.226 A: C: 1.5595

α: β: γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 5.318 Dm: 5.700 ICSD # : 031060

Peak height intensity. R-factor: 0.037. S Zn type. PSC: hP4.
Mwt: 81.38. Volume[CD]: 50.82.

2θ	Int	h	k	l
30.785	567	1	0	0
34.291	367	0	0	2
35.350	999*	1	0	1
46.742	193	1	0	2
54.741	300	1	1	0
62.094	244	1	0	3
64.128	39	2	0	0
66.205	195	1	1	2
66.864	103	2	0	1
72.256	14	0	0	4
74.778	29	2	0	2
80.569	14	1	0	4
87.404	59	2	0	3
89.219	40	2	1	0

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

33-1464

Wavelength= 1.540598

$C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$

Zinc Acetate Hydrate

Rad.: CuKa1λ: 1.540598 Filter: Mono d-sp: Diff.

Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:

Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 18, 78 (1981)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/c (15)

a: 14.431(5) b: 5.340(3) c: 10.981(4) A: 2.7024 C: 2.0564

α: β: 99.88(3) γ: Z: 4 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 1.749 Dm: SS/FOM: F_{30} = 29(.0142, 74)

Color: Colorless

Pattern at 25 C. The sample was obtained from J.T. Baker Chemical Company, Phillipsburg, New Jersey, USA. CAS #: 5970-45-6. Tungsten used as an internal stand. PSC: mC84. To replace 14-902. Mwt: 219.50. Volume[CD]: 833.66.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
12.457	100	2	0	0	45.378		$\bar{5}$	1	4
16.369	2	0	0	2	46.259	2	$\bar{3}$	1	5
17.710	3	1	1	0	47.202	2	$\bar{7}$	1	1
18.809	8	$\bar{2}$	0	2	50.070	1	7	1	1
19.091	9	$\bar{1}$	1	1	50.560	2	$\bar{7}$	1	3
20.000	23	1	1	1	50.560		0	0	6
22.280	21	$\bar{2}$	0	2	51.201	1	2	2	4
23.460	10	$\bar{1}$	1	2	51.911	1	4	2	3
25.100	23	3	1	0	53.429	2	6	2	1
27.464	20	$\bar{3}$	1	1					
28.236	7	$\bar{3}$	1	2					
31.407	3	1	1	3					
31.878	1	$\bar{3}$	1	2					
33.305	4	$\bar{2}$	0	4					
35.759	2	$\bar{5}$	1	0					
37.105	4	$\bar{5}$	1	2					
37.393	3	2	2	1					
38.000	4	$\bar{5}$	1	1					
39.205	2	$\bar{3}$	1	4					
40.548	1	$\bar{5}$	1	3					
41.887	4	$\bar{5}$	1	2					
42.257	3	$\bar{4}$	2	1					
44.052	4	4	2	1					
44.600	11	1	1	5					
45.378	4	2	2	3					

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

72-1100 Wavelength= 1.54060 C

Zn5(OH)6(CO3)2

Zinc Hydroxide Carbonate

Hydrozincite

Rad.: CuKa1λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 2.49

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Ghose, S., Acta Crystallogr., 17, 1051 (1964)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)

a: 13.62 b: 6.3 c: 5.42 A: 2.1619 C: 0.8603

α: β: 95.830 γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.941 Dm: ICSD # : 016583

Peak height intensity. Specimen from Goodsprings, NV, USA. R-factor: 0.160. PSC: mC50. Mwt: 548.96. Volume[CD]: 462.66.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
13.057	999*	2	0	0	38.355	74	$\bar{5}$	1	1
15.499	5	1	1	0	39.015	71	$\bar{4}$	2	0
16.427	29	0	0	1	39.785	37	$\bar{3}$	1	2
19.961	34	$\bar{2}$	0	1	39.888	27	6	0	0
22.070	58	2	0	1	40.562	73	4	0	2
22.162	96	$\bar{1}$	1	1	41.307	36	5	1	1
23.144	21	1	1	1	41.465	21	$\bar{4}$	2	1
24.227	155	3	1	0	41.731	9	$\bar{6}$	0	1
26.288	17	4	0	0	43.210	50	3	1	2
28.236	289	$\bar{3}$	1	1	43.701	63	4	2	1
28.309	267	0	2	0	44.182	20	0	2	2
29.662	80	4	0	1	45.017	10	4	0	2
30.548	218	3	1	1	45.017		$\bar{6}$	0	1
31.291	140	2	2	0	46.613	21	$\bar{1}$	3	1
32.589	123	4	0	1	47.307	94	$\bar{5}$	1	2
32.904	349	0	2	1	47.307		2	2	2
33.204	170	0	0	2	47.722	41	3	3	0
34.506	131	$\bar{2}$	0	2	49.204	15	7	1	0
34.883	30	$\bar{2}$	2	1	49.632	7	6	2	0
36.050	161	5	1	0	49.938	25	$\bar{6}$	0	2
36.184	319	2	2	1	50.073	35	$\bar{3}$	3	1
36.184		$\bar{1}$	1	2	50.201	37	$\bar{4}$	2	2
37.092	4	2	0	2	50.755	2	0	0	3
37.461	3	1	1	2	51.194	44	$\bar{6}$	2	1

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
51.194		$\bar{2}$	0	3	67.011		$\bar{4}$	4	1	79.919	13	2	2	4
51.537	27	3	3	1	68.097	12	5	3	2	80.314	4	$\bar{9}$	1	3
52.249	15	5	1	2	68.270	37	8	0	2	80.490	9	$\bar{6}$	4	2
52.687	6	$\bar{1}$	1	3	68.270		4	2	3	80.595	12	$\bar{3}$	5	1
54.050	125	6	2	1	68.471	22	$\bar{1}$	3	3	80.782	5	10	2	1
54.050	125	8	0	0	68.644	18	4	4	1	81.128	1	0	4	3
54.952	15	$\bar{3}$	1	3	69.002	27	0	4	2	81.232	1	5	3	3
55.118	13	8	0	1	69.188	18	7	1	3	81.479	1	$\bar{2}$	4	3
55.298	63	5	3	0	69.292	11	10	0	0	81.743	10	3	5	1
55.298		4	0	3	69.498	7	7	3	1	81.967	5	8	0	3
55.406	36	$\bar{1}$	3	2	69.702	27	1	3	3	82.141	2	9	3	1
55.638	44	6	0	2	69.702	27	0	0	4	82.141		$\bar{10}$	2	2
56.319	5	1	3	2	69.777	28	$\bar{10}$	0	1	82.858	3	10	0	2
56.976	10	5	3	1	69.777		2	4	2	83.333	1	$\bar{7}$	3	3
58.045	18	3	3	2	69.962	15	9	1	2	83.637	7	11	1	1
58.397	27	$\bar{6}$	2	2	70.424	3	3	3	3	83.806	16	2	4	3
58.560	101	0	4	0	71.111	4	$\bar{1}$	1	4	83.806		8	4	0
58.729	51	8	0	1	72.702	6	1	1	4	84.062	8	$\bar{9}$	3	2
59.012	35	3	1	3	72.702	6	4	0	4	84.417	1	$\bar{11}$	1	2
59.134	113	0	2	3	72.863	7	2	0	4	84.812	11	$\bar{4}$	4	3
59.134		5	3	1	73.208	3	6	4	0	84.812	11	$\bar{1}$	5	2
59.537	95	$\bar{2}$	2	3	73.662	12	$\bar{4}$	4	2	85.065	20	6	4	2
60.281	22	2	4	0	73.999	7	3	3	3	85.065		$\bar{10}$	0	3
60.682	42	3	3	2	74.462	2	$\bar{6}$	4	1	85.768	4	$\bar{6}$	2	4
60.682	42	4	0	3	75.148	2	$\bar{10}$	0	2	85.924	4	4	2	4
61.264	3	0	4	1	75.438	6	$\bar{5}$	3	3	86.033	7	12	0	0
61.587	38	8	0	2	75.438		8	2	2	86.182	10	$\bar{5}$	5	1
62.136	12	2	2	3	76.467	2	10	2	0	86.667	5	3	3	4
62.136		8	2	0	76.927	17	0	2	4	86.667		1	3	4
62.514	3	$\bar{2}$	4	1	76.927		$\bar{10}$	2	1	87.085	1	3	5	2
62.656	7	6	0	3	77.236	23	5	1	4	87.776	11	8	0	4
63.109	102	8	2	1	77.236		6	2	3	87.994	12	6	0	4
63.307	56	$\bar{4}$	2	3	77.484	12	7	1	3	87.994		5	5	1
63.647	11	6	2	2	78.035	1	9	3	0	88.846	7	8	2	3
63.647		7	1	2	78.188	2	7	3	2	89.357	6	3	5	2
63.958	23	5	3	2	78.350	2	1	5	1	89.357		4	4	3
64.189	12	9	1	1	78.794	2	3	5	0	89.729	4	10	2	2
65.280	2	4	4	0	78.794		$\bar{6}$	0	4					
65.533	1	7	3	0	79.007	6	4	0	4					
66.454	32	8	2	1	79.166	5	11	1	0					
66.644	19	7	3	1	79.430	10	$\bar{11}$	1	1					
67.011	12	5	1	3	79.715	15	$\bar{8}$	2	3					

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02

72-0627 Wavelength= 1.54060 C

Zn5(OH)8(NO3)2(H2O)2

Zinc Hydroxide Nitrate Hydrate

Rad.: CuKa1λ: 1.54060 Filter: d-sp: Calculated

Cut off: 17.7 Int.: Calculated I/Icor.: 5.00

Ref: Calculated from ICSD using POWD-12++, (1997)

Ref: Staehlin, W., Oswald, H.R., Acta Crystallogr., Sec. B, 26, 860 (1970)

Sys.: Monoclinic S.G.: C2/m (12)

a: 19.48(5) b: 6.238(1) c: 5.517(1) A: 3.1228 C: 0.8844

α: β: 93.280 γ: Z: 2 mp:

Ref: Ibid.

Dx: 3.091 Dm: ICSD # : 016023

Peak height intensity. R-factor: 0.064. PSC: mC70. Mwt: 623.00. Volume[CD]: 669.31.

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
9.087	999*	2	0	0	33.274	34	$\bar{2}$	0	2
14.902	14	1	1	0	34.016	45	$\bar{2}$	2	1
16.079	1	0	0	1	34.126	33	4	2	0
18.035	15	$\bar{2}$	0	1	34.319	9	2	0	2
18.232	122	4	0	0	34.532	121	2	2	1
18.951	3	2	0	1	35.337	27	$\bar{7}$	1	0
19.735	22	3	1	0	35.666	10	$\bar{1}$	1	2
21.795	16	$\bar{1}$	1	1	36.161	6	1	1	2
22.183	17	1	1	1	36.537	32	4	0	2
23.687	57	$\bar{4}$	0	1	36.947	3	$\bar{8}$	0	0
25.094	91	3	1	1	37.589	13	$\bar{3}$	1	2
25.094		4	0	1	38.231	24	$\bar{7}$	1	1
26.059	42	3	1	1	38.407	30	4	2	1
26.993	115	5	1	0	38.407		4	0	2
27.496	2	6	0	0	38.996	22	3	1	2
28.597	49	0	2	0	39.627	5	$\bar{8}$	0	1
30.065	26	2	2	0	39.846	19	7	1	1
30.875	23	5	1	1	40.088	14	6	2	0
31.181	27	$\bar{6}$	0	1	41.415	3	8	0	1
32.263	35	5	1	1	41.646	7	$\bar{5}$	1	2
32.485	55	0	0	2	41.773	11	$\bar{6}$	0	2
32.826	19	6	0	1	42.815	1	$\bar{6}$	2	1
32.976	70	0	2	1	43.787	12	5	1	2

2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
43.787	12	0	2	2	57.212		$\bar{8}$	2	2	68.674	2	$\bar{14}$	0	1	77.161	1	$\bar{4}$	2	4
44.083	22	6	2	1	57.465	19	$\bar{10}$	2	1	68.820	5	12	0	2	77.449	1	$\bar{11}$	3	2
44.434	1	$\bar{2}$	2	2	57.583	11	9	1	2	69.171	7	0	4	2	77.650	1	8	0	4
45.258	1	2	2	2	57.777	4	3	3	2	69.171	7	$\bar{8}$	2	3	77.917	1	3	5	0
45.790	2	3	3	0	58.267	34	0	2	3	69.425	6	6	4	1	78.147	1	14	2	1
46.667	15	10	0	0	58.413	23	$\bar{12}$	0	1	69.425		2	0	4	78.147		15	1	1
46.801	9	1	3	1	58.413		7	3	1	69.629	5	$\bar{2}$	4	2	78.563	3	10	4	0
47.040	5	1	3	1	58.60	25	$\bar{2}$	2	3	69.765	2	11	3	0	78.868	3	7	3	3
47.040		4	2	2	59.20	30	6	0	3	69.765	2	$\bar{4}$	0	4	78.868	3	14	0	2
47.387	28	8	2	0	59.20	30	0	4	0	70.248	2	$\bar{2}$	4	2	79.534	1	4	2	4
47.387		$\bar{7}$	1	2	59.616	15	2	2	3	70.248		$\bar{9}$	3	2	79.750	1	$\bar{16}$	0	1
48.470	11	$\bar{8}$	0	2	59.707	15	10	0	2	70.499	1	1	1	4	79.970	3	10	2	3
48.608	14	$\bar{3}$	3	1	59.782	12	$\bar{5}$	3	2	70.499		3	3	3	79.970	3	$\bar{3}$	5	1
48.608		4	2	2	60.034	10	8	2	2	70.695	1	$\bar{3}$	1	4	80.235	3	$\bar{6}$	2	4
49.128	5	3	3	1	60.034		2	4	0	70.842	1	14	0	1	80.421	1	3	5	1
49.592	14	8	2	1	60.406	1	12	0	1	71.294	1	$\bar{11}$	3	1	80.705	1	11	3	2
49.592		0	0	3	60.638	7	$\bar{4}$	2	3	71.608	4	$\bar{13}$	1	2	80.844	2	0	4	3
49.678	17	5	3	0	60.638		$\bar{7}$	1	3	71.608		$\bar{4}$	4	2	80.844		5	5	0
50.093	11	7	1	2	61.449	4	5	3	2	71.697	4	$\bar{5}$	3	3	81.119	1	$\bar{7}$	1	4
50.621	1	10	0	1	61.449		8	0	3	71.866	2	8	4	0	81.119	1	$\bar{9}$	3	3
51.101	12	8	2	1	62.494	3	4	4	0	72.324	2	4	0	4	81.344	1	12	0	3
51.101		2	0	3	62.494		$\bar{11}$	1	2	72.532	2	3	1	4	81.576	1	10	4	1
51.406	14	$\bar{6}$	2	2	63.661	1	$\bar{9}$	3	1	72.532		$\bar{12}$	2	2	81.657	1	$\bar{15}$	1	2
51.505	13	8	0	2	64.082	2	7	1	3	72.773	1	10	0	3					
51.821	1	$\bar{1}$	1	3	64.338	5	$\bar{10}$	2	2	72.974	1	11	3	1					
52.098	5	$\bar{5}$	3	1	64.338		$\bar{7}$	3	2	72.974		9	3	2					
52.196	5	$\bar{4}$	0	3	64.672	3	$\bar{4}$	4	1	73.109	1	$\bar{6}$	0	4					
52.374	2	1	1	3	65.030	3	$\bar{12}$	0	2	73.109		$\bar{5}$	1	4					
53.013	7	5	3	1	65.313	3	4	4	1	73.604	1	$\bar{8}$	4	1					
53.603	11	6	2	2	65.313	3	8	0	3	73.761	1	$\bar{11}$	1	3					
54.371	3	4	0	3	66.078	2	11	1	2	73.977	2	$\bar{5}$	3	3					
54.371		$\bar{9}$	1	2	66.278	18	$\bar{12}$	2	1	74.689	1	$\bar{14}$	0	2					
54.704	1	3	1	3	66.478	9	6	4	0	74.689	1	15	1	0					
55.125	5	$\bar{7}$	3	0	66.574	4	7	3	2	75.058	1	$\bar{6}$	4	2					
55.358	2	$\bar{1}$	3	2	66.574		9	1	3	75.509	3	$\bar{10}$	2	3					
55.620	4	$\bar{11}$	1	1	67.034	1	6	2	3	75.509	3	13	1	2					
55.620		10	2	0	67.354	2	14	0	0	75.738	3	$\bar{7}$	3	3					
56.081	12	$\bar{5}$	1	3	67.516	1	10	2	2	76.015	3	$\bar{12}$	0	3					
56.081		$\bar{6}$	0	3	68.030	6	$\bar{1}$	3	3	76.015		14	2	1					
56.280	12	$\bar{10}$	0	2	68.030		0	0	4	76.124	3	5	1	4					
56.757	6	3	3	2	68.169	7	12	2	1	76.124		12	2	2					
56.757		12	0	0	68.169	7	$\bar{2}$	0	4	76.659	1	6	0	4					
57.212	7	$\bar{7}$	3	1	68.433	4	6	4	1	76.975	2	7	1	4					

© 1999 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.02