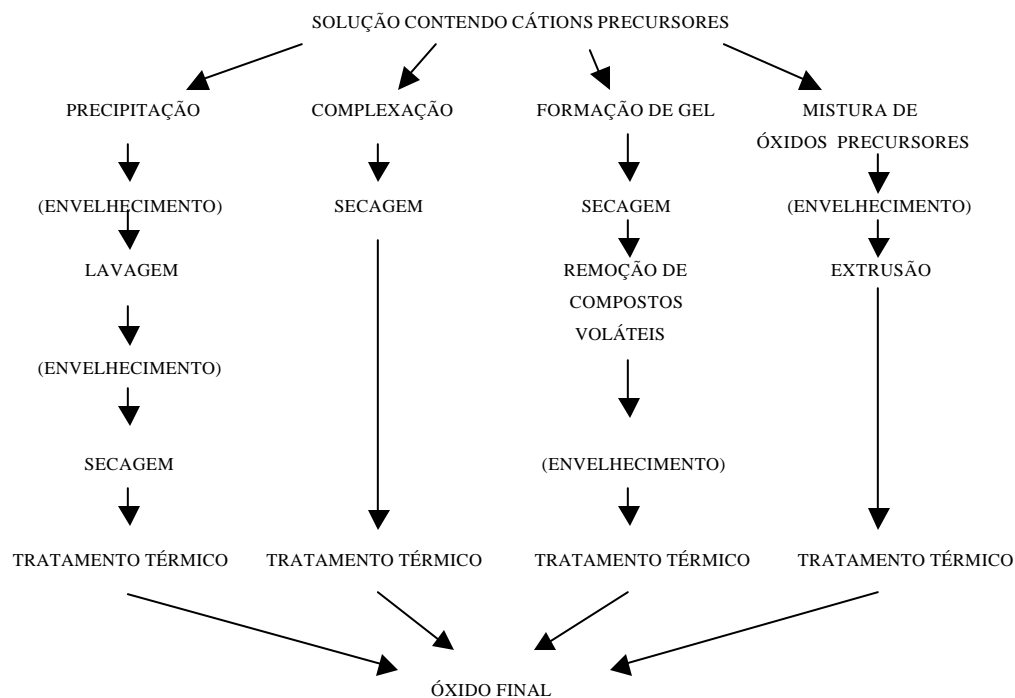


## I. INTRODUÇÃO

### I.1. Aspectos Gerais

Esta tese trata da preparação e caracterização de filmes de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al) e filmes de óxido de zinco dopado com európio (ZnO:Eu) via processo sol-gel.

De um modo geral, óxidos amorfos e policristalinos são freqüentemente preparados a partir de uma solução contendo compostos precursores apropriados. Existem muitos métodos [1] para se transformar íons metálicos presentes nas soluções precursoras em óxidos. A Figura 1 ilustra os métodos mais comumente empregados. Independentemente do método usado (precipitação, complexação, gelificação ou misturas com outros óxidos), o sólido contendo o íon metálico do óxido é geralmente separado da solução. Este precipitado é então lavado, seco e finalmente calcinado. Normalmente o óxido é um pó que pode dar origem a pastilhas ou tabletes e possui aplicabilidade em catálise [2].



**Figura 1.** Métodos para a preparação de óxidos. [3]

Contudo, as diferentes técnicas de formação de óxidos podem resultar em amostras com propriedades superficiais muito diferentes [4], pois a estrutura cristalina, morfologia e composição do óxido obtido podem variar dependendo do processo de preparação. De um modo geral, temperaturas mais elevadas originam pós com maior cristalinidade.

Óxidos podem também ser preparados por oxidação térmica do respectivo metal. Geralmente, as amostras de metais possuem áreas superficiais baixas e estão na forma de lâminas, pastilhas e pós. A cinética de oxidação é lenta devido ao processo de difusão de íons metálicos e oxigênio pelo retículo cristalino e, conseqüentemente, temperaturas elevadas são necessárias para se obter taxas de conversão razoáveis. Amostras cristalinas de óxido de zinco de baixa área superficial são obtidas quando zinco metálico é submetido a altas temperaturas em atmosfera oxidante [5].

Por razões práticas, óxidos são comumente preparados pela decomposição de compostos precursores que contém o íon metálico desejado na presença de ar ou oxigênio. Os precursores mais usados são aqueles que sofrem decomposição a baixas temperaturas, como carbonatos, bicarbonatos, hidróxidos, nitratos e oxalatos, com o intuito de se minimizar a sinterização do óxido resultante que provocaria uma diminuição da área superficial. A área superficial de óxido de zinco preparado pela decomposição de carbonato de zinco precipitado a partir de solução de nitrato depende do procedimento de calcinação [1]. Uma área superficial superior a  $30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  é obtida se a água aprisionada no precipitado for removida eficientemente durante o aquecimento do mesmo. Do contrário, a área superficial obtida é igual ou inferior a  $10 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ .

A metodologia envolvendo a preparação de aerogéis [6] também é usada com sucesso na obtenção de óxidos de metais de transição de elevada área superficial. Neste processo, um precursor do tipo hidróxido é inicialmente precipitado a partir de uma solução alcóolica pela hidrólise de um alcóxido [7], ou um reagente que forme intermediário do tipo alcóxido, com quantidade controlada de água. O solvente é

---

então removido a uma temperatura acima de sua temperatura crítica. O motivo de se usar solventes alcóolicos ao invés de água deve-se ao fato de que os mesmos possuem menor tensão superficial e, desta forma, a estrutura do gel apresenta poros maiores e é impedida de colapsar durante a etapa de secagem. No caso do precursor hidróxido ser preparado por hidrólise em meio aquoso, a água deve ser trocada por um solvente alcóolico, pois pode ocorrer a dissolução do óxido em água quando a temperaturas elevadas. Aerogéis de  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$  e  $\text{NbO}_2$  com áreas superficiais de 200, 100 e 200  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ , respectivamente, foram preparados via processo sol-gel a partir de soluções alcóolicas de alcóxidos metálicos [8]. Aerogéis de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foram obtidos através da hidrólise de isopropilato de alumínio dissolvido em isopropanol ou metanol e a influência da concentração do precursor alcóxido nas propriedades físico-químicas dos aerogéis foi investigada [9].

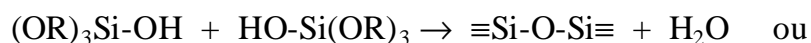
## **I.2. Processo Sol-Gel**

O processo sol-gel [10] para a preparação de pós, monolitos e filmes finos é baseado em reações de hidrólise e polimerização de precursores alcóxidos, que são sem dúvida os reagentes mais comumente empregados por possuírem uma série de vantagens relatadas inicialmente por Mackenzie [11]. A primeira delas deve-se à natureza sintética destes compostos, capaz de gerar soluções de alta pureza. Além disso, o processo sol-gel envolve o uso de reagentes líquidos de baixa viscosidade e, portanto, uma boa homogeneização da solução pode ser alcançada em um curto espaço de tempo. Desta forma, a mistura bem-sucedida dos reagentes na solução implica em uma considerável homogeneidade em nível molecular quando sóis e géis são formados. Se uma homogeneidade satisfatória das soluções já é alcançada no estágio inicial de mistura, então baixas temperaturas para a produção de sóis e géis são requeridas. Os benefícios decorrentes são a economia de energia, menores perdas de solvente por evaporação, diminuição de reações com o recipiente da reação e redução da poluição do ar.

---

Os alcóxidos metálicos são membros da família dos compostos metalorgânicos, os quais possuem ligantes orgânicos ligados a átomos de metais. A facilidade de reação entre os alcóxidos metálicos e a água é a propriedade química mais notável destes compostos e de interesse direto no processo sol-gel. O exemplo mais comum de alcóxido metálico usado no processo sol-gel é o tetraetoxissilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ . De fato, a maior parte dos trabalhos publicados está voltada para o uso dos alcóxidos de silício [12-17], titânio [18,19] e vanádio [20] e há uma deficiência de dados sobre outros alcóxidos.

O processo de gelificação é dividido em dois estágios: hidrólise e condensação. As equações de reação abaixo ilustram estas duas etapas:



A hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação de precursores aos produtos finais, ou seja, os óxidos, e sua importância justifica o grande interesse de pesquisadores na compreensão dos mecanismos reacionais envolvidos e também na estrutura e morfologia do produto. Além disso, uma variedade de fatores físicos e químicos como, por exemplo, temperatura, pressão, pH, concentração dos reagentes e catalisadores, influencia os processos de polimerização e conseqüentemente as propriedades dos óxidos [21].

Atualmente, tem-se disponível livros textos [10,22-24], artigos de revisão [25-28] e de divulgação [29-32] deste processo devido a sua importância tecnológica e ao número de grupos de pesquisa que o utiliza. Entretanto, o processo sol-gel para a fabricação de óxidos inorgânicos tem sido conduzido atualmente não apenas pela metodologia alcóxido como também pela metodologia que usa dispersões coloidais formadas a partir de sais inorgânicos ou orgânicos, ou método não-alcóxido [33,34]. A explicação para este fato encontra fundamento nas desvantagens que o método

alcóxido possui como, por exemplo, a solubilidade limitada destes em álcoois e ao alto custo de seus reagentes, inviabilizando assim a aplicação do processo sol-gel em larga escala. Além disso, a grande redução de volume associada aos processos de gelificação e secagem de géis, as dificuldades na remoção de resíduos orgânicos indesejáveis, os períodos elevados de reações, os riscos à saúde devidos a toxicidade das soluções e sensibilidade das mesmas ao calor, umidade e luz [35] podem ser citadas como desvantagens adicionais.

Daremos aqui um enfoque maior ao processo sol-gel que faz uso de reagentes não-alcóxidos. Os reagentes não-alcóxidos mais usados são sais inorgânicos como nitratos e cloretos, ou sais orgânicos como acetilacetatos e acetatos [32]. Reações de hidrólise e condensação também ocorrem no método não-alcóxido. Existe na literatura, como descrito posteriormente no item I.7.1., diversas metodologias para a preparação dos precursores metalorgânicos (tipo etóxido). De uma forma geral, os mesmos são preparados através da reação entre o sal metálico (inorgânico ou orgânico) e o solvente orgânico, com posterior etapa de hidrólise.

### **I.3. Histórico**

O interesse pelo processo sol-gel para a produção de vidros e materiais cerâmicos teve início na metade do século 19 com os estudos de Ebelmen [36] e Graham [37] sobre géis a base de sílica. Estes pesquisadores observaram que a hidrólise de tetraetoxissilicato (TEOS),  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , em meio ácido, produzia  $\text{SiO}_2$  na forma de um material vítreo. Fibras e lentes monolíticas puderam ser obtidas a partir de géis viscosos, mas o interesse tecnológico foi pequeno porque longos períodos de secagem de um ano ou mais eram necessários para se evitar que os géis de sílica formassem pós.

Somente em 1939 houve o reconhecimento pela indústria alemã Schott Glaswerke [38] de que os alcóxidos metálicos podiam ser usados em escala industrial na formação de camadas delgadas de óxidos com propriedades ópticas

---

capazes de alterar a reflectância, transmitância e absorção dos substratos sobre os quais os óxidos eram formados.

Roy et al. [39,40] reconheceram o potencial do processo sol-gel para o alcance de níveis muito altos de homogeneidade em géis coloidais e entre os anos 50 e 60 usaram o método sol-gel para sintetizar um grande número de cerâmicas a base de óxidos envolvendo os elementos químicos Al, Si, Ti e Zr, que não podiam ser obtidas via métodos tradicionais de produção de cerâmicas.

Um grande aumento nas aplicações do processo sol-gel nas mais diversas áreas da tecnologia foi notado após Dislich [41] e Levene e Thomas [42] apresentarem independentemente a viabilidade de se preparar vidros multicomponentes através do controle das etapas de hidrólise e policondensação de alcóxidos, durante a transição sol-gel. No final dos anos 70, após a demonstração por Yoldas [43] e Yamane et al. [44] de que monolitos podiam ser produzidos através da secagem cuidadosa de géis, vários grupos de pesquisa aplicaram o processo sol-gel na preparação de corpos monolíticos de sílica usados como preformas para a fabricação de fibras ópticas [45].

Mackenzie [35] enfatiza que, durante a década de 1970, cerâmicas e vidros deixaram de ser materiais convencionais e passaram a ser considerados “materiais da era espacial”. Atualmente, os aspectos gerais da química do processo sol-gel já são conhecidos. Entretanto, a grande dificuldade em se compreender melhor tal processo a nível molecular é devida à escala de tamanho extremamente reduzida das partículas envolvidas. Além disso, outra barreira que surge frente a um progresso mais rápido desta metodologia é a falta de base científica suficientemente forte para a aplicação bem-sucedida desta nova tecnologia.

#### **I.4. Aplicações do Processo Sol-Gel**

De um modo geral, a aplicação de uma nova tecnologia requer que a mesma seja capaz de produzir mais benefícios e comodidade quando comparada à tecnologia em uso corrente.

---

Quando comparado aos métodos convencionais de fusão para a obtenção de vidros e cerâmicas, o processo sol-gel surge como uma potencial alternativa na obtenção de materiais com propriedades singulares produzidos a temperaturas relativamente baixas.

Desta forma, monolitos, pós, fibras e filmes podem ser produzidos via processo sol-gel e as aplicações mais bem-sucedidas certamente serão as que utilizarem um conjunto satisfatório de vantagens tais como custo, pureza e homogeneidade dos reagentes combinadas com a capacidade de se produzir objetos moldados a baixas temperaturas.

Filmes e recobrimentos representam a aplicação comercial mais antiga envolvendo a tecnologia sol-gel [38]. Filmes com espessuras menores do que 1  $\mu\text{m}$  consomem pequenas quantidades de reagentes e podem ser formados rapidamente sem craqueamento superando a maioria das desvantagens do processo sol-gel. Estes filmes e recobrimentos podem ser formados sobre grandes substratos e ambos os lados dos substratos podem ter a sua superfície coberta. Atualmente, filmes de óxidos preparados pelo processo sol-gel capazes de refletir a luz têm sido empregados na construção de edifícios [46]. Outra aplicação no campo da Óptica visa a produção de discos de memória óptica [47]. Além disso, encontram aplicações como materiais passivadores, sensores e em eletrônica [48].

## **I.5. Formação de Filmes**

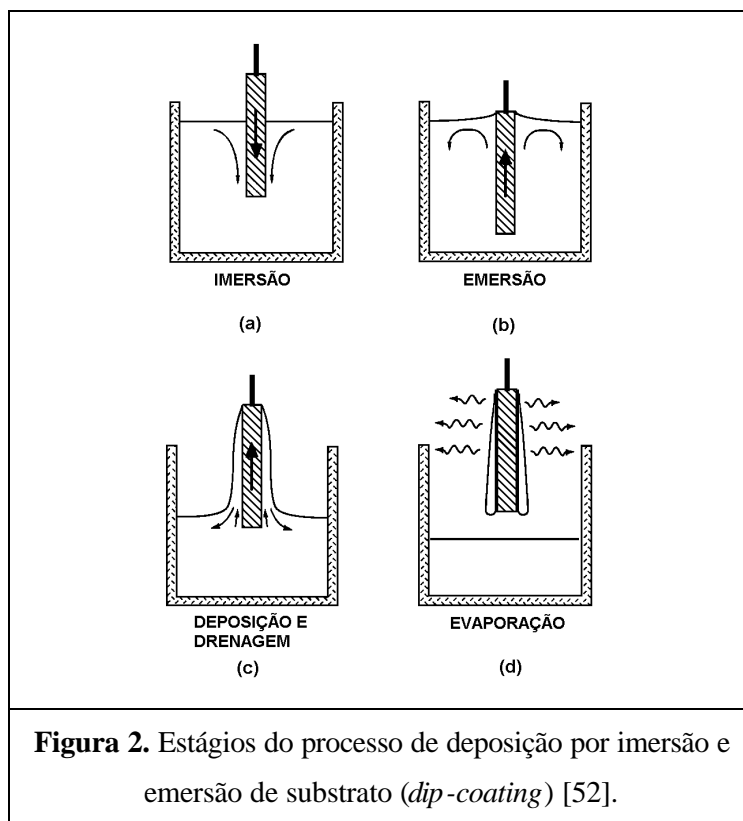
Um dos aspectos mais importantes do processo sol-gel é que a solução coloidal seja ideal para a preparação de filmes em processos de deposição tais como *dip-coating* (deposição por imersão e emersão do substrato) [49,50] e *spin-coating* (deposição por rotação do substrato) [51].

Quando comparado a outros processos de formação de filmes, tais como a deposição por reação química a partir da fase vapor, evaporação reativa, ablação por *laser*, pirólise de *spray*, e pulverização catódica reativa assistida por campo magnético, o processo sol-gel requer menos equipamentos e é potencialmente mais

---

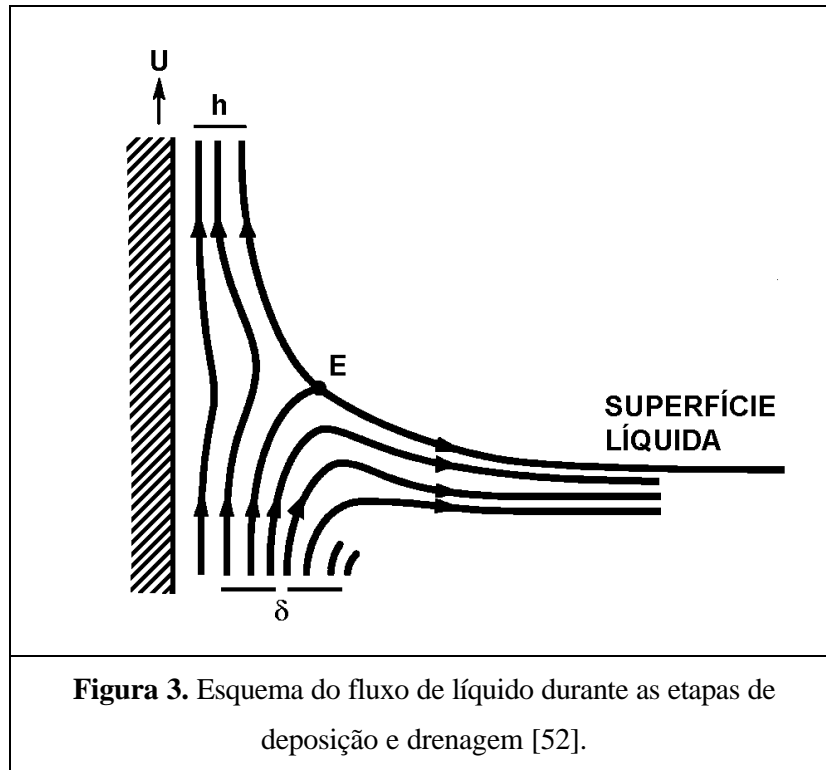
econômico. Entretanto, a vantagem mais importante desta metodologia em relação às demais é a capacidade de um controle preciso do arranjo local e morfologia dos filmes depositados, além da espessura e área dos mesmos.

O processo de *dip-coating* pode ser dividido em quatro estágios: (a) imersão, (b) emersão, (c) deposição e drenagem e (d) evaporação (Figura 2). No caso de solventes voláteis, tais como álcoois, o processo de evaporação normalmente acompanha as etapas de emersão, deposição e drenagem.



Um esquema mais detalhado do fluxo de líquido que ocorre durante a etapa de deposição e drenagem é apresentado na Figura 3, onde  $U$  é a velocidade de emersão,  $E$  é o ponto de estagnação,  $\delta$  é a camada de fronteira (entre o filme e o interior da solução) e  $h$  é a espessura do filme.





**Figura 3.** Esquema do fluxo de líquido durante as etapas de deposição e drenagem [52].

Quando a viscosidade ( $\eta$ ) e a velocidade do substrato ( $U$ ) são elevadas o bastante para reduzir a curvatura do menisco, então a espessura do filme depositado ( $h$ ) é capaz de balancear a viscosidade ( $\propto \eta U/h$ ) e a força da gravidade ( $\rho gh$ ):

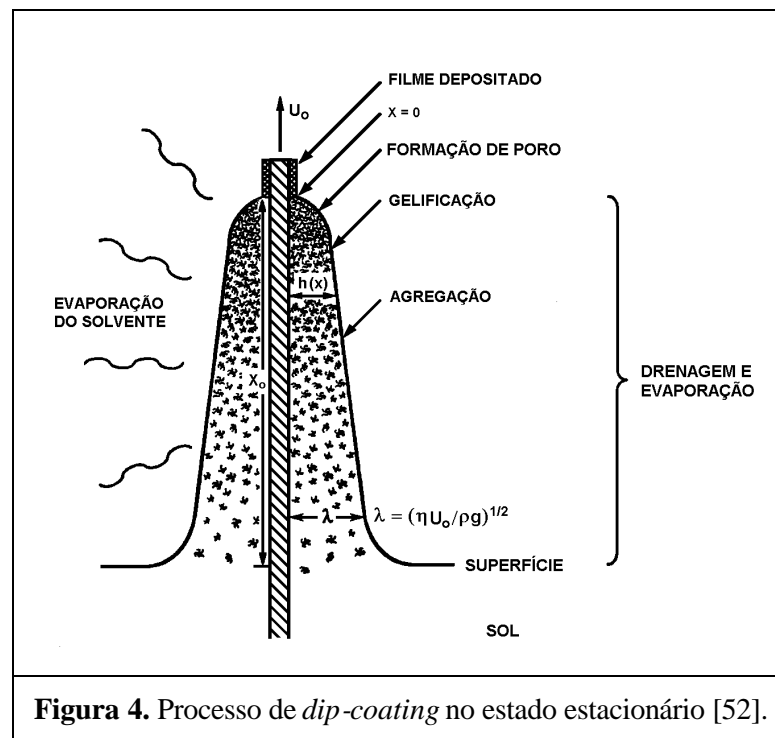
$$h = c_1 (\eta U / \rho g)^{1/2}$$

onde a constante de proporcionalidade,  $c_1$ , possui valor aproximado de 0,8 para líquidos newtonianos [53]. Quando a viscosidade do líquido e a velocidade de emersão do substrato não são elevadas, o que freqüentemente ocorre no processo sol-gel, o balanço é modulado pela razão da viscosidade pela tensão superficial líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) de acordo com relação proposta por Landau e Levich [54]:

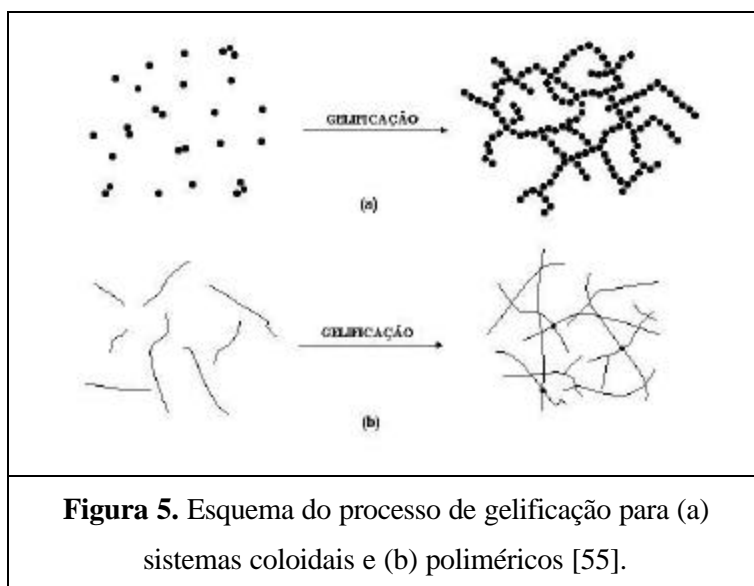
$$h = 0,94 (\eta U / \gamma_{LV})^{1/6} \cdot (\eta U / \rho g)^{1/2}$$

Outra característica importante a ser considerada durante as etapas de deposição por *dip-coating* e que muito influencia a estrutura dos filmes depositados

é a estrutura dos precursores. As partículas coloidais que formam a cobertura dos substratos concentram-se na superfície dos mesmos por drenagem gravitacional acompanhada de evaporação e reações de condensação, o que acaba acarretando um aumento na viscosidade do material depositado. A concentração das soluções é aumentada por um fator de 20 ou 30 promovendo assim uma maior aproximação das partículas dos precursores. A Figura 4 representa a etapa de *dip-coating* no estado estacionário e mostra a seqüência de estruturação resultante do processo de drenagem seguido de evaporação de solvente e reações de polimerização.



Durante a etapa de transferência e evaporação do solvente, ocorre a formação de estruturas rígidas que podem ser formadas por partículas coloidais, caracterizando um gel coloidal, ou por cadeias poliméricas, caracterizando um gel polimérico (Figura 5).



**Figura 5.** Esquema do processo de gelificação para (a) sistemas coloidais e (b) poliméricos [55].

Uma das vantagens do processo sol-gel por *dip-coating* é a possibilidade de introdução de espécies dopantes no volume do sol antes de sua transferência para substratos sólidos. Contudo, em alguns casos, os átomos dopantes podem ser eliminados por evaporação da solução quando os filmes transferidos são submetidos a tratamentos térmicos [56]. Este processo dependerá dos reagentes usados, das espécies iônicas formadas no sol bem como de suas interações com o solvente.

## I.6. Filmes de Óxidos Metálicos

Filmes de óxidos de metais de transição [57,58] podem ser caracterizados como semicondutores do tipo *n* ou *p* dependendo do processo de preparação do óxido. Além disso, estes óxidos passam a ter características condutoras quando são submetidos a processos de dopagem. Estes filmes podem ser preparados através de uma variedade de técnicas tais como ablação por *laser* [59-64], deposição por reação química a partir da fase vapor [65-68], evaporação reativa [69-72], pirólise de *spray* [73-80], pulverização catódica reativa sob a ação de campo magnético [81-88] e processo sol-gel [10,89-95].

Os exemplos mais clássicos de compostos preparados na forma de filmes e que possuem características de semicondutores e condutores são, respectivamente,

óxido de índio ( $\text{In}_2\text{O}_3$ ) [96] e óxido de estanho dopado com índio (ITO) [97]. Estes compostos têm sido objeto de muitas investigações desde a década de 1960, quando suas propriedades elétricas e ópticas foram investigadas, e encontram uma variedade de aplicações, dentre elas como dispositivos eletrocromáticos [98], dispositivos eletroluminescentes [99], espelhos refletores de calor [100] e mostradores a cristal líquido [101]. A grande faixa de aplicação destes filmes é devida ao fato de os mesmos serem fisicamente estáveis e quimicamente inertes [96], desde que em pHs não alcalinos.

No contexto dos aspectos tecnológicos de filmes de óxidos, filmes de óxido de zinco (ZnO) [102-108] ganharam bastante atenção por se tratar de um material transparente. Devido as suas propriedades condutoras, são usados como heterojunções [109,110] e sensores de gases [111]. Também encontram aplicação como dispositivos de onda acústica superficial por possuir elevada constante piezométrica [112-114]. Além disso, filmes de ZnO são estáveis em temperaturas de até 700 K [115] e, portanto, podem ser usados na fabricação de células solares [116,117] em substituição aos filmes de ITO por apresentarem maior estabilidade em plasma gasoso contendo hidrogênio.

A presença de íons dopantes na matriz de ZnO não interfere na transmitância dos filmes, mas altera as características elétricas no sentido de diminuir a resistividade do material final. Valores de transmitância entre 80 e 90% na região do visível são observados tanto para filmes de ZnO [108] como para filmes de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al) [118-124]. Por outro lado, a resistividade de filmes de ZnO pode sofrer alterações significativas quando do processo de dopagem com o íon  $\text{Al}^{3+}$  [118-124]. Quando comparados aos filmes de ITO produzidos industrialmente, filmes de ZnO dopado representam uma alternativa de baixo custo para a produção de materiais condutores, transparentes e quimicamente estáveis que podem ser usados como dispositivos eletroluminescentes [118]. A dopagem de ZnO pode ser feita com elementos do grupo IIIA, tais como B [125], Al [118-124], Ga [126] e In [127] e do grupo VA, tais como Sb [128] e Bi [128]. Entretanto, íons  $\text{Al}^{3+}$

---

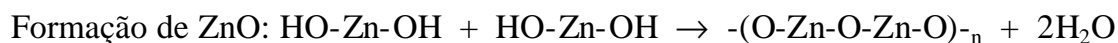
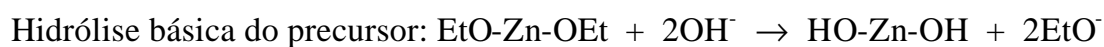
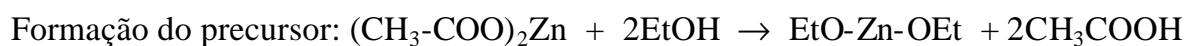
(0,54 Å) e  $\text{Ga}^{3+}$  são considerados os melhores dopantes por possuírem raios iônicos próximos do raio iônico do íon  $\text{Zn}^{2+}$  (0,74 Å).

## I.7. Óxido de Zinco

### I.7.1. Preparação

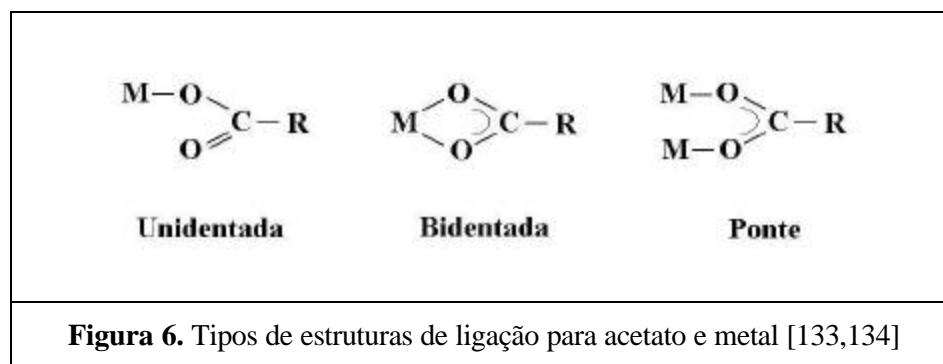
A Química Coloidal tem sido usada na preparação de uma grande variedade de partículas com dimensões nanométricas. Neste contexto, a preparação e caracterização de partículas coloidais de ZnO tem se destacado devido às propriedades elétricas, ópticas e condutoras deste composto.

Partículas coloidais de ZnO formadas em meio alcóolico a partir de perclorato de zinco hexahidratado são descritas na literatura [129,130]. Entretanto, Bahnemann et al. [131] e Spanhel et al. [132] foram os pioneiros na obtenção de partículas coloidais estáveis de ZnO formadas em meio etanólico a partir de acetato de zinco dihidratado. Basicamente, o procedimento de preparação de partículas nanométricas segundo estes autores consiste em: (a) se preparar um precursor metalorgânico pela reação de acetato de zinco com etanol (EtOH) e (b) promover a hidrólise do precursor metalorgânico usando-se hidróxido de lítio como catalisador. Segundo os autores, a presença de meio etanólico é fundamental para se promover a desidratação de hidróxido de zinco, formado quando íons  $\text{Zn}^{2+}$  são precipitados por íons  $\text{OH}^-$ , e conduzir então à obtenção de ZnO. As equações de reação abaixo ilustram as principais etapas de formação de ZnO:



Estas equações são simplificadas. Cineticamente, o processo é bastante complexo e sabe-se que ZnO é formado em solução coloidal apenas na presença de pequena quantidade de água. Na prática, partículas coloidais de ZnO não são obtidas

na forma de cristais puros quando de sua etapa de preparação [133,134]. Grupos acetato e outros prováveis subprodutos de reação estão ligados ou adsorvidos na superfície dos colóides e consistem numa mistura de estruturas unidentada, bidentada e ponte (Figura 6). A quantidade e estrutura de grupos acetato ligados ou adsorvidos dependerá da concentração de íons  $Zn^{2+}$  e da quantidade de hidróxido de lítio usado na hidrólise do precursor.



Resultados de estudos por termogravimetria para dispersões coloidais de ZnO mostram uma considerável perda de massa entre 200 e 350°C atribuída a decomposição de grupos acetato ligados à superfície das partículas do óxido [133,134].

Partículas coloidais de ZnO ou ZnO:Al nem sempre estão presentes nas soluções iniciais que darão origem a filmes formados por processos de transferência. Algumas metodologias, como as descritas a seguir, conduzem à formação de soluções precursoras preparadas pela dissolução de reagentes de partida em solventes alcóolicos.

Bao et al. [106] prepararam uma solução de acetato de zinco em etanol onde ácido láctico foi adicionado como agente de hidrólise. Após duas horas de agitação magnética, uma solução homogênea e transparente foi obtida e transferida para substratos sólidos por *spin-coating*. Os filmes formados foram calcinados em temperaturas acima de 400°C.

Tang e Cameron [118] prepararam soluções etanólicas de acetato de zinco e nitrato de alumínio hidrolisadas por ácido láctico. O processo de transferência de tais soluções para substratos sólidos é conduzido por *drain-coating*, isto é, transferência para substratos sólidos por drenagem de sós, e filmes de ZnO:Al são obtidos por calcinação da solução transferida.

Nishio et al. [119] usaram o método de *spin-coating* para formar filmes de ZnO:Al a partir de soluções contendo acetato de zinco e nitrato de alumínio, às quais os aditivos acetilacetona, monoetanolamina, dietanolamina e dietilenotriamina foram misturados separadamente.

Em seus relatos, González e Ureta [121] e González et al. [122] prepararam soluções de acetato de zinco em metanol que foram deixadas envelhecer por 24 horas. Após a transferência das soluções para substrato sólido, as amostras foram aquecidas a 50°C para a evaporação do solvente e formação de monoacetato de zinco, onde íons  $Zn^{2+}$  coordenam-se a grupos acetato por ligação unidentada (Figura 6). Filmes de ZnO orientados na direção do plano (002) são formados quando as amostras são tratadas a 450°C.

Ohyama et al. [135] relatam a preparação de uma solução homogênea preparada pela dissolução de acetato de zinco em solução de 2-metoxietanol e monoetanolamina, e agitada por 30 minutos a 60°C. As soluções são então transferidas para substratos sólidos por *dip-coating* e filmes de ZnO com orientação preferencial ao longo do plano (002) são formados após tratamento térmico a 500°C.

Uma solução de acetato de zinco e etileno glicol foi preparada por Kamalasanan e Chandra [136] e posteriormente transferida por *spin-coating* para substratos sólidos. Filmes de ZnO transparentes são obtidos após tratamento térmico a 450°C.

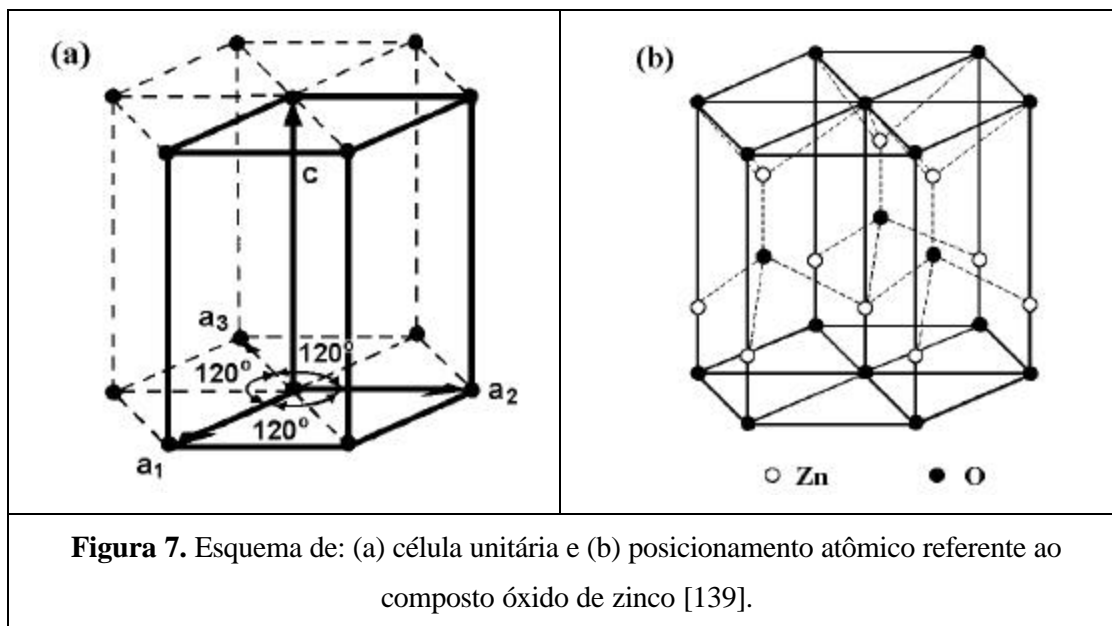
Jiwei et al. [137] prepararam filmes de ZnO orientados na direção do plano (002) através do processo de *spin-coating* de sós. Acetato de zinco foi usado como fonte de íons  $Zn^{2+}$  e 2-propanol como solvente. Dietanolamina foi adicionada para estabilizar os sós preparados.

---

Nota-se que a maior parte da literatura que trata da produção de filmes de ZnO e ZnO:Al está voltada para a caracterização do composto final e não há preocupação por parte da maioria dos autores na investigação das etapas iniciais do processo de formação dos precursores, que ainda são pouco compreendidos. Além disso, é dúbio o efeito de aditivos e da temperatura na cristalinidade do filme de óxido obtido.

### I.7.2. Estruturas Cristalina e de Banda

Também conhecido como zincita, o óxido de zinco é um sólido que se cristaliza com uma estrutura hexagonal (Figura 7(a)) do tipo da wurtzita (ZnS) e possui grupo espacial  $P6_3mc$ . A estrutura do óxido de zinco consiste de tetraedros de  $ZnO_4$  orientados numa só direção (Figura 7(b)), com camadas ocupadas por átomos de zinco que se alternam com camadas ocupadas por átomos de oxigênio [138].



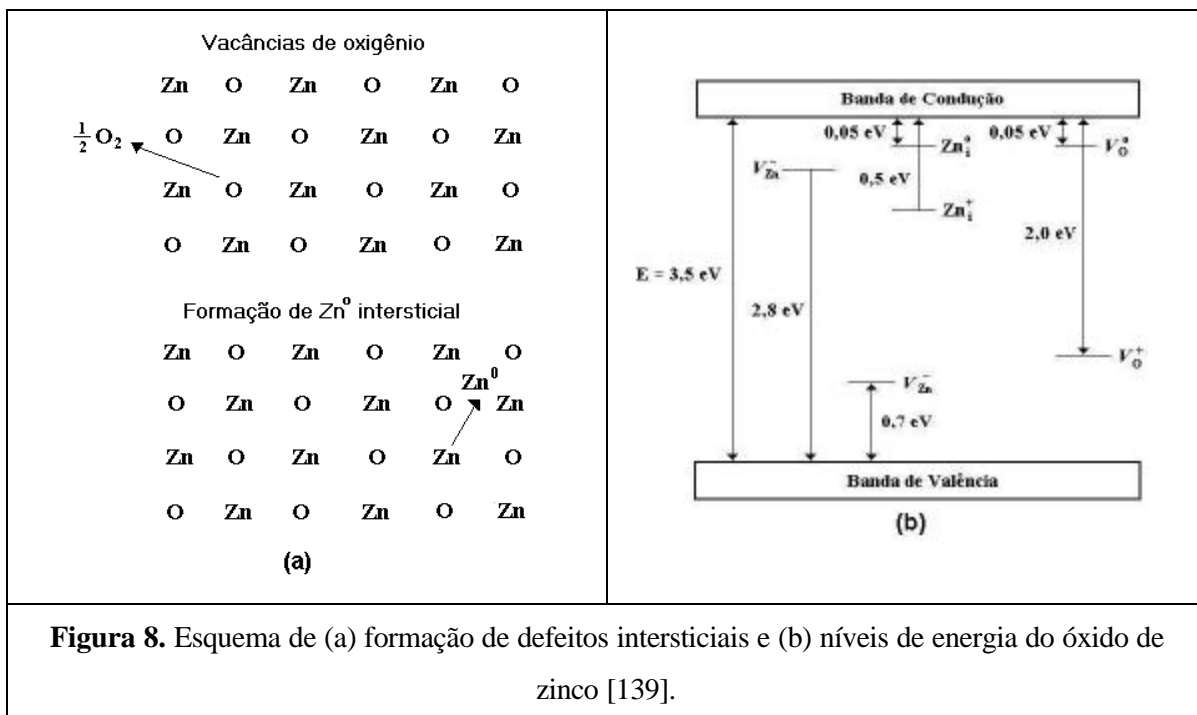
A estrutura do óxido de zinco é relativamente aberta e, portanto, torna-se relativamente fácil incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes, em seu reticulado, o que acaba por gerar defeitos. Defeitos podem também ser formados por



processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios do reticulado cristalino e são, portanto, denominados de defeitos nativos.

A presença de defeitos nativos na estrutura cristalina de óxido de zinco caracteriza-o como um semiconductor não estequiométrico do tipo *n* com excesso de metal [139]. A não estequiometria do óxido de zinco pode ser gerada tanto pela perda de oxigênio com formação de vacâncias de oxigênio ( $V_O$ ) como pelo posicionamento do zinco reduzido nos interstícios ( $Zn_i$ ) do retículo deixando em seu lugar vacâncias de zinco, como ilustra a Figura 8(a). Entretanto, não existe um consenso na literatura a respeito de qual destes defeitos é predominante [140]. Estudos baseados em difusão iônica propõem a predominância de zinco metálico intersticial, enquanto que medidas de velocidade de reação sugerem maior incidência de vacâncias de oxigênio.

O composto ZnO pertence a classe dos compostos semicondutores da família II-VI e ainda existe discordância com relação ao seu *band gap*, podendo os valores obtidos a partir de estudos ópticos variar de 3,1 a 3,3 eV [141] (Figura 8(b)).



Semicondutores sólidos exibem um aumento pronunciado na absorção de luz quando a energia do fóton excede a energia do *bandgap* ( $E_g$ ). Entretanto, a fotofísica de partículas semicondutoras de tamanho nanométrico é consideravelmente diferente. Cálculos mecânico-quânticos [142] e observações experimentais [143] sugerem que o nível de energia do primeiro estado excitado do *exciton* aumenta a medida em que o tamanho de partícula decresce, ocorrendo assim um deslocamento para o azul nas bandas de emissão na região do ultravioleta (UV). Este deslocamento é devido ao efeito quântico de tamanho (*quantum-size effect*).

A agregação e crescimento de partículas de ZnO podem ser analisados por meio da espectroscopia de luminescência.

Koch et al. [129] relatam um deslocamento de absorção no limiar da banda para partículas coloidais de ZnO de 310 para 360 nm durante o crescimento destas em 2-propanol em função do tempo de refluxo e, ao mesmo tempo, o máximo do pico de fluorescência é deslocado de 460 para 540 nm.

No decorrer da síntese de suspensões coloidais de ZnO, Bahnemann et al. [131] também observam mudanças espectrocópicas significativas pelo efeito quântico de tamanho e que podem ser atribuídas às transições graduais a partir de *clusters* de ZnO,  $(\text{ZnO})_n$  com  $n$  tendo início em 8, até partículas de ZnO,  $(\text{ZnO})_n$  com  $n \approx 3000$ , que exibem propriedades fotofísicas e fotoquímicas de materiais semicondutores sólidos.

Efeitos de formação de *clusters* nas propriedades luminescentes de ZnO foram estudados por Spanhel e Anderson [132], que verificaram que um aumento no tamanho de partícula, provocado pela concentração dos sóis de ZnO, promove deslocamentos dos máximos de comprimento de onda de emissão para maiores comprimentos de onda (deslocamento para o vermelho). Uma diluição posterior restitui as propriedades espectrocópicas originais e, desta forma, fica evidenciado que a formação de *clusters* não envolve a formação de ligações covalentes no processo de agregação de partículas.

---

Através da espectroscopia resolvida no tempo, Monticone et al. [144] mostram diferenças nos espectros de emissão na região do UV para sóis de ZnO atribuídas à fluorescência do *band gap* para partículas de diferentes tamanhos. Bandas de UV sofrem um deslocamento para o azul com a diminuição do tamanho de partícula dos sóis de ZnO.

É sabido que o óxido de zinco pode emitir bandas de luminescência nas regiões do ultravioleta, verde e amarelo. A emissão no UV é devida à recombinação direta de portadores de carga degenerados [145]. Por outro lado, o mecanismo de emissão na região do visível ainda é controverso fruto da complexidade dos processos que o originam [140].

A luminescência verde de ZnO é devida à existência de excesso estequiométrico de  $Zn^0$  e, embora possam existir vários tipos de defeitos de retículo na estrutura cristalina de ZnO, os defeitos  $Zn_i$ , devido a presença de  $Zn^0$  intersticial na estrutura cristalina, e  $V_O$ , devido a ausência de íons  $O^{2-}$  na estrutura cristalina, são considerados os predominantes.

Vergunnas e Konivalow [146] propuseram originalmente que a luminescência verde corresponde à transição  $Zn^+ \rightarrow Zn^{++}$  que ocorre para íons Zn em excesso; porém, esta proposição é contrária à existência de defeitos  $Zn_i$  e  $V_O$ , que leva a uma deficiência e não excesso de íons  $Zn^{2+}$ . Por outro lado, Riehl e Ortman [147] atribuem os centros luminescentes aos defeitos  $V_O$ . Bylander [148] sugere outro modelo no qual a luminescência verde surge de transições dos níveis energéticos dos defeitos  $Zn_i$  e  $V_{Zn}$ . Liu et al. [149] sugerem a existência de pelo menos dois tipos de defeitos originados por vacâncias, sendo que um deles é provavelmente  $V_{Zn} \cdot V_O$ .

Semicondutores também podem ser dopados com íons de terras raras. Dois tipos de aplicações podem ser salientados: a obtenção de um material luminescente com condutividade elétrica alta ou a obtenção de um material piezelétrico com condutividade elétrica alta. Óxido de zinco já exhibe propriedades piezelétricas [112-114], mas postula-se que a inserção de cátions volumosos como os de terras raras possam aumentar essa característica.

---

## 1.8. Propriedades Espectroscópicas de Íons de Terras Raras

Os primeiros estudos sobre os espectros dos íons lantanídeos ou de terras raras ( $\text{TR}^{3+}$ ) tiveram início com o trabalho de Van Vleck [150] publicado em 1937. Desde então, as propriedades luminescentes dos íons  $\text{TR}^{3+}$  têm possibilitado o uso destes elementos, em particular de  $\text{Eu}^{3+}$  ( $4f^6$ ) e  $\text{Tb}^{3+}$  ( $4f^8$ ), como sondas estruturais nos mais diversos sistemas [151,152]. Por ser de mais fácil interpretação, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  tem sido o mais empregado na análise de modificações estruturais que ocorrem durante a transição sol-gel [153,154].

O íon  $\text{Eu}^{3+}$  possui configuração eletrônica  $4f^6$ , com um total de 119 multipletes, que por força da interação *spin*-órbita originam 295 diferentes níveis, caracterizados pelos números quânticos  $\alpha\text{LSJ}$ , que podem ser desdobrados em até 3003 microestados. Este íon, quando excitado ao nível  $^5\text{L}_6$  ( $\sim 390$  nm), sofre um decaimento para os níveis  $^5\text{D}_j$  ( $j = 0,1,2,3$ ) através de perdas de energia para sistema.

Em sistemas desordenados obtidos via processo sol-gel, o íon  $\text{Eu}^{3+}$  ocupa sítios de baixa simetria [153,154] e seu espectro de emissão é composto de transições dipolares eletrônicas luminescentes  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_j$  ( $j = 0,2,4,6$ ) e dipolar magnética  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ . A transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$  é sensível à simetria do campo ligante, ao contrário da transição  $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ , que é insensível à simetria do meio [55].

Recentemente, a incorporação de íons de terras raras em matrizes de sílica gel e vidros via processo sol-gel tem sido de interesse para uma variedade de aplicações tecnológicas que incluem dispositivos ópticos tais como *lasers* de estado sólido [155,156]. Normalmente, íons de terras raras são incorporados em seu estado trivalente. Porém, parte dos íons pode existir no estado divalente e mostram emissões muito fortes devidas às transições eletrônicas permitidas por dipolo [157].

A incorporação de íons de terras raras em matriz de ZnO é descrita na literatura. Através do processo de pulverização catódica reativa sob a ação de campo magnético, Minami et al. [158] relata a preparação de filmes de ZnO dopado com  $\text{Sc}^{3+}$  e  $\text{Y}^{3+}$  com transmitância superior a 85%. Liu et al. [159] prepararam filmes de óxido de zinco dopado com térbio via processo sol-gel e notaram a transferência de

energia da matriz para o íon de terra rara. A fotoluminescência vermelha em pós de ZnO dopados com  $\text{Eu}^{3+}$  foi observada por Hayashi et al. [160], Bachir et al. [161] e Park et al. [162]. Entretanto, os compostos finais são obtidos por misturas de pós de seus reagentes de partida e não há relatos de preparação de sóis de óxido de zinco dopado com európio (ZnO:Eu) via processo sol-gel.

---