

III. PARTE EXPERIMENTAL

III.1. Limpeza e Preparação dos Substratos

Descreveremos abaixo os procedimentos de limpeza e preparação dos substratos sólidos que foram usados, após aprimoramento da metodologia. Uma discussão sobre o aprimoramento da metodologia é apresentada no capítulo seguinte.

III.1.1. Limpeza dos Substratos

Todos os substratos de vidro (Knittel Gläser - Germany) usados neste trabalho foram previamente tratados com solução “piranha” altamente oxidante, formada por ácido sulfúrico concentrado e peróxido de hidrogênio 30% e livre de metais, para a remoção de possíveis contaminações orgânicas na superfície dos mesmos. O preparo da solução consiste em se adicionar, a 0°C, três partes (volume) de ácido sulfúrico concentrado a uma parte de peróxido de hidrogênio.

Os substratos de vidro foram mantidos imersos nesta solução, separadamente, a temperatura de 75°C por 30 minutos. Após este período, os mesmos foram enxaguados com grande quantidade de água deionizada (Milipore Milli-Q™ System).

III.1.2. Hidrofilização da Superfície dos Substratos

Imediatamente após a limpeza com solução “piranha”, os substratos foram submetidos a um tratamento básico. A solução é preparada com água pura, hidróxido de sódio e peróxido de hidrogênio na proporção de 5:1:1 (volume) e tem o objetivo de tornar hidrofílica as superfícies dos substratos de vidro.

Os substratos de vidro foram mantidos imersos nesta solução, separadamente, a temperatura de 75°C por 30 minutos. Após este período, os mesmos foram enxaguados com grande quantidade de água deionizada e, após isso, mantidos em estufa (Fanem 315 SE) a 100°C para secagem.

III.2. Preparação dos Sóis

São vários os procedimentos descritos na literatura para a preparação de filmes de ZnO [89-95] e ZnO:Al [118,119,121-123] via processo sol-gel. Uma adaptação da metodologia [118] que produzia filmes de ZnO:Al com menores valores de resistividade elétrica e mostrava-se mais simples do ponto de vista experimental foi adotada. Descreveremos a seguir o procedimento experimental usado na preparação de sóis do precursor orgânico, que foram obtidos de modo a terem proporções molares ($\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$) = 0,8% e 5%.

Para que as proporções molares $\text{Al}^{3+}/\text{Zn}^{2+}$ acima indicadas fossem alcançadas, utilizou-se massas adequadas de acetato de zinco dihidratado (Merck) e de nitrato de alumínio nonahidratado (Strem Chemicals) para a preparação de 100 mL de soluções etanólicas de concentrações 0,22 e 0,44 mol L⁻¹ em íons Zn^{2+} . Com o intuito de se obter partículas de sol com tamanho uniforme, utilizou-se um sistema de refluxo.

O refluxo, conduzido a 75°C e com agitação magnética constante, foi mantido por 3 horas [133,134]. Após este período, notou-se a dissolução total do acetato de zinco. Interrompeu-se o refluxo, deixou-se o sistema resfriar até a temperatura ambiente e a solução foi guardada em geladeira a 5°C. Após um período de 24 h notou-se a formação de um precipitado branco na solução. Com o objetivo de se verificar novas formações de precipitado a temperatura ambiente, no estágio pós-refluxo, foram realizados dois refluxos posteriores com a mesma solução. O último destes três refluxos mostrou-se incapaz de promover a dissolução do precipitado formado anteriormente. Desta forma, dada a instabilidade das soluções preparadas, promoveu-se a adição de ácido láctico (Sigma) a partir do início do refluxo, já que este ácido orgânico é descrito na literatura [106,117,118] como um estabilizante de soluções por controlar o pH das mesmas.

A partir destas observações, a metodologia consistiu em se promover adições sucessivas de ácido láctico desde o ponto em que o sistema de refluxo atingisse 75°C. Para as soluções de concentração 0,22 mol L⁻¹ em acetato de zinco foram

necessárias adições lentas de ácido láctico totalizando 700 μL . Para as soluções de concentração 0,44 mol L^{-1} , 1400 μL foram adicionados.

Todas as soluções preparadas foram filtradas em filtro Durapore com 25 mm de diâmetro e 0,45 μm de poro para a remoção de partículas de poeira.

A preparação de sóis do precursor orgânico de ZnO:Eu é idêntica à descrita acima para o caso da dopagem com íons Al^{3+} . Entretanto, usou-se cloreto de európio no processo de dopagem. A preparação do sal consiste de um ataque ácido a óxido de európio (Sigma), a 75°C. Para isso, utilizou-se ácido clorídrico concentrado (Merck), que foi gotejado sobre o óxido até a sua total dissolução. A solução foi concentrada até que o pó branco de EuCl_3 fosse obtido.

III.3. Aditivos

A temperatura ambiente, acetilacetona (Merck) (fórmula molecular: $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3$) e dietanolamina (Synth) (fórmula molecular: $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_2\text{NH}$) foram adicionadas separadamente aos sóis do precursor preparados, imediatamente antes da transferência dos mesmos para substratos sólidos. Misturas contendo proporções molares de 1:1 e 1: 2 (sol : aditivo) foram testadas para se verificar o grau de viscosidade dos sóis bem como a homogeneidade dos filmes formados por *dip-coating*.

III.4. Transferência de Sóis para Substratos Sólidos

Os sóis preparados foram transferidos para substratos sólidos, nas temperaturas de 3°C e 25°C, através de imersão e emersão (*dip-coating*) do substrato a uma velocidade constante de 3 cm min^{-1} . Os substratos sólidos foram mantidos imersos por aproximadamente 15 segundos no volume dos sóis e somente então foram emersos. O sistema eletro-mecânico usado foi montado nas oficinas de precisão do Campus de Ribeirão Preto, o que permitiu o controle das velocidades de descida e subida dos substratos. Após cada etapa de retirada dos substratos do béquer contendo o sol, os mesmos foram mantidos horizontalmente em relação à

superfície, a temperatura ambiente ($\sim 25^{\circ}\text{C}$), por 15 min para a ocorrência da etapa de evaporação do solvente.

O processo de gelificação no volume, anterior à transferência do filme para substrato sólido, pode ser induzido por adição de uma quantidade excessiva de ácido láctico com a finalidade de se acelerar o processo de hidrólise do meio reacional. Os géis possuem coloração branca e são relativamente estáveis a temperatura ambiente.

III.5. Tratamento Térmico

III.5.1. Tratamento Térmico dos Sóis Transferidos

Os sóis do precursor transferidos sobre vidro foram submetidos a tratamento térmico a 450°C em forno com rampa de aquecimento de temperatura controlada de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$.

Temperaturas de 100, 200, 300, 400 e 450°C foram usadas para os sóis espalhados sobre pastilhas de KBr, por 1 h, para se verificar, por espectroscopia na região do infravermelho, as transformações químicas que ocorrem a medida em que a temperatura é elevada. Os experimentos foram conduzidos em atmosfera de ar e amostras mantidas a temperatura ambiente também foram reservadas.

III.5.2. Tratamento Térmico de Géis do Precursor

Géis do precursor espalhados sobre substratos de vidro previamente limpos e hidrofílicos foram submetidos a tratamento térmico a 200, 300, 400 e 500°C para se verificar o efeito da temperatura na cristalinidade do material formado. A mesma rampa de aquecimento de $20^{\circ}\text{C min}^{-1}$ foi usada.

III.6. Caracterização das Amostras

Neste trabalho são apresentados resultados de análises feitas para sóis de precursor orgânico e para filmes de óxido de zinco dopado com alumínio. As técnicas empregadas foram: (1) difratometria de raios X, (2) microbalança a cristal

de quartzo, (3) análise termogravimétrica, (4) espectroscopia na região do infravermelho, (5) espectrometria por dispersão de energia, (6) espalhamento de luz, (7) microscopia de força atômica, (8) espectroscopia de luminescência, (9) espectroscopia na região do UV-visível, (10) medidas de resistividade, (11) medidas de viscosidade e (12) medidas de tensão superficial.

III.6.1. Difratometria de Raios X

Todos os experimentos envolvendo difratometria de raios X (XRD) foram realizados em um aparelho Siemens D5005 (Departamento de Química – FFCLRP – USP – Ribeirão Preto), que utiliza um tubo de cobre com um filtro monocromador de níquel cuja radiação gerada possui $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$. Todas as medidas foram feitas com uma voltagem de 30 keV e corrente de 50 mA. As varreduras foram feitas em incrementos de $0,020^\circ$.

Uma estimativa do tamanho de partícula de ZnO foi feita usando-se a fórmula de Scherrer-Warren [163,164]:

$$D = 0,9 \lambda / B \cos\theta_B$$

onde D é o tamanho do cristal na direção hkl, β a largura a meia altura do pico de difração na direção hkl, θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda da radiação ($1,54 \text{ \AA}$) e k o fator geométrico (0,9 para a estrutura hexagonal).

III.6.2. Microbalança a Cristal de Quartzo

A técnica de microbalança a cristal de quartzo (QCM) foi utilizada na investigação da estrutura de camadas dos filmes de precursor orgânico.

Cristais de quartzo, corte AT com frequência de 10 MHz (ICM Crystals – EUA), contendo finíssimos depósitos (filmes) de ouro (eletrodos) em ambos os lados e montados em suportes cerâmicos, foram usados neste trabalho. O oscilador trabalha com uma diferença de potencial controlada em 9 V e foi montado na

Oficina Eletrônica do Departamento de Química – FFCLRP – USP – Ribeirão Preto. A vibração do cristal foi monitorada por um freqüencímetro digital Minipa modelo MF-6120.

III.6.3. Análise Termogravimétrica

A análise térmica diferencial e termogravimétrica (DTA-TGA) foi usada para a investigação dos processos químicos que ocorrem durante os processos de secagem dos sóis de precursor e formação de óxido de zinco dopado com alumínio. Os sóis preparados foram deixados evaporar em dessecador e, portanto, as análises foram feitas para amostras em pó, tendo em vista a necessidade de uma pequena quantidade (~ 15 mg) para as análises.

Os experimentos foram realizados em um aparelho SDT 2960 Simultaneous DTA-TGA da TA Instruments (Laboratório de Compostos Intercalados – Departamento de Química – FFCLRP – USP – Ribeirão Preto). As amostras foram mantidas em fluxo de ar sintético e a taxa de aquecimento das mesmas foi de 20°C min⁻¹, ou seja, a mesma usada na etapa de calcinação dos filmes orgânicos formados sobre substrato sólido.

III.6.4. Espectroscopia na Região do Infravermelho

Todos os espectros na região do infravermelho (FTIR) para filmes formados pelo gotejamento de sóis do precursor de ZnO:Al sobre pastilhas de KBr e submetidos a tratamentos térmicos foram registrados em um espectrofotômetro Nicolet 5ZDX FTIR com resolução espectral de 4 cm⁻¹ (Laboratório de Baterias – Departamento de Química – FFCLRP – USP – Ribeirão Preto). As amostras foram posicionadas perpendicularmente em relação ao feixe de radiação infravermelho e os espectros adquiridos no modo de transmissão.

III.6.5. Espectrometria por Dispersão de Energia

Os espectros por dispersão de energia (EDS) apresentados neste trabalho foram obtidos através de um microscópio eletrônico de varredura JEOL modelo JSM-5800LV (CPP – Rhodia Brasil S.A. - Paulínia). As amostras de óxido de zinco dopado com alumínio (ZnO:Al) e óxido de zinco dopado com európio (ZnO:Eu) foram preparadas através de 5 transferências por *dip-coating* dos respectivos sóis coloidais seguidas de calcinações a 450°C.

III.6.6. Espalhamento de Luz

Medidas de espalhamento dinâmico de luz (DLS) foram realizadas para sóis do precursor de óxido de zinco dopado com alumínio, cuja preparação está descrita na seção III.2.. Os experimentos foram realizados em um espectrofotômetro PCS-100 (Brookhaven Instruments) com goniômetro modelo BI-200SM, laser de 25 mW e comprimento de onda de 532 nm (Instituto de Química – UNESP – Araraquara).

III.6.7. Microscopia de Força Atômica

A microscopia de força atômica (AFM) foi empregada com o objetivo de se verificar a morfologia e tamanho de partícula dos filmes de precursores bem como filmes de óxido de zinco dopado com alumínio. Filmes contendo 10 camadas de ZnO:Al foram preparados na ausência e na presença dos aditivos acetilacetona e dietanolamina.

Os experimentos envolvendo o efeito do aditivo sobre a morfologia e tamanho de partícula dos filmes de ZnO:Al foram obtidos em um microscópio Nanoscope IIIa – Digital Instruments (Instituto de Física – USP – São Carlos).

Todos os experimentos de microscopia de força atômica envolvendo o efeito da concentração dos sóis preparados bem como o efeito da temperatura de calcinação dos filmes foram obtidos em um microscópio Topometrix TMX2010 (Instituto de Química – UNICAMP – Campinas).

Experimentos complementares envolvendo o efeito do aditivo, efeito da concentração dos sós e efeito da temperatura em filmes de óxido de zinco dopado com alumínio foram realizados em um microscópio Nanoscope IIIa – Digital Instruments (Instituto Max Planck para Pesquisa de Colóides e Interfaces – Golm – Alemanha).

III.6.8. Espectroscopia de Luminescência

Filmes de ZnO:Al preparados na ausência e na presença dos aditivos acetilacetona e dietanolamina foram caracterizados através de seus espectros de excitação e emissão, obtidos através do espectrofluorímetro Spex Fluorolog II (Laboratório de Terras Raras – Departamento de Química – FFCLRP – USP – Ribeirão Preto). Para a obtenção dos espectros, o suporte com o substrato foi montado no compartimento de amostras em ângulo de $(25\pm 1)^\circ$ em relação à saída para o detector, determinado a partir da otimização do sinal.

Os espectros de excitação para filmes de precursor e ZnO:Al foram obtidos variando-se a radiação incidente entre 250 e 400 nm, medindo-se a emissão em 530 nm. As aberturas das fendas de excitação e emissão foram mantidas em 4,0 e 1,0 mm, respectivamente, e a voltagem da fotomultiplicadora em 950 V.

Os espectros de emissão para filmes de precursor e ZnO:Al foram obtidos em duas regiões distintas: ultravioleta (280 a 400 nm) e visível (450 a 650 nm).

Os espectros de emissão obtidos na região do ultravioleta foram registrados mantendo-se o comprimento de onda de excitação em 250 nm. Já para a região do visível, os comprimentos de onda de excitação usados foram 290 e 365 nm. As aberturas das fendas de excitação e emissão foram mantidas em 4,0 mm e 1,0 mm, respectivamente, e a voltagem da fotomultiplicadora em 950 V. Os filtros utilizados foram os mesmos usados para o registro dos espectros de excitação.

III.6.9. Espectroscopia de UV-Visível

Os experimentos envolvendo espectroscopia de UV-visível foram realizados em um espectrofotômetro com arranjo de diodos HP 8453 (Hewlett Packard). O espectro do ar foi obtido como referência para todas as amostras.

III.6.10. Medidas de Resistividade

Medidas de resistividade para filmes de ZnO:Al formados sobre vidro bem como ZnO:Al obtido pelo espalhamento e calcinação de géis do precursor sobre substratos sólidos foram realizados através do método de quatro pontas lineares [165]. As duas pontas internas são usadas para se aplicar um potencial elétrico, enquanto que a corrente elétrica é medida entre as duas pontas externas.

As medidas foram realizadas com o auxílio de uma fonte de corrente elétrica (Keithley 224 Programmable Current Source) e um eletrômetro programável (Keithley 617 Programmable Electrometer) (Laboratório de Ressonância Magnética – DFM – FFCLRP – USP e Laboratório de Polímeros – IFSC – USP – São Carlos). As amostras foram mantidas em posição horizontal e as quatro pontas ajustadas de modo a se fazer um contato uniforme sobre a superfície do material.

III.6.11. Medidas de Viscosidade

As medidas das características reológicas das amostras de sóis do precursor orgânico foram realizadas usando-se um equipamento Rheotest 2.1 (VEB-MLW-DDR) (Laboratório de Farmacotécnica – FCFRP – USP – Ribeirão Preto), que é um viscosímetro de rotação. Trata-se de um instrumento dotado de dispositivos de medição com cilindros coaxiais que cisalham a amostra a diferentes velocidades. As grandezas de medição são obtidas nas seguintes unidades: a viscosidade em cP (centipoise), a tensão de cisalhamento em dina cm^{-2} e o gradiente de cisalhamento em s^{-1} .

As medidas foram realizadas em temperaturas de $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$ e $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. A influência dos aditivos acetilacetona e dietanolamina nos sóis também foi verificada.

III.6.12. Medidas de Tensão Superficial

Medidas de tensão superficial de sóis do precursor de ZnO:Al foram realizadas em um tensiômetro automático Sigma 701 KSV Instruments (Finlândia).

As medidas foram realizadas em temperaturas de $(3 \pm 1)^\circ\text{C}$ e $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. A influência dos aditivos acetilacetona e dietanolamina nos sóis também foi verificada.
