



Sonia Elizabeth Guaño Arias

**Nanoestruturas de ZnO Altamente
Luminescentes: Síntese e Caracterização**

Dissertação de Mestrado

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio

Orientador : Prof. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo
Co-Orientador: Prof. Francisco José Moura

Rio de Janeiro
Julho de 2007



Sonia Elizabeth Guaño Arias

**Nanoestruturas de ZnO Altamente
Luminescentes: Síntese e Caracterização**

Dissertação apresentada como requisito parcial para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais pelo Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica do Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia da PUC-Rio. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

Prof. Ivan Guillermo Solórzano Naranjo

Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Francisco José Moura

Co-Orientador

Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia – PUC-Rio

Prof. Fernando A. Ponce

Arizona State University – ASU

Prof. Bruno Cavalcante Di Lello

Universidad Estácio de Sá – UNESA

Prof. José Eugenio Leal

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico — PUC-Rio

Rio de Janeiro, 18 de Julho de 2007

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, da autora e do orientador.

Sonia Elizabeth Guaño Arias

Graduada em Física pela “Escuela Politécnica Nacional” (Quito—Equador) em 2005, cursando Física. Desenvolveu junto com os seus orientadores durante o Mestrado o método de síntese de ZnO e caracterizou suas propriedades ópticas.

Ficha Catalográfica

Guaño, S.E.

Nanoestruturas de ZnO Altamente Luminescentes: Síntese e Caracterização/ Sonia Elizabeth Guaño Arias; orientador: Ivan Guillermo Solórzano Naranjo; co-orientador: Francisco José Moura. – Rio de Janeiro : PUC-Rio, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, 2007.

93 f.: il. ; 30 cm

Dissertação (Mestrado em Metalurgia) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia.

Inclui referências bibliográficas.

1.Ciência dos materiais e metalurgia- Teses. 2. Oxido de Zinco. 3. Nanoestruturas. 4. Síntese. 5. Caracterização estrutural. 6. Propriedades luminescentes. 7. Microscopia. Eletrônica. Solórzano, I.G.. II. Moura, F.J.. III. Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro. Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia. IV. Título.

CDD: 669

Agradecimentos

- Ao meu orientador Prof. Guillermo Solórzano, pela orientação e o fornecimento das ferramentas necessárias para o desenvolvimento desta dissertação.
- Ao meu co-orientador Prof. Francisco José Moura, pela guia, no desenvolvimento e construção do equipamento experimental para o sucesso desta dissertação.
- Ao Dr. Bruno Di Lello pelo aporte com as idéias e pela ajuda na construção do equipamento usado para este trabalho.
- Ao Prof. Fernando Ponce e o seu equipo de trabalho pelo suporte na caracterização das propriedades ópticas das partículas produzidas durante a realização deste trabalho.
- A Alec Fischer por ter tomado a caracterização das partículas de ZnO como um desafio pessoal e pela rapidez com que os resultados por ele obtidos foram analisados e enviados para serem reportados neste trabalho.
- A os meus amigos Rodrigo Espinoza e Donovan Diaz, pelo tempo por eles investido na preparação das amostras e as sessões de observação realizadas no MET em conjunto com o Prof. Guillermo Solórzano na Universidade De Chile.
- A toda a equipe do meu grupo de pesquisa pela amizade e apoio durante a toda minha permanência no Rio e para o desenvolvimento deste trabalho.
- A todo o pessoal do Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia (DCMM) da PUC-Rio.
- Agradeço infinitamente ao meus pais pela formação e o exemplo por eles fornecido, as minhas irmãs pelo apoio e especialmente àquela pessoa especial pelo amor, paciência, dedicação e compreensão mostrados ao longo da realização deste estudo.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo suporte financeiro.
- A todas as pessoas que direta ou indiretamente ajudaram na minha formação como na realização deste trabalho.

“ A todos y cada uno mi más sincero agradecimiento”

Resumo

Guaño, S.E.; Solórzano, I.G.; Moura, F.J.. **Nanoestruturas de ZnO Altamente Luminescentes: Síntese e Caracterização**. Rio de Janeiro, 2007. 93 p. Dissertação de Mestrado – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

O óxido de zinco foi sintetizado por evaporação, condensação e oxidação de Zn metálico sob pressão atmosférica. Foram desenvolvidos dois métodos de síntese, estacionário e dinâmico. No primeiro foi utilizado um reator tubular de alumina com controle local da temperatura. A evaporação do Zn aconteceu na faixa de temperaturas 900 - 1000 °C sob pressão e gradiente térmico controlados. Zn metálico foi introduzido no reator e, durante o processo de aquecimento, o oxigênio contido no ambiente, reage com a superfície do Zn formando uma camada de ZnO que encapsula o Zn líquido contendo o vapor de Zn gerado. Quando a pressão na cápsula alcança uma pressão crítica trincas são formadas na capa de óxido, permitindo a emissão do vapor de Zn, que se oxida na medida que percorre o reator e, dependendo da sua trajetória, obtêm-se cristais nanométricos e micrométricos de ZnO numa variedade de morfologias. O sistema dinâmico foi desenvolvido num reator de quartzo com as extremidades fechadas e permitindo a injeção controlada de argônio e oxigênio. Em todos os experimentos, predomina a presença de tetrapodos com braços finos piramidais e dimensões na faixa desde poucas centenas de nanômetros até várias micra. Estas nanopartículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica (MEV e MET) e as suas propriedades ópticas foram analisadas por catodoluminescência e fotoluminescência. Imagens monocromáticas por catodoluminescência mostram que a energia de emissão UV é originária do volume, enquanto a verde emana essencialmente da sua superfície, indicando a relação com as lacunas de oxigênio.

Palavras-chave

Oxido de Zinco; Nanoestruturas; Síntese; Caracterização estrutural; Propriedades luminescentes; Microscopia Eletrônica.

Abstract

Guaño, S.E.; Solórzano, I.G.; Moura, F.J.. **Hight luminescent ZnO Nanostructures: Synthesis and Characterzation**. Rio de Janeiro, 2007. 93 p. MSc. Dissertation – Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Zinc Oxide has been synthesized by evaporation, condensation, and oxidation of metallic zinc under atmospheric pressure. Two methods of synthesis, denominated stationary and dynamic, were developed in this study. In the stationary system has the local control of temperature and a alumina tube-furnace reactor has been used. Zn was evaporated at 900-1000°C in an alumina tube under controlled pressure and heating profile. Pieces of Zn were introduced into the alumina tube. During heating, the ambient oxygen reacted with the Zn surface to form a layer of ZnO, which encapsulated the liquid Zn and contained the Zn vapor. When the pressure inside the capsule surpasses the ambient pressure, cracks are formed in the oxide crust, which release the Zn vapor. Zinc oxidizes as it travels though air, and, depending on its trajectory, a variety of morphologies. The dynamic system was based on a quartz tube reactor sealed at both ends and with controlled injection of argon and oxygen while the process takes place at 900 C. One dominant structure is in the form of tetrapods whose ends form the apices of a regular tetrahedron, with dimensions ranging from a few hundred nanometers to several microns. The nature of these nanostructures was characterized by transmission electron microscopy (SEM and TEM) and their optical properties have been studied using and cathodoluminescence. Monochromatic cathodoluminescence images show that the UV emission originates from the bulk of the legs, while the green emission emanates from the surface, indicative of it being related to oxygen vacancies.

Keywords

Zinc Oxide; Synthesis; Nanostructures; Structural Characterization; Luminescent Properties; Electron Microscopy.

Resumen

Guaño, S.E.; Solórzano, I.G.; Moura, F.J.. **Nanoestructuras de ZnO altamente luminiscente: Síntesis y Caracterización**. Rio de Janeiro, 2007. 93 p. Tesis de Maestría — Departamento de Ciência dos Materiais e Metalurgia, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

El óxido de zinc fue sintetizado por evaporación, condensación y oxidación de Zn metálico bajo presión atmosférica. Se desarrollaron dos métodos de síntesis, estacionario y dinámico. En el primero se usó un reactor tubular de alúmina con control local de temperatura. La evaporación de ZnO ocurrió dentro del intervalo de temperatura 900 - 1000 °C en un ambiente de temperatura y presión controlados. Se introduce el Zn metálico en el reactor y durante el proceso de calentamiento, el oxígeno del ambiente reacciona con la superficie de Zn creando una capa de ZnO que encapsula el Zn líquido conteniendo el vapor de Zn generado. Cuando la presión de la cápsula alcanza una presión crítica forma fisuras en la capa de óxido, permitiendo la emisión de vapor de Zn, que se oxida a medida que recorre el reactor y dependiendo de su trayectoria se obtienen cristales nanométricos e micrométricos de ZnO con una variedad de morfologías. El sistema dinámico fue desarrollado en un reactor de cuarzo con los extremos cerrados y permitiendo la inyección controlada de argón y oxígeno (900 °C). En todos los experimentos, predomina la presencia de tretrapodos con brazos finos piramidales e con dimensiones desde pocas centenas de nanómetros asta varios micrómetros. Estas nanopartículas fueron caracterizadas por microscopía electrónica (MEV e MET) y sus propiedades ópticas fueron analizadas por catodoluminiscencia y fotoluminiscencia. Imágenes monocromáticas de catodoluminiscencia muestran que la energía de emisión UV se origina en el volumen, mientras que la verde emana principalmente de la superficie, indicando su relación con las vacancias de oxígeno.

Palabras-clave

Oxido de Zinc; Nanoestructuras; Síntesis; Caracterización estructural; Propiedades luminiscentes; Microscopía Electrónica.

Sumário

1	Introdução	13
2	Revisão Bibliográfica	15
2.1	Óxido de Zinco (ZnO)	15
2.1.1	Generalidades	15
2.1.2	Métodos de síntese	16
2.1.3	Propriedades Luminescentes	18
2.1.4	Aplicações	20
2.1.5	Mecanismos de Nucleação a partir da Fase Vapor	22
3	Procedimento Experimental	24
3.1	Estudo termodinâmico	24
3.2	Síntese do ZnO por reação do Zn(v) com o oxigênio	26
3.2.1	Síntese com o Sistema Estacionário	26
3.2.2	Síntese com o Sistema Dinâmico	28
4	Técnicas Analíticas para a Caracterização de ZnO	31
4.1	Difração de Raios-X (DRX)	31
4.1.1	Geração de Raios-X	31
4.1.2	Lei de Bragg e índice de Polarização	32
4.1.3	Difração de Raios-X de Amostras em pó	33
4.2	Espectroscopia por Dispersão de Energia Característica de Raios-X (EDS)	34
4.2.1	Instrumentação do EDS	35
4.3	Microscopia Eletrônica (ME)	36
4.3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	36
4.3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)	39
4.4	Fotoluminescência (PL)	41
4.5	Catodoluminescência (CL)	43
5	Resultados e Discussão	47
5.1	Sistema estacionário	47
5.1.1	Cristais Macroscópicos	49
5.1.2	Cristais nanoestruturados	52
5.2	Sistema Dinâmico	65
5.2.1	Análise Estrutural	67
5.3	Análise Comparativa dos sistemas	75
6	Conclusões	77
7	Trabalhos Futuros	79
A	Parâmetros instrumentais	84
A.1	Sistema Estacionário	84
A.1.1	Velocidade de Aquecimento do Forno	84
A.1.2	Perfil de temperatura	86

A.2 Sistema Dinâmico	88
A.2.1 Perfil de Temperatura do Forno	90
B Descrição dos fluxos no sistema dinâmico sob condições ideais	91

Lista de figuras

2.1	Esquema da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO.	16
2.2	Esquema do reator tubo duplo.	18
2.3	Fotoluminescência e lacunas de oxigênio.	19
2.4	Fotoluminescência de nanoestruturas de ZnO preparadas sob diferentes condições.	20
2.5	Espectro de fotoluminescência do <i>wafers</i> de ZnO.	22
2.6	Proposta esquemática do núcleo com quatro monocristais hexagonais.	23
3.1	Pressão de vapor comparativa do reagente utilizado para a síntese de ZnO.	24
3.2	Diagrama de composição de equilíbrio.	25
3.3	Desenho esquemático e fotografia do sistema para a síntese de ZnO.	26
3.4	Regiões de coleta de amostras.	27
3.5	Desenho esquemático do sistema dinâmico para síntese de ZnO.	28
3.6	Regiões de recolhimento de pó dentro do sistema dinâmico.	29
4.1	Radiação característica dos raios-X.	32
4.2	Espectro EDS típico de partículas de ZnO.	34
4.3	Esquema de detector para análise EDS.	35
4.4	Interação dos elétrons com a matéria.	36
4.5	Esquema dos elementos do MEV.	37
4.6	Esquema do evaporador.	38
4.7	Esquema dos elementos do MET.	39
4.8	Esquema do espectroscópio de PL.	41
4.9	Espectros PL típicos do ZnO.	42
4.10	Esquema dos mecanismos de emissão para a caracterização com PL.	43
4.11	Modelo da produção de sinal CL.	44
4.12	Esquema equipamento para CL.	44
4.13	Imagens de espectroscopia CL.	46
5.1	Conjunto de imagens em MET e MEV.	48
5.2	Imagens de microscopia óptica mostrando a morfologia apresentada pelos cristais macroscópicos.	50
5.3	Imagens MEV mostrando a morfologia apresentada por os cristais macroscópicos.	50
5.4	Imagens de elétrons secundários apresentando a degradação dos cristais de ZnO.	51
5.5	Espectro de DRX das partículas coletadas da <i>Zona 1</i> da experiência a 1000°C.	52
5.6	Imagens de Elétrons Secundários de cristais de ZnO provenientes da <i>Zona 3</i> .	53
5.7	Imagens de elétrons secundários mostrando as morfologias apresentadas pelas partículas de ZnO.	54
5.8	Luminescência ZnO sob luz UV.	55
5.9	Espectros PL obtidos em temperatura ambiente (25°C).	56

5.10	Espectros PL adquiridos em 11,2 K.	57
5.11	Micrografias de MET do tetrapodo de ZnO.	58
5.12	Espectro de fololuminescência de baixa temperatura de tetrapodos de ZnO.	59
5.13	Espectro de Catodoluminescencia a temperatura ambiente de tetrapodos de ZnO.	61
5.14	Imagens CL monocromáticas e um tetrapodo individual de ZnO.	62
5.15	Imagens em MET de uma plaqueta de ZnO mostrando sensibilidade ao feixe de elétrons.	64
5.16	Caminho percorrido estimado para os fluxos.	65
5.17	Análise comparativa dos difratogramas de raios-X.	68
5.18	Imagens de elétron secundários das partículas coletadas da experiência 1.	69
5.19	imagem de elétrons secundários das partículas coletadas na experiência 5.	70
5.20	Imagens de elétron secundários das partículas coletadas na experiência 9.	70
5.21	Imagens de elétron secundários das partículas coletadas na experiência 12.	71
5.22	Imagens de elétrons secundários das partículas da camada 1.	73
5.23	Imagens obtidas no MET das partículas da camada 1.	74
A.1	Gráfico do acréscimo da temperatura do forno em função do $\ln(\Delta t)$.	85
A.2	Gráfica do perfil de temperatura do reator do sistema estacionário.	86
A.3	Gráfico da calibração do fluxo de ar.	88
A.4	Gráfico da calibração do fluxo do argônio.	89
A.5	Gráfico do perfil de temperatura do reator do sistema dinâmico.	90
B.1	Caminho percorrido estimado para os fluxos.	91

Lista de tabelas

3.1	Vazões de argônio e ar utilizadas na realização das experiências	30
5.1	Comprimentos de onda e valores de energia dos picos selecionados para a imagem CL.	63
5.2	Relatório dos resultados qualitativos das experiências	67
A.1	Taxa de aquecimento do forno no sistema estacionário.	84
A.2	Dados experimentais para traçar o perfil de temperatura.	87
B.1	Seções transversais das regiões percorridas pelos gases.	92
B.2	Velocidades espaciais.	93