

## 2

### Revisão Bibliográfica

Neste capítulo serão descritas as propriedades do Óxido de Zinco (ZnO) e os avanços que houve na pesquisa deste interessante material através dos anos.

Esta descrição abrange tanto a síntese como as propriedades luminescentes que o ZnO apresenta.

#### 2.1

##### Óxido de Zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) tem sido um material muito utilizado através dos anos, adquirindo um papel importante no desenvolvimento da eletrônica, principalmente na área da optoeletrônica, sendo as propriedades fotoluminescentes àquelas que têm despertado grande interesse para a comunidade científica nestes últimos anos.

Entre os materiais mais utilizados na área da optoeletrônica, há materiais como os nitretos de Galio (GaN), Alumínio (AlN) e Índio (InN) e as combinações entre estes.

Recentemente, foi descoberto que o ZnO tem propriedades parecidas com o GaN. Os *band-gap* de energia dos ZnO e do GaN são aproximadamente iguais, mas a ligação excitônica do ZnO é de aproximadamente 2,5 vezes maior que a do GaN [8]. Este valor indica que o exciton do ZnO requer maior energia para se dissociar. Com estes antecedentes, pode-se dizer que o ZnO apresenta maior estabilidade ao incremento de temperatura.

##### 2.1.1

###### Generalidades

O ZnO é um composto químico, insolúvel na água, mas solúvel em ácidos e bases. Os cristais de ZnO apresentam efeitos piezoelétricos e são termocrômicos (mudam de cor quando são aquecidos, e retornam à cor original

ao serem resfriados). O ZnO tende a se decompor em vapor de zinco e oxigênio em 1975°C, aproximadamente [9].

O ZnO geralmente cresce na estrutura cristalina hexagonal wurtzita, com os parâmetros de rede  $a = 0,325 \text{ nm}$  e  $c = 0,512 \text{ nm}$  [1]. Os átomos de Zn estão tetraedricamente coordenados com quatro átomos de oxigênio, onde os elétrons da camada  $d$  do Zn hibridizam com os da camada  $p$  do oxigênio, formando camadas alternadas de Zn-O [8]. Esta coordenação tetraédrica é tipicamente  $sp^3$  da ligação covalente, mas estes materiais têm uma característica substancialmente iônica, então pode-se dizer que o ZnO apresenta uma ligação química mista [10]. A Figura 2.1 esquematiza as ligações atômicas entre os átomos de zinco com os de oxigênio, para formar a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO.

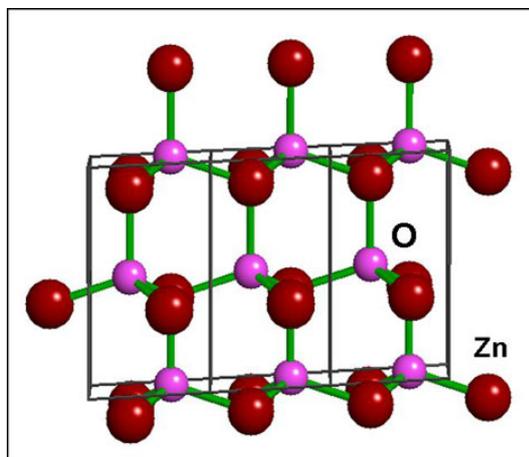


Figura 2.1: Esquema da estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, mostrando a estrutura de camadas alternadas de Zn e  $O_2$ .

O *band-edge* de energia típica do ZnO se encontra, aproximadamente em  $E_g = 3,2 \text{ eV}$  Ref. [1,8,11]. Esta energia poderia ser mudada colocando-se dopantes dentro da rede cristalina do ZnO, alterando as propriedades intrínsecas deste, fazendo com que o mesmo possa ser utilizado na construção de diversos dispositivos [12]. Estes dispositivos podem ser varistores, diodos laser, fotocélulas, entre outros.

### 2.1.2

#### Métodos de síntese

Os principais processos para a realização da síntese de cristais de ZnO são: sol-gel, hidrotérmico [3,4], *metalorganic vapor deposition* (MOCVD) [5] e a síntese em fase vapor [1,6,7]. Estes processos podem contar com a presença de catalisadores, sendo usados geralmente para incentivar o crescimento epitaxial

das partículas de ZnO. Este tipo de crescimento pode resultar interessante para a utilização em diferentes dispositivos eletrônicos ou optoeletrônicos.

Em 2002, Abduev et al. [13] levaram o processo de síntese do ZnO em um forno tubular aberto, realizando deposição do ZnO em células de grafite. No trabalho referido, reporta-se que: quando o forno sobrepassa a temperatura de 1000°C, um filme de óxido de zinco, que cobre a superfície do zinco se rompe e libera vapor de zinco dentro do reator; o vapor metálico se desloca através do reator até se depositar nas células de grafite, e se observa um crescimento do tipo dendrítico. A equipe de Abduev estabeleceu que o crescimento de estruturas dendríticas se deve à utilização das células de grafite para a deposição. Observando-se que, quando uma partícula do zinco reagente é aquecida em um ambiente contendo oxigênio em uma temperatura sobre o ponto de ebulição, a amostra apresenta um processo em cascata, envolvendo; oxidação, rompimento da cápsula de óxido e a liberação do vapor de zinco e de pequenas gotas de zinco metálico.

Em 2002, Y. Dai et al. [6] sintetizaram ZnO, localizando partículas de Zn em um cadinho dentro de um forno horizontal, com temperatura e pressão controlada. O produto deste experimento apresentou uma aparência “lanosa”. Observados por microscopia eletrônica, se evidencia a presença de tetrapodos com braços que apresentam um comprimento de 2 até 3  $\mu m$ . No trabalho realizado pela equipe de Dai consta a análises por difração de Raios-X, mostrando que os parâmetros de rede apresentados pelas partículas são  $a = 0,324\text{ nm}$  e  $c = 0,519\text{ nm}$ .

Em 2003, Xu et al. [14] sintetizaram ZnO mediante o transporte de vapor de Zn em ar, usando como reagente partículas de ZnO misturadas com pó de grafite. Esta mistura foi localizada em um tubo de quartzo com um dos extremos fechado. Foi utilizado Si com orientação [001] como substrato, sendo localizado dentro do tubo de quartzo para coletar as nanoestruturas, conseguindo que o crescimento das nanoestruturas aconteça, principalmente, com orientação [002]. A morfologia depende da temperatura de crescimento. *Nanorods* com morfologia de couve flor cresceram rapidamente no centro do reator. O crescimento estendeu-se desde o centro até os extremos do substrato. Estas partículas apresentam *nanorods* desordenados com o incremento do tempo de crescimento.

Em 2005, Chen et al. [15] sintetizaram nanoestruturas de ZnO em um forno horizontal de alta temperatura, tendo como reator um tubo duplo de quartzo, e como substrato filmes de ouro depositados em alumina (Figura 2.2). Se utilizou uma mistura de ZnO e pó de grafite em relação (1 : 1), que foi localizado no extremo fechado do tubo de quartzo pequeno. O tubo pequeno

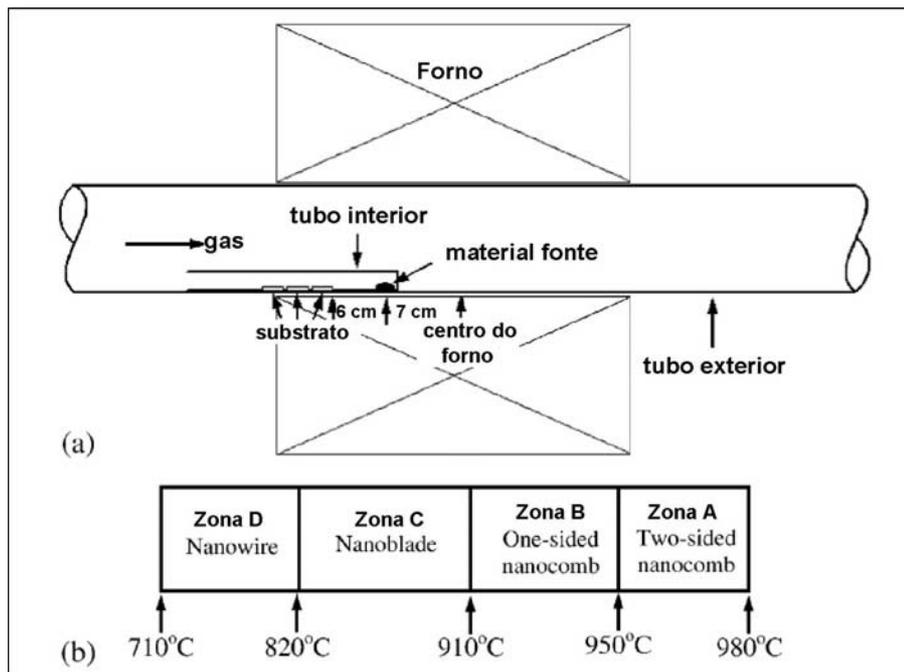


Figura 2.2: Esquema do reator utilizado por Chen [15] mostrando zonas de temperatura.

é localizado no interior do tubo maior, se localizando em  $7\text{ cm}$  à esquerda do centro do forno com o extremo aberto de frente ao fluxo de argônio. O sistema é levado até  $2 \cdot 10^{-2}\text{ torr}$  e a síntese acontece em  $1020^\circ\text{C}$ , por um período de  $20\text{ min}$ , sob a vazão de argônio de  $100\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$  e a vazão de ar se localizando em  $50\frac{\text{cm}^3}{\text{min}}$ . A equipe de Chen afirma que os mecanismos de crescimento estão fortemente relacionados com a temperatura de crescimento e com o tipo de nanoestruturas apresentado.

### 2.1.3 Propriedades Luminescentes

As partículas de ZnO provocam especial interesse, porque apresentam uma alta energia de ligação excitônica, sendo de  $\approx 60\text{ meV}$ . Este valor indica que a estrutura do ZnO tem alta estabilidade mecânica e térmica.

A luminescência na faixa do verde tem sido atribuída à presença de lacunas de oxigênio. Em 1996, Vanheusden [16] tem estudado a emissão no verde no comprimento de onda de  $510\text{ nm}$ , correlacionando a concentração de portadores livres com a densidade das lacunas de oxigênio. Isto pode-se observar na Figura 2.3.

A Figura 2.3 mostra o estudo realizado por Vanheusden e sua equipe. Reduziram progressivamente o pó de ZnO e mediram as propriedades

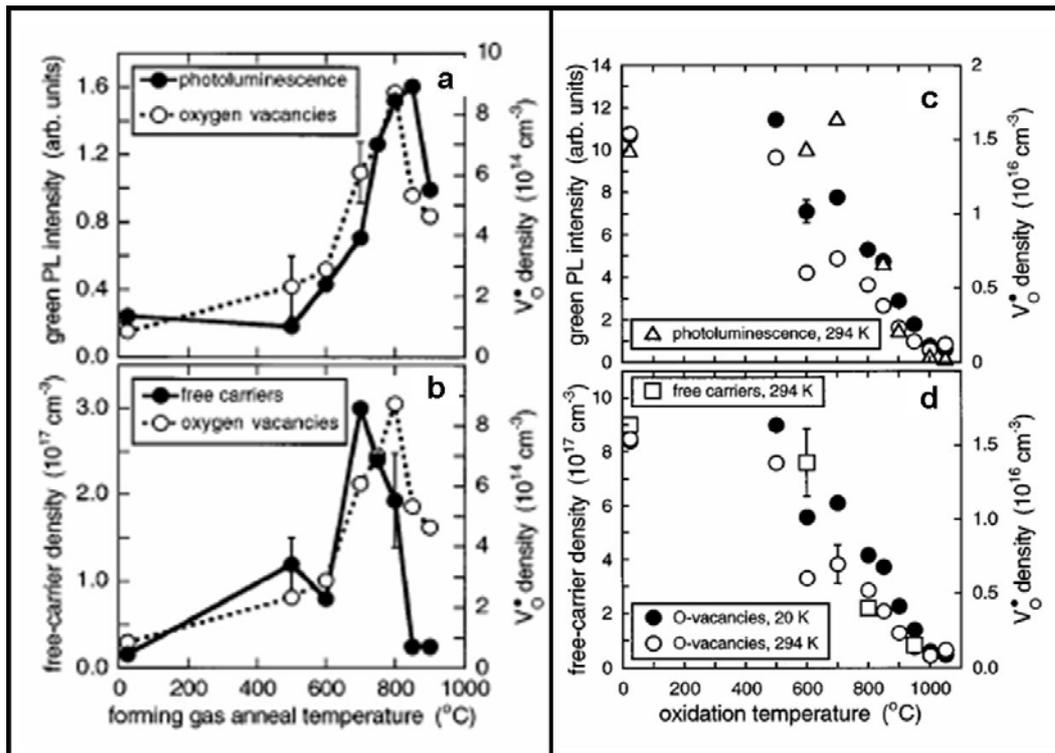


Figura 2.3: Intensidade de (a) pico de emissão verde, (b) densidade de portadores livres (elétrons) para um pó de ZnO em função da temperatura de redução, (c) intensidade de emissão verde (d) densidade de elétrons para um pó  $\text{ZnO} : \text{Zn}$  vs a temperatura de oxidação [16].

luminescentes apresentadas, após um período de recozimento em um ambiente redutor, em uma temperatura dada. Isto comparado com a oxidação de um pó composto de  $(\text{ZnO}:\text{Zn})$ , agora recozido em um ambiente oxidante. Todas as medições de fotoluminescência (PL) e de densidade eletrônica foram realizadas na temperatura ambiente. Para Vanheusden e os seus colaboradores, fica claro que a luminescência no verde é por causa da recombinação das lacunas de oxigênio e dos elétrons livres com buracos (ausência de elétrons) localizados na banda de valência.

Em 2003, Meyer et al. [17] afirmaram que no espectro da fotoluminescência aparece um pico na energia de  $3,22 \text{ eV}$ . Este pico pode ser relacionado com o par doador-receptor. Meyer afirma que este par é incorporado na estrutura do ZnO no momento do crescimento, e pode se localizar num nível de impureza profundo.

Roy et al. [18] estudaram as propriedades luminescentes do ZnO. Este estudo foi focado na relação entre a umidade e a luminescência. Para isto eles analisaram diferentes gases de arraste: ar, argônio e nitrogênio, sendo que os dois últimos foram utilizados nas modalidades seco e misturado com va-

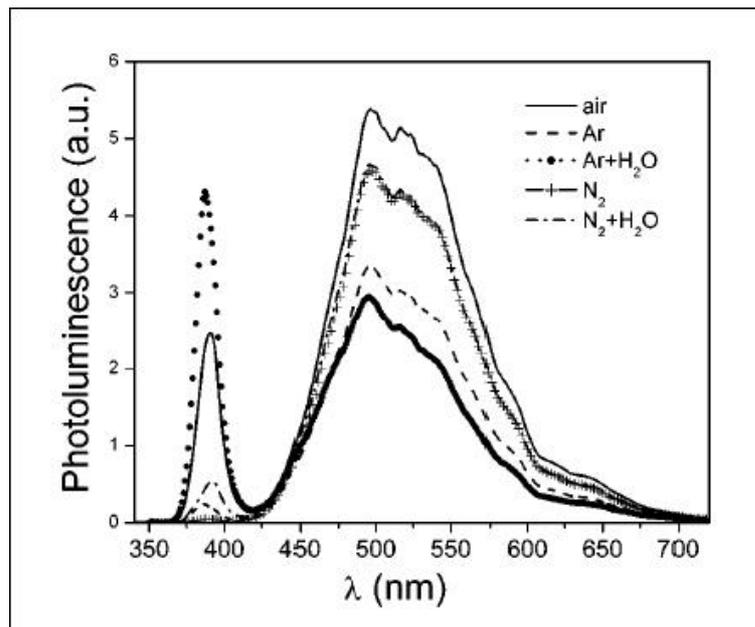


Figura 2.4: Fotoluminescência de nanoestruturas de ZnO preparadas sob diferentes condições [18].

por de água. Na Figura 2.4 pode-se observar uma análise comparativa dos estudos feitos por fotoluminescência das partículas produzidas com estes diferentes gases. Foram encontradas diferenças significantes na luminescência na faixa do visível e ultravioleta. Nanoestruturas fabricadas sob a influência de fluxo de argônio úmido mostram maior emissão na faixa do UV que aquela apresentada no verde. Apresentando uma morfologia de tetrapodos nanoestruturados de tamanho médio pequeno. Outro fator que poderia interferir com as propriedades fotoluminescentes do ZnO é o tamanho apresentado pelas nanoestruturas produzidas. As morfologias obtidas no trabalho referido, segundo os autores, depende da quantidade de oxigênio presente na câmara de reação.

No que se refer à emissão ultravioleta, Moticone et al. [19] encontraram que esta acontece na faixa de 280 até 380 nm. A banda de emissão UV tem sido atribuída ao *band-gap* de fluorescência dos diferentes *clusters*, que apresentam vários tamanhos. No trabalho referido, se afirma que existe alta sensibilidade entre a função de onda e o tamanho da partícula.

#### 2.1.4 Aplicações

O ZnO tem sido usado para a fabricação de vários dispositivos eletrônicos, como varistores, diodos laser, fotocélulas, sensores de pressão, entre outros. O ZnO tem sido utilizado também na área da medicina, em cremes para secagem

de feridas, e ainda como componente ativo do bloqueador solar. Nesta revisão se estudará os varistores e os diodos laser.

Olsson et al. [11], em 1988 fizeram um estudo do material usado para a construção de varistores e encontrou que é constituído de: grãos de ZnO dopados com manganês, cobalto e níquel, pequenos grãos espinais, os quais posteriormente crescem formando grãos de ZnO durante a sinterização. Também faces intergranulares ricas em Bi (nomeados  $\alpha - Bi_2O_3$ , pirocloro e uma fase amorfa), e uma pequena proporção de ZnO-ZnO interfacial a qual não tem filme intergranular, embora o bismuto tenha sido segregado. Olsson afirma que a microestrutura granular é em grande parte o resultado de processos que acontecem durante a sinterização em fase líquida e subsequente resfriamento à temperatura ambiente.

Uma maneira interessante de usar o ZnO é na fabricação de sensores de gás. Em 2003, Katsarakis et al. [20] estudaram filmes policristalinos de ZnO com espessuras de 150 e 1000 nm depositados em substrato de sílica, para ser usado como sensor de ozônio. No trabalho referido, encontrou-se que o *band-gap* óptico destes filmes tem uma dependência forte com a temperatura de deposição, indicando que essa propriedade decresce com o incremento da temperatura. Os filmes estudados apresentaram um crescimento na orientação preferencial ao longo do eixo *c*, quando depositado à temperaturas menores que 200°C, sendo este efeito majoritariamente para filmes de memória. Nas deposições em altas temperaturas, os filmes apresentam uma relação cristalina aleatória. Os filmes de ZnO com espessura de aproximadamente 150nm, que foi depositada à temperatura ambiente, apresentam alta sensibilidade à presença do ozônio, repetindo ciclos de fotoredução-oxidação. Os resultados do trabalho citado, sugerem que as superfícies ultra-finas contribuem á fotocondutividade em filmes policristalinos de ZnO e observa-se que a condutividade pelo volume acontece depois da re-oxidação.

Em 2003, Aoki et al. [12] fabricaram diodos de ZnO. Para a realização da dopagem, tem sido usado um laser fosforescente, dopando uma camada de ZnO de forma a se converter em um semicondutor *tipo-p*. Esta camada é depositada sobre um substrato de ZnO *tipo-n*. Este diodo apresentou propriedades eletroluminescentes conseguindo emitir desde luz branca até ultravioleta, isto na temperatura de 110 K. O espectro apresentado por estes diodos mostra um pico com intensidade máxima entre 370 e 380 nm (Figura 2.5), este pico foi atribuído à emissão de *band-edge*, e segundo pico na região de 400 até 500 nm, que está ligado à presença de estado de energia dos defeitos.

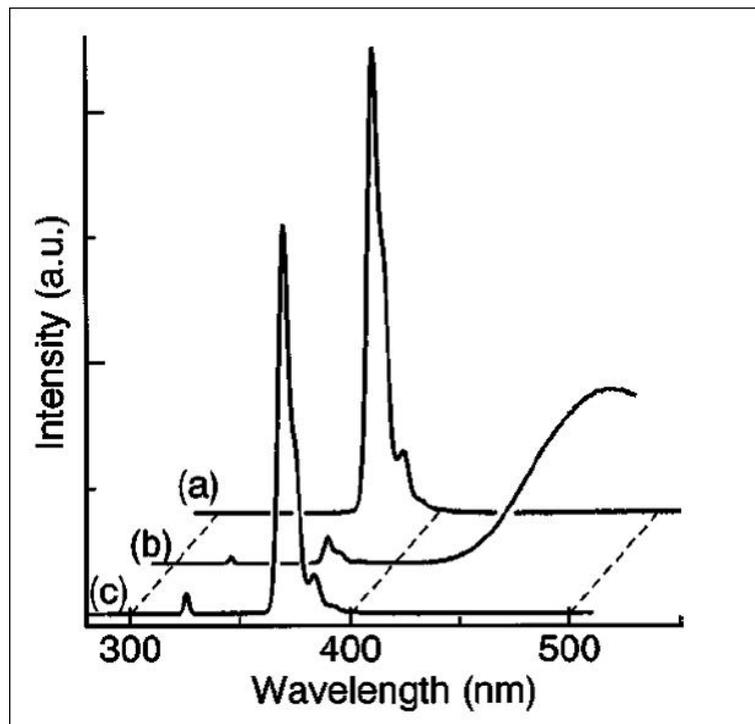


Figura 2.5: Espectro de fotoluminescência do *wafers* de ZnO: (a) sem tratamento; (b) após de radiação com excimer-laser em uma atmosfera de nitrogênio altamente pressurizada; (c) em uma atmosfera de oxigênio altamente pressurizada [12].

### 2.1.5

#### Mecanismos de Nucleação a partir da Fase Vapor

Em 1997, Nishio et al. [21], propôs que o crescimento do ZnO acontece mediante uma transformação de fase; de um núcleo cúbico em um tetraédrico. Neste modelo a transformação acontece mediante a formação de maclas na rede cristalina no núcleo o que dá como resultado um cristal hexagonal multiplamente maclado. Este modelo antecipa que no interior dos núcleos se formarão entre quatro e seis maclas, que posteriormente darão lugar a la formação dos braços dos tetrapodos.

Em 2005, Ronning et al. [1] realizaram um estudo baseado nas observações feitas no núcleo do tetrapodo, como se observa na Figura 2.6(c). A teoria desenvolvida por ele propôz, que o núcleo do tetrapodo é formado de quatro grãos de estrutura hexagonal, que estão diretamente relacionados com os quatro braços alargados.

Os quatro grãos pequenos formam uma estrutura tetraédrica distorcida, que tem uma quantidade de defeitos estruturais necessários para diminuir as tensões intergranulares. Os grãos que conformam o do núcleo podem ser em número de 4, 6 e 8, e correspondem aos estados de menor energia, resultando

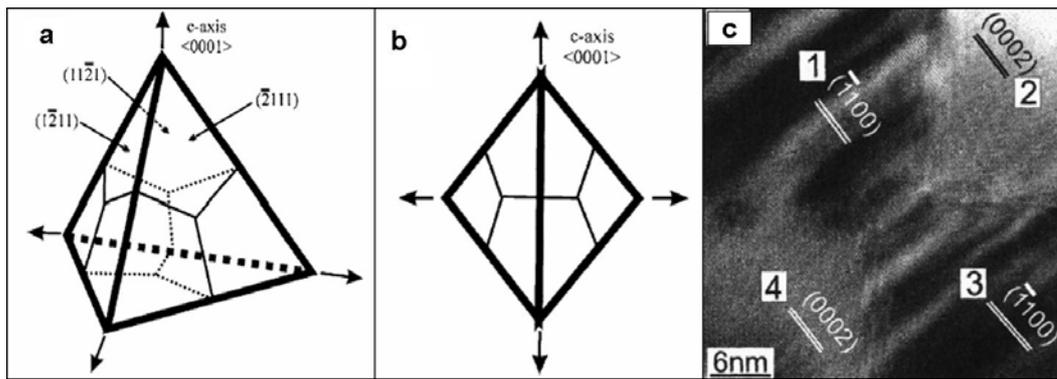


Figura 2.6: Proposta esquemática do núcleo com quatro monocristais hexagonais. (a) Imagem em perspectiva (b) corte visto através da borda mostrando uma das interfaces em forma de H. (c) Imagem em alta resolução em MET do núcleo de um tetrapodo, mostrando coerência com a teoria dos quatro grãos hexagonais, separados por interfaces que tem a forma de H [1].

em núcleos estáveis.

Ronning e os seus colaboradores consideram que as superfícies  $[0001]-Zn$  e  $[000\bar{1}]-O$  têm a mais alta energia para a estrutura wurtzita do ZnO, devido à característica polar que esta apresenta ( $\sigma \approx 4 \frac{J}{min}$ ), portanto o crescimento de nanopartículas com a morfologia na qual a superfície polar  $[0001]$  é favorável. A Figura 2.6 apresenta uma esquematização do modelo proposto.

Na Figura 2.6(a) pode-se observar um tetraedro dipiramidal, que está composto de quatro grãos equivalentes. Cada monocristal hexagonal de ZnO localiza-se em um dos extremos do tetraédro, e as bordas dos grãos localizam-se ao longo da bissetriz entre os extremos e a superfície, como indicado por linhas finas mostrada da Figura 2.6(a).

O modelo de quatro grãos proposto por Ronning, mostrado na Figura 2.6(a), é energeticamente favorável, por causa de que o tetraedro teria uma razão ( $r$ ) mínima entre as áreas da borda do grão e das áreas superficiais. Além disso, o trabalho referido reporta que o tetraedro do modelo teria  $r \approx 0,2$ , comparado com outras formações de grãos múltiplos, com morfologia tipo cúbica, com seis grãos ( $r \approx 0,71$ ) e octaédrica com oito grãos ( $r \approx 0,87$ ). Deste ponto de vista, a formação de um núcleo octaédrico com oito superfícies  $[0001]$  por um lado, mostra que a presença de grandes áreas de contorno de grão é desfavorável. Considerando a energia requerida para a formação de um núcleo tetraédrico pode-se dizer que é energeticamente mais favorável. Um modelo de núcleo tetraédrico é mostrado na Figura 2.6(b) e confirmado na imagem obtida em alta resolução do núcleo de um tetrapodo mostrado na Figura 2.6(c).