

4

Técnicas Analíticas para a Caracterização de ZnO

O material produzido no presente estudo foi analisado por diversas técnicas para a caracterização da estrutura cristalina, morfologia, tamanho de partícula e das propriedades fotoluminescentes que os cristais de ZnO apresentam.

A seguir, serão descritas as técnicas usadas para a caracterização dos cristais sintetizados

4.1

Difração de Raios-X (DRX)

4.1.1

Geração de Raios-X

Os raios X são ondas eletromagnéticas de comprimentos de onda entre 0,05 e 0,25 nm que ocupam uma posição intermediária entre o ultravioleta e a radiação gama no espectro eletromagnético. São produzidos quando partículas carregadas com alta energia cinética são desaceleradas rapidamente. Apresentam um espectro contínuo chamado de radiação branca que se pode observar na Figura 4.1.

A origem dos raios-X está na radiação gerada por um alvo quando os elétrons que colidem com o mesmo excedem certa energia cinética (tensão de aceleração). Esta radiação característica resulta da retirada dos elétrons mais internos de um átomo pelos elétrons incidentes. Esses elétrons arrancados correspondem às camadas eletrônicas K, L, M, etc. O espaço deixado pelo elétron na camada provoca um rearranjo das demais camadas eletrônicas e os elétrons das camadas mais afastadas do núcleo pulam para uma das camadas mais internas, liberando energia, que pode ser emitida na forma de um fóton de raios-X ou na expulsão de um outro elétron da camada mais externa, chamado de elétron Auger. A energia liberada é intrínseca de cada material e corresponde à diferença de energia entre as duas camadas envolvidas. A radiação gerada no processo pode, portanto, ser empregada para fazer uma análise química

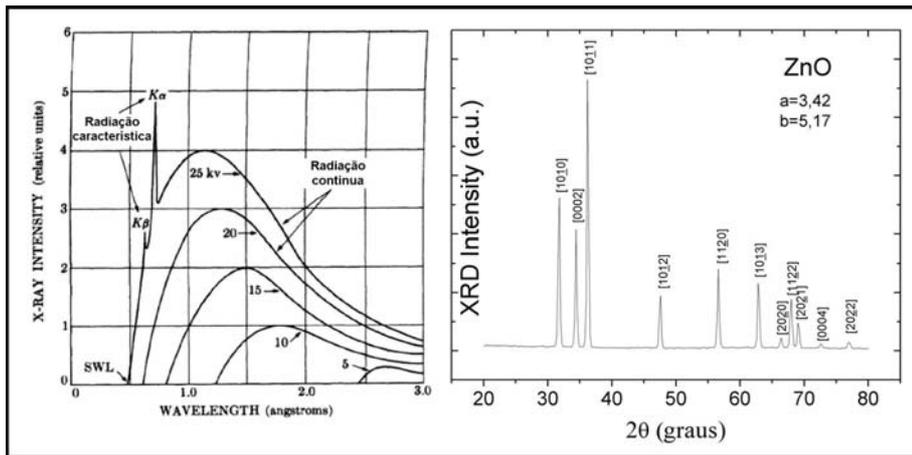


Figura 4.1: Radiação característica dos raios-X, mostrando os picos K_{α} e K_{β} [22]

do material, já que a resposta do material à incidência da radiação X pode ser análoga a uma “impressão digital” do material [23]. Apresenta-se um difratograma característico do ZnO na Figura 4.1.

4.1.2 Lei de Bragg e índice de Polarização

A lei de Bragg define as condições para obter difração de raios-X quando estes incidem sobre um material cristalino e esta definida pela equação:

$$2d_{(hkl)}\text{sen}(\theta) = n\lambda \quad (4-1)$$

onde $d_{(hkl)}$ é a distância medida em ângstroms entre os planos (hkl), θ o ângulo entre o feixe incidente de raios-X e um plano atômico da rede cristalina, sendo n um número inteiro que indica a ordem da difração, hkl são os índices de Miller associados ao plano, e λ o comprimento de onda da linha característica de raios-X que se gera no tubo.

O ângulo de reflexão para um conjunto particular de planos (hkl) da rede é:

$$2\theta = 2\text{sen}^{-1} \left[\frac{\lambda}{2d_{(hkl)}} \right] \quad (4-2)$$

A reflexão acontece só em aqueles ângulos onde a dispersão dos raios incidentes estiverem em fase. Isso significa que a diferença de trajetórias é um múltiplo inteiro do comprimento de onda.

A intensidade relativa da reflexão ($I_{(hkl)}$), integrada como a área relativa sob a curva também de reflexão em função do 2θ , está dada por:

$$I_{(hkl)} = |F|^2 m \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) e^{-2M} \quad (4-3)$$

Onde F é o fator de estrutura da reflexão hkl e está determinado pelas posições dos átomos, pelos seus fatores de dispersão e fases; m é o fator de multiplicidade e consiste no número de planos diferentes em uma estrutura que tem simetria equivalente; o termo trigonométrico é o fator de Lorentz de polarização para difratometria de amostras em pó; o fator de estrutura e^{2M} está associado com a vibração térmica dos átomos em torno da sua posição principal. Este fator de estrutura em geral é omitido para a difração de amostras em pó.

4.1.3

Difração de Raios-X de Amostras em pó

Com o objetivo de ter resultados satisfatórios na difração de amostras em pó, é preciso que o número de cristalitos que contribuem a cada reflexão seja o mínimo necessário para gerar valores corretos e reprodutíveis, e que a preparação da amostra não gere orientações preferenciais. Estas condições são satisfeitas por um pó fino com tamanho de cristalito menor que $5\mu\text{m}$.

O recolhimento de dados de difração se realiza para ângulos de incidência maiores que 5 ou 6 graus, devido à rápida diminuição da intensidade para ângulos menores. Um difratograma de amostras em pó é um conjunto de reflexões nos quais os parâmetros de rede e as intensidades relativas são únicos para cada substância cristalina. Esta propriedade permite identificar uma substância ao comparar o seu difratograma com o de outra substância conhecida (ou difratograma padrão). Bases de dados para padrões de difração, conhecido como Powder Diffraction File (PDF), são mantidos pelo Joint Committee Powder Diffraction Standards (JCPDS) [24]

A análise estrutural dos cristais de ZnO foi realizada em duas etapas. As partículas obtidas pelo método estacionário foram analisadas pelo Departamento de Física da Universidade Estadual do Arizona. Usando a radiação do $\text{Cu} - K_{\alpha}$ ($\lambda = 1,54056$ ângstroms), na faixa de 20 até 80 graus com passo de 0,06 graus por segundo. Os dados obtidos foram analisados por comparação com os padrões PDF.

Para o estudo das amostras do sistema dinâmico apresentadas nesta dissertação se utilizou o difratômetro de Raios-X Modelo D5000 marca SIEMENS, operado em 40 kV e 35 mA de corrente. Trabalhou-se com a radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,456$ amstroms), na faixa de 5 até 70 graus (2θ), com passo de 0,01 grau

por segundo. A análise se fez por comparação usando o programa EVA, e a base de dados de JCPDS para identificação dos picos.

4.2

Espectroscopia por Dispersão de Energia Característica de Raios-X (EDS)

A espectroscopia de Raios-X por energia dispersada (EDS ou EDX) é uma ferramenta analítica predominante para caracterização química. Este tipo de espectroscopia caracteriza a interação entre um feixe de elétrons e a matéria, analisando os raios-X produzidos. Sua capacidade analítica se deve em parte ao princípio fundamental de que cada elemento da tabela periódica tem uma única estrutura eletrônica e uma única resposta energética à interação elétrons-matéria [25].

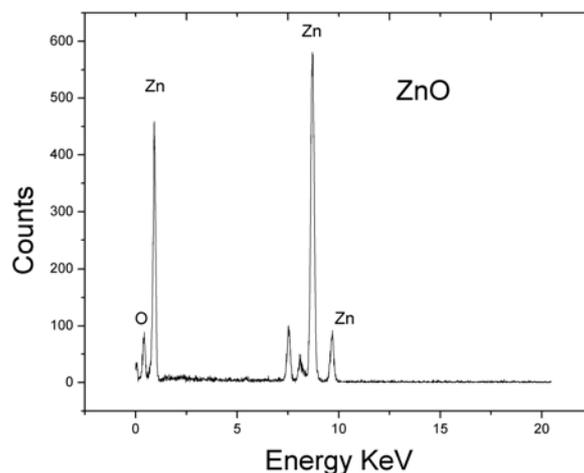


Figura 4.2: Espectro EDS típico de partículas de ZnO.

Quando um buraco é gerado em um dos níveis internos, o átomo pode se desexcitar por emissão de raios-X. Os raios-X estão nivelados de acordo com os estados de energia inicial e final dos elétrons que fazem a transição para preencher o buraco no nível K ou L aumentando a quantidade de elétrons que sofrem a transição. Por exemplo, a transição do nível L para o K dá como resultado a emissão do raios-X K_{α} e a transição M para o K resulta na emissão do raios-X K_{β} . Os raios-X tipo K_{β} sempre são mais energéticos que os raios-X tipo K_{α} . Os raios-X produzidos através deste processo são chamados de característicos dos elementos envolvidos e sempre se emitem isotropicamente [26].

Além dos raios-X característicos, pode-se gerar raios-X não característicos por um elétron muito acelerado, através de um processo chamado de *Bremstrahlung*. Classicamente este processo pode ser visto como um elétron de alta energia sendo absorvido pelo campo atômico da amostra. Esta mudança de velocidade que resulta da emissão de raios-X. *Bremstrahlung* gera uma radiação de fundo contínuo no espectro de raios-X e pode ser removido para quantificar a emissão de raios-X característicos [26]. Um típico espectro do EDS de uma amostra de ZnO pode se observar na Figura 4.2.

4.2.1 Instrumentação do EDS

Quase todos os microscópios eletrônicos analíticos aplicam espectrômetros de dispersão de energia de estado sólido para medir a intensidade dos raios-X emitidos das amostra. O detector de estado sólido usualmente consiste de um cristal de lítio sendo resfriado em nitrogênio líquido. O esquema do detector pode ser visto na Figura 4.3. Em detectores recentes, normalmente o cristal de lítio é protegido de contaminantes do vácuo do microscópio por uma fina janela protetora de Berílio, localizada antes do cristal. Esta janela tem a inconveniência de atenuar o efeito dos raios-X com energia menor que 3 keV absorvendo os raios-X com energia sob 1 keV.

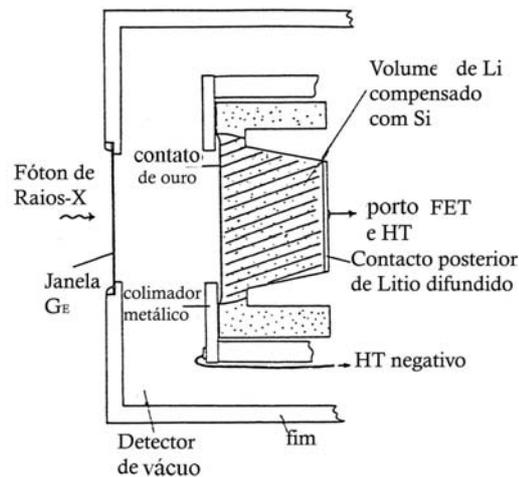


Figura 4.3: Esquema de detector para análise EDS feito de Li e equipado com uma janela de Ge.

Raios-X com energia maior que 20 KeV podem atravessar o detector sem serem absorvidos causando uma diminuição da eficiência do detector. Os detectores de Silício são muito utilizados para medir espectros na faixa de entre

0-20 keV. Os detectores de germânio são usados com uma faixa melhorada de eficiência na detecção entre 20-40 keV.

Em geral os detectores de EDS tem uma efetividade em torno de 0,1 a 0,2 sr. com respeito à amostra. Conseqüentemente a eficiência total de coleção é muito pobre chegando a ser ao redor de 1 por cento.

A análise por EDS nas amostras de ZnO foi feita durante os estudos no MEV e MET. As amostras foram preparadas de acordo com as necessidades de cada microscópio

4.3 Microscopia Eletrônica (ME)

4.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento apropriado para o estudo da superfície dos sólidos em alta magnificação. Comparável a microscopia óptica, mas com melhor resolução e profundidade de foco. Isto ocorre porque a interação dos elétrons com a matéria traz maior quantidade de informação que a luz [27]. Os sinais gerados pela interação dos elétrons com a superfície da amostra podem ser observados na Figura 4.4

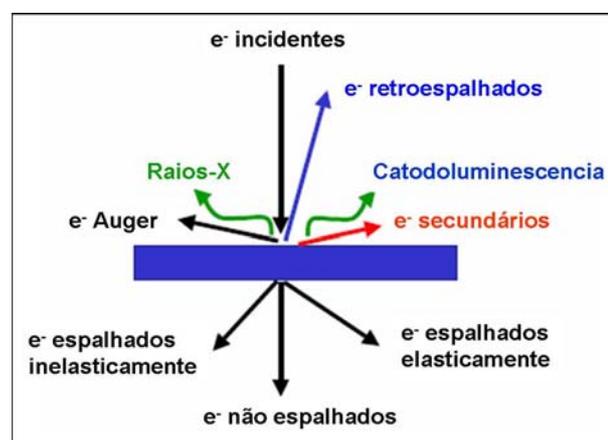


Figura 4.4: Interação dos elétrons com a matéria [28].

As imagens são obtidas pela conversão dos sinais elétricos em imagem. Um fino feixe de elétrons de alta energia (20 KeV) é focalizado em uma região da amostra. Este feixe provoca emissão de elétrons com diferentes níveis de energia desde a superfície. Estes elétrons são coletados e amplificados para obter o sinal elétrico que se usará para modular a intensidade do feixe de elétrons no sensor que formará a imagem na tela do computador.

O microscópio eletrônico de varredura está constituído das seguintes partes, mostradas na Figura 4.5,

1. Um filamento que produz um fino feixe de elétrons que são acelerados através de uma diferença de potencial de aproximadamente 20 keV para as observações de ZnO,
2. Um sistema para focalização do feixe acima da superfície da amostra
3. Duas ou três lentes para focalizar o feixe de elétrons,
4. Um porta-amostras que permita a movimentação, inclinação e rotação da amostra,
5. Um sistema para coleção e amplificação do elétrons emitidos,
6. Tubo de raios catódicos para visualização da imagem,
7. Circuito eletrônico para a força elétrica e controle de canhão dos elétrons, voltagem de aceleração, corrente das lentes, gerador e amplificador do sinal de varredura, e
8. Um sistema de alto vácuo que mantenha pressões menores que 10^{-5} torr e permite uma rápida evacuação antes de mudar de amostra [27].

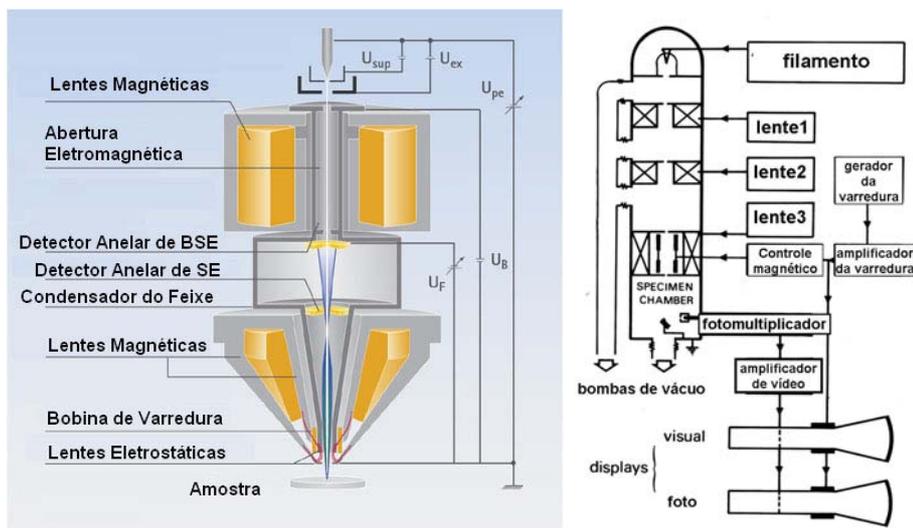


Figura 4.5: Esquema dos elementos do MEV [27,29].

Sabe-se que o ZnO é um semicondutor, isso significa que, ao ser exposto a um feixe de alta energia de elétrons, a superfície é carregada eletricamente. Para garantir a qualidade das micrografias se tem de evitar que as amostras

sejam afetadas pelo feixe de elétrons nesse sentido. As partículas de ZnO devem passar por um processo de revestimento por erosão com partículas condutoras de baixo peso atômico, os materiais comumente usados para este fim são ouro, prata ou carvão.

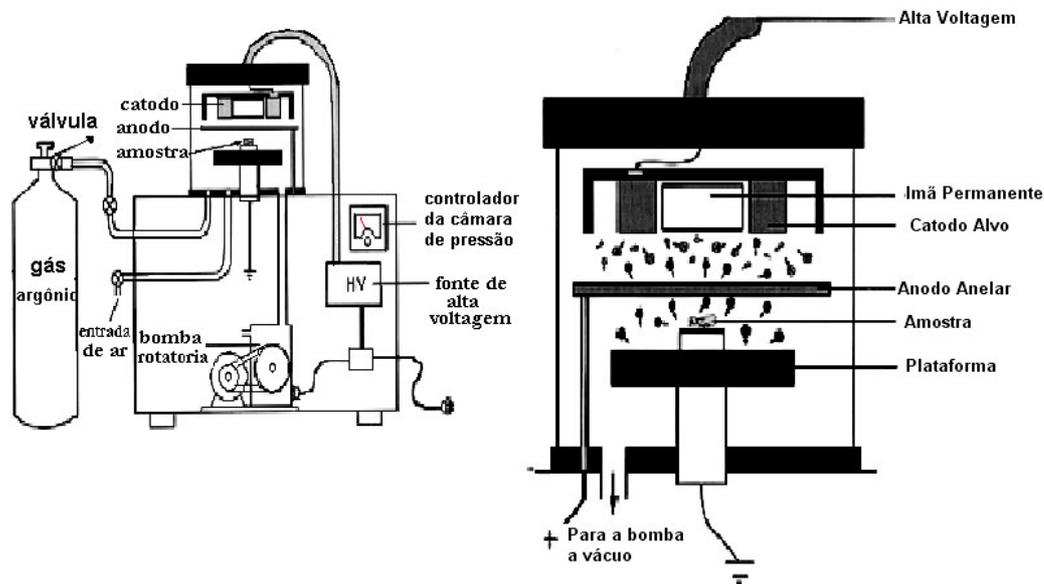


Figura 4.6: Esquema do evaporador [28].

As amostras de ZnO usadas para a realização deste trabalho foram preparadas por revestimento por erosão com partículas de ouro. Para este procedimento utilizou-se um evaporador SCD050 BALZERS, com um vácuo de 10^{-3} torr por um tempo de 60 s o que dá uma espessura da camada de aproximadamente 2nm [30]. As partículas que são submetidas a este procedimento estão prontas para serem observadas. O esquema do evaporador se encontra da Figura 4.6

Outro procedimento ao qual as partículas de ZnO foram submetidas com o fim de obter micrografias de alta qualidade, foi a cobertura com pintura de prata. Este é um método simples e não precisa ser realizado no vácuo.

A caracterização por microscopia eletrônica de varredura foi realizadas em dois estágios.

As micrografias do sistema estático foram feitas no Arizona no MEV JEOL JSM 6300, com um voltagem de aceleração de 5kV, do Departamento de Física da Universidade Estadual de Arizona.

Já as micrografias do sistema dinâmico foram realizadas no MEV ZEISS 960 equipado com o programa INCA para a aquisição das imagens sensor de lítio-berílio para análise EDS, do Departamento de Ciência de Materiais e Metalurgia da PUC-Rio.

4.3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

Os Microscópios Eletrônicos de transmissão foram desenvolvidos porque a resolução obtida nas imagens feitas por microscopia óptica começaram a ficar insuficiente para resolver os detalhes que precisavam ser observados. Só depois da construção do TEM descobriram-se novas utilidades de se trabalhar com elétrons [31].

A menor distância entre dois pontos que o ser humano pode resolver com os olhos é de 0,1 até 0,2 mm, dependendo na qualidade dos olhos, e supondo ter iluminação suficiente para a observação. Esta distância é chamada poder de resolução. Todo instrumento que consegue resolver imagens com distancias menores a 1 mm podem ser chamados de microscópios. Os MET têm a vantagem de trabalhar com elétrons, que são menores que átomos. Isso, teoricamente, permite a visualização de detalhes ao nível atômico [31].

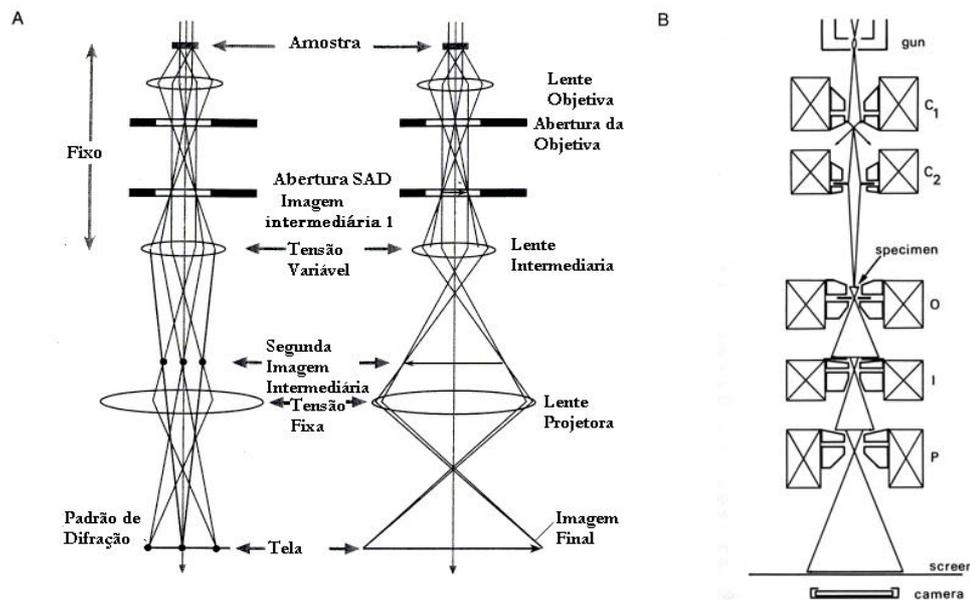


Figura 4.7: Esquema dos elementos do MET [27,31].

O esquema dos componentes do microscópio eletrônico se apresenta na Figura 4.7. Onde se pode observar [27]:

1. O filamento emissor de elétrons (canhão) que pode ser, um filamento de tungstênio, um monocristal de Hexaboreto de Lantânio ($LaBa_6$) ou um canhão de emissão de campo (FEGs) que está localizado no topo da coluna do microscópio,
2. Duas lentes condensadoras C_1 e C_2 , sendo a primeira aquela que condensa o feixe de elétrons.

3. A amostra é depositada em uma grade que ingressa no microscópio através de uma abertura cerrada ao ar, e está localizada entre a C2 e a lente objetiva O,
4. Uma lente objetiva O, que é a responsável pela formação da primeira imagem, e tem duas aberturas variáveis, uma localizada no plano focal anterior da lente O e a segunda no plano focal posterior. Com esta abertura se seleciona a área a ser observada.
5. Uma lente intermediária I, com a que se forma a segunda imagem intermediária.
6. Uma lente de projeção P, que forma a imagem final a ser projetada.
7. Uma tela fosforescente onde é projetada a imagem final. O observador pode enxergar na tela através de uma janela de vidro localizada no final da coluna.
8. Uma câmara fotográfica de filme ou CCD para capturar as micrografias

As partículas de ZnO para serem observadas no MET têm de ser preparadas para cumprir as condições necessárias. Para isto é preciso ter uma grade de cobre recoberta com filme de carvão ou filme polimérico e uma suspensão de ZnO em álcool isopropílico para dispersar os cristais e conseguir fazer observações individuais das partículas.

A preparação das partículas de ZnO para observação no MET é como segue:

1. Coloca-se uma pequena quantidade de pó de ZnO em 10 ml de álcool isopropílico.
2. Colocar-se em um aparelho de ultra-som, deixando atuar por aproximadamente 15 min, para garantir ao máximo o nível de dispersão das partículas no solvente.
3. Com um conta-gotas coloca-se duas ou três gotas desta suspensão numa grade de cobre.
4. Deixar sob luz incandescente o tempo necessário para o álcool evaporar.

Uma vez cumpridos estes passos, se leva ao MET. As amostras de ZnO devem ser colocadas no porta-amostras com inclinação dupla para ter maior facilidade para o desenvolvimento da análise. Ao observar agulhas o trabalho

do microscopista se complica, já que não tem caminhos claros marcados para seguir e encontrar um eixo de zona adequado.

As partículas de ZnO do sistema estático usadas para a realização deste trabalho foram analisadas na PUC-Rio no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEOL 220 operado a 200KV, do Departamento de Materiais e Metalurgia.

As partículas de ZnO do sistema dinâmico usadas para a realização deste trabalho foram analisadas na Universidade de Chile no Microscópio Eletrônico de Transmissão FEI-TECNAI F20G2 operado a 200KV.

4.4 Fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência é um processo no qual um composto químico absorve um fóton, transicionando desta maneira a um estado eletrônico de maior energia, e radiando um fóton em resposta para retornar ao estado de energia menor [32].

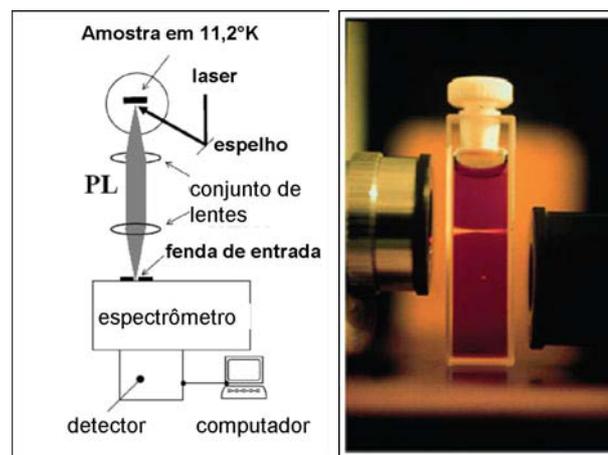


Figura 4.8: Esquema do espectroscópio de PL [33].

A análise com PL é não destrutiva. Com efeito, esta técnica não precisa de uma manipulação importante das amostras ou de um controle ambiental [34]. Um esquema do equipamento é mostrado na Figura 4.8.

Esta técnica pode ser usada para caracterizar uma variedade de parâmetros do material. A espectroscopia PL proporciona caracterização elétrica, e é uma prova seletiva e extremamente sensível dos estados eletrônicos discretos do material. Os máximos do espectro de emissão podem ser usados para identificar superfície, interface e níveis de impureza além da medida da desordem

em uma liga e da rugosidade interfacial [34]. A Figura 4.9 amostra um espectro PL característico do ZnO

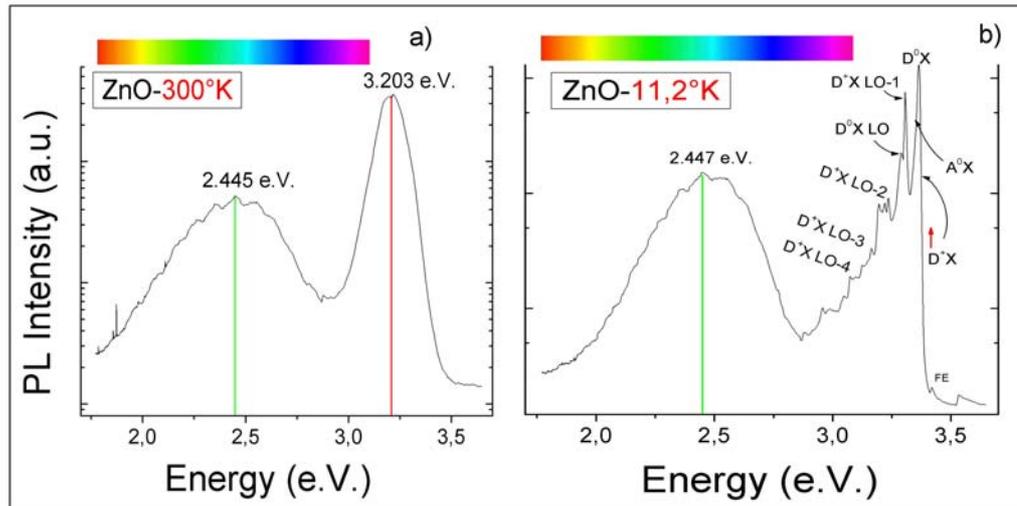


Figura 4.9: Espectros PL típicos do ZnO em temperatura ambiente e em baixa temperatura.

A intensidade do sinal de PL proporciona a informação da qualidade da superfície e das interfaces. Observa-se que a intensidade da PL pode ser alterada com mudança de temperatura. Isto acontece pela entrada na cena dos processos de ativação térmica [34]. Na Figura 4.9 pode-se observar a diferença nos sinais obtidos na PL em temperatura ambiente e em 11,2 K.

A posição dos picos no espectro de PL podem ser usados para avaliar a composição do semiconductor. A energia da banda de emissão está correlacionada com a banda proibida dependente da composição da amostra, com PL de baixa temperatura, e pode revelar a existência de níveis profundos de impurezas, que estão ligados à banda de condução ou valência. Os níveis profundos facilitam a recombinação não radiativa para provar um *stop-over* para elétrons, fazendo com que estes salten entre as bandas de condução e valência por emissão de fônons. Um esquema do que acontece neste nível pode-se encontrar da Figura 4.10.

A limitação fundamental do análise com PL é a sua confiabilidade nos eventos radiativos. Embora a PL seja uma prova muito sensível dos níveis radiativos, se deve contar com uma evidência secundária para o estudo dos estados, além de uma fraca relação com a luz [34].

As partículas de ZnO não precisam de uma preparação especial para ser caracterizadas por esta técnica. Usa-se um porta amostras que é uma placa de cobre retangular, onde se compacta o material manualmente pressionando com um vidro. Para evitar que o espectrômetro seja saturado neste caso específico,

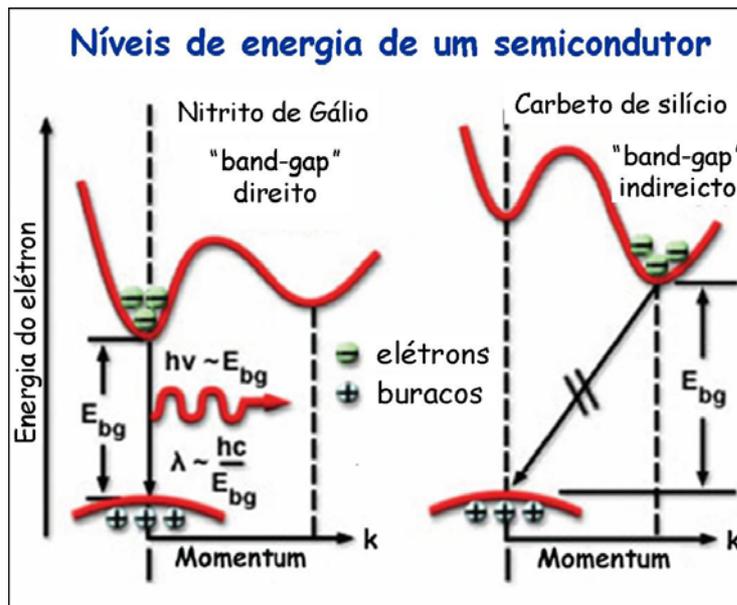


Figura 4.10: Esquema dos mecanismos de emissão para a caracterização com PL [32].

se colocam lentes retangulares polarizadas para diminuir a intensidade dos fótons emitidos da superfície da amostra.

As medições de fotoluminescência das amostras apresentadas neste trabalho foram realizadas pelo Departamento de Física da Universidade Estadual de Arizona, usando um espectrômetro com resolução de 0,5 nm, e detectado com um dispositivo de carga acoplada resfriado por nitrogênio líquido. Foi usado um laser de He-Cd (325 nm @ 5mW) como fonte de excitação. Os resultados são apresentados e analisados nos seguintes capítulos.

4.5 Catodoluminescencia (CL)

A Catodoluminescência é um fenômeno óptico e elétrico pelo qual um feixe de elétrons gerado por um canhão de elétrons impacta em um material luminescente, como o ZnO neste caso, provocando a emissão de luz visível. Em ciência de materiais é usado para examinar a estrutura interna de diferentes materiais, para ter informação da composição, crescimento e qualidade do material [35]. Com os mesmos fins, esta técnica é usada em mineralogia e geologia.

A catodoluminescência acontece pelo choque do feixe de elétrons de alta energia com o semicondutor, o que resulta no salto dos elétrons da banda de valência até a banda de condução, deixando um buraco para trás. Quando um

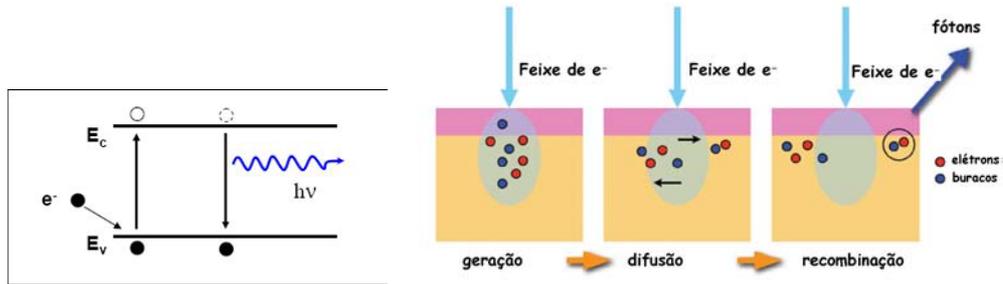


Figura 4.11: Modelo da produção de sinal CL [32].

elétron e um buraco se recombinam, se faz possível a emissão de um fóton. A energia (cor) do fóton e a probabilidade de que um seja emitido, depende da pureza e dos estados dos defeitos dentro do material [35]. Na Figura 4.11 pode se observar onde é emitido o sinal CL no material e um esquema do que ocorre no nível das bandas de energia.

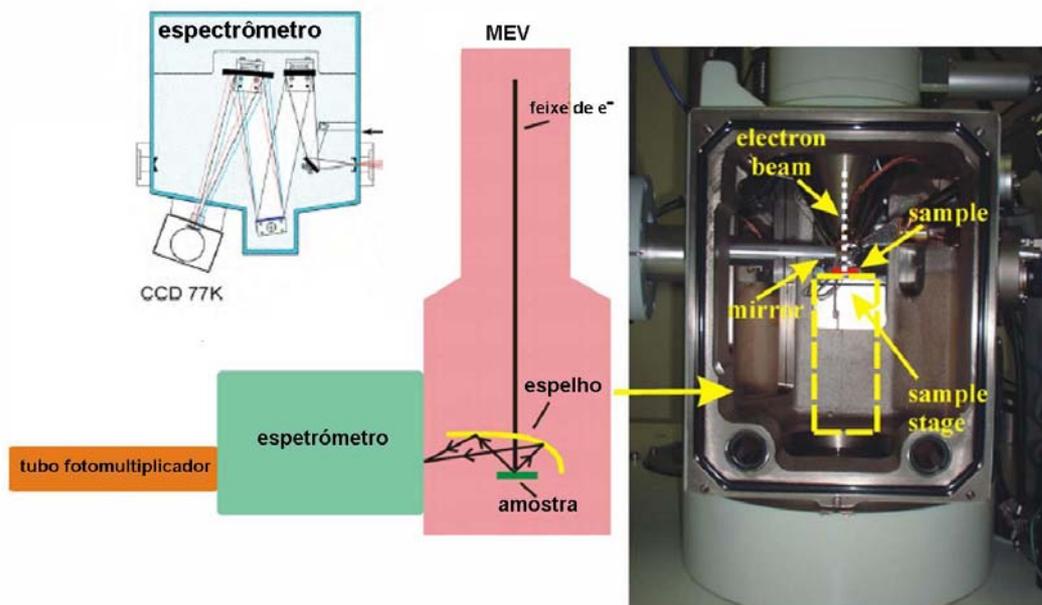


Figura 4.12: Esquema equipamento para CL [36].

Na ciência de materiais e engenharia de semicondutores, a catodoluminescência se executa em um MEV ou Microscópio eletrônico de varredura transmissão (MEVT). Nestes casos, o feixe de elétrons altamente focalizado incide sobre a amostra e induz a emissão de luz da área localizada. Esta luz pode ser coletada por um sistema óptico, como um espelho elíptico. A partir daí, uma fibra óptica transfere a luz do microscópio para ser separada por um monocromador e depois ser detectada com um tubo fotomultiplicador. Na

Figura 4.12 pode-se observar um esquema do sistema experimental necessário para fazer análise de CL.

Para um feixe de elétrons do MEV com um padrão $X - Y$ e medindo a luz emitida com o feixe por cada ponto, o mapeamento da atividade óptica da amostra é obtida. A primeira vantagem de basear esta técnica em um MEV é que se consegue resolver regiões menores que 10-20 nm [35].

Esta técnica tem as vantagens de:

1. Alta resolução espacial, o que permite a identificação e excitação de um objeto nanométrico sem atingir ao redor dele;
2. Capacidade de formar imagens multi-modais, o que permite a correlação entre a morfologia e as propriedades ópticas;
3. Profundidade de campo, o que permite a excitação de objetos tridimensionais como tetrapodos [32].

Na Figura 4.13 pode-se observar um espectro de catodoluminescência de alta temperatura (RT) feito a 300 K (Figura 4.13(a)). A Figura 4.13(b) é uma imagem de elétrons secundários. Na Figura 4.13(c), se apresenta a imagem de CL formada com a radiação UV. A imagem formada pela radiação verde se encontra na imagem 4.13(d).

Para se observar as partículas se ZnO utilizando esta técnica (CL), é necessária a mesma preparação feita para as observações no MEV, uma vez que são necessários elétrons para estimular a emissão CL, e para aproveitar a resolução espacial que o MEV possui.

As medições de catodoluminescência das partículas foram analisadas com alta resolução espacial, principalmente no MEV equipado com um espectrômetro e um tubo fotomultiplicador. O voltagem e a corrente do feixe de elétrons foi mantida constante em 5 kV e 220 pA, respectivamente. A análise por catodoluminescência foi realizado a temperatura ambiente e a baixas temperaturas (4,2 K).

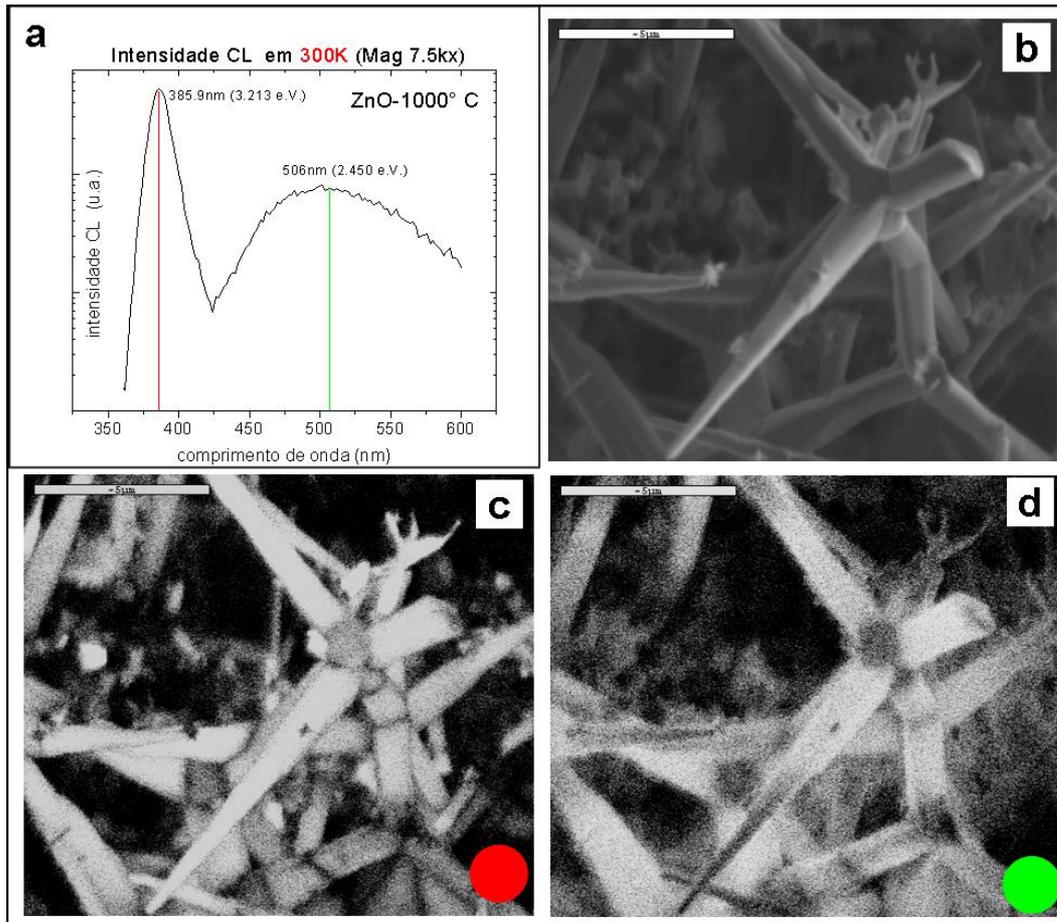


Figura 4.13: Imagens de espectroscopia CL. (a) Espectro CL típico do ZnO em temperatura ambiente (RT). (b) Imagem de elétrons secundários da região a ser analisada com CL. (c) Imagem obtida mediante CL da emissão ultravioleta. (d) Imagem obtida mediante CL da emissão no verde.