

5

Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e analisados os resultados obtidos durante o processo de síntese com os sistemas testados para a realização deste trabalho.

5.1

Sistema estacionário

A seguir são apresentados os resultados obtidos com o sistema estacionário descrito na seção 3.2.1.

Durante o processo de aquecimento, uma fina camada rígida é formada na superfície das partículas de Zn (reagente), criando uma cápsula que separa o Zn líquido (no interior da cápsula) dos gases no interior do reator. O Zn contido na cápsula segue o processo natural de evaporação, aumentando a quantidade de vapor de Zn até a pressão atingir um valor crítico que acarreta o rompimento da camada externa. Após o rompimento de sua superfície, a cápsula libera vapor de Zn. O processo de liberação de vapor de Zn é acompanhado por breves estampidos e da formação de uma “névoa” de vapores na região central interna do reator tabular.

Os átomos de Zn se espalham simetricamente através do reator reagindo com o oxigênio do ar em seu interior, nucleando e crescendo rapidamente, até se depositar dentro do reator nas regiões indicadas no capítulo 3, seção 3.2.1. A formação da cápsula e o seu rompimento, foi reportada por Abduev et al. em 2002 [13]. Onde a rachadura e a conseqüente liberação do vapor de Zn acontece quando o sistema excede os 1000°C. Em nosso trabalho este fenômeno acontece quando o sistema excede os 920°C. O material obtido é um pó branco formando agregados com aparência “lanosa” e também com partículas consolidadas, esta aparência depende da zona de deposição.

No experimento a 900°C observou-se o crescimento de cristais macroscópicos com tamanho de centenas de micra. Estes cristais apresentaram morfologias de ouriço, agulhas, e fitas como se mostra na Figura (5.2).

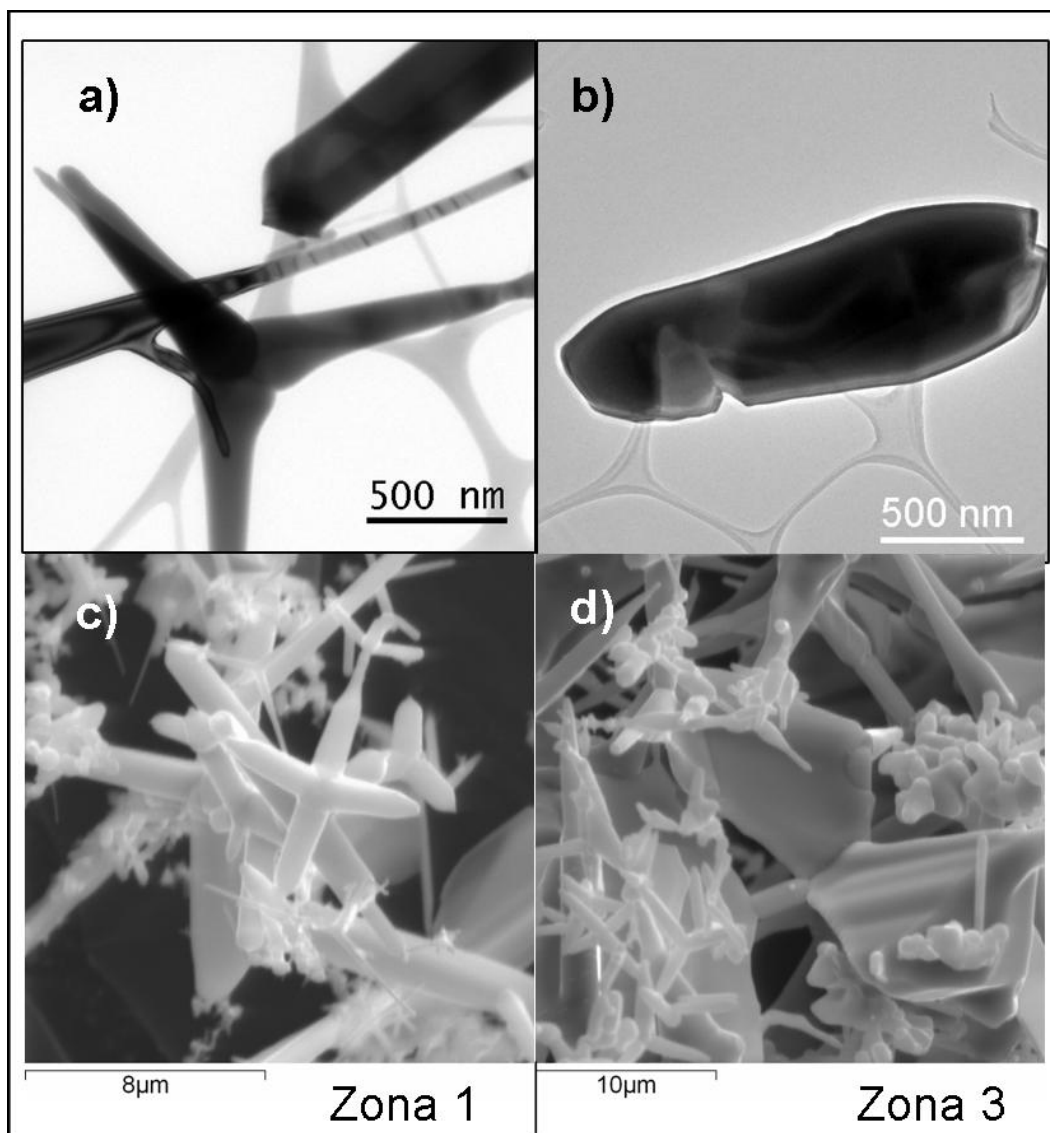


Figura 5.1: Conjunto de imagens em MET e MEV de partículas sintetizadas a 1000°C provenientes da *Zona 1* à esquerda e da *Zona 3* à direita

Nestes cristais, observa-se transparência limitada à luz, já que também refletem a luz que incide sobre eles.

Os pós de ZnO produzidos neste sistema apresentam grandes diferenças na sua aparência macroscópica, que estão em acordo com as regiões de recolhimento definidas no capítulo 3 e apresentadas na Figura 3.4. O pó depositado apresenta as seguintes características:

1. *Zona 1*, apresenta uma aparência homogênea “lanosa” de teia de aranha, que forma uma espécie de cortina nas saída do forno. Esta característica indica que seus constituintes poderiam ser cristais individuais que se agrupam mas não se consolidam entre si. Quando se observa, já nas escalas micro e nanométrica, pode-se observar que esta teia está constituída majoritariamente de tetrapodos, além de agulhas e arames, como se apresenta na Figura 5.1
2. *Zona 2*, tem aparência de algodão, e pode-se observar que o pó que foi depositado na parede do reator iniciou um processo de sinterização. Isto se evidencia pela presença de blocos frágeis à manipulação. As partículas depositadas nesta zona não foram parte do material estudado.
3. *Zona 3*, tem a aparência de partículas consolidadas mas fracamente ligadas. Pode-se afirmar que neste caso encontraram-se as partículas de maior tamanho.

A seguir são apresentados os resultados das análises realizadas nas partículas produzidas sob diferentes condições experimentais.

5.1.1

Cristais Macroscópicos

Os cristais apresentados na Figura 5.2 foram obtidos uma vez só, na temperatura de 900°C. Estes cristais se formaram na *Zona 2b* do reator apresentado na Figura 3.4. Se observou um crescimento rápido. Uma vez atingida a temperatura de síntese o crescimento cristalino aconteceu durante um período de 30 min.

Por inspeção simples pode-se notar a alta refletividade à luz e a transparência a mesma. Os cristais foram caracterizadas por DRX, MEV, EDS, e CL. Uma descrição sucinta das propriedades encontradas vem a seguir.

A Figura 5.2 apresenta imagens de microscopia óptica mostrando a morfologia dos cristais macroscópicos. Na imagem 5.2(a) pode-se observar a morfologia do conjunto de cristais aglomerados. A maioria deles tem formato de agulha. A imagem 5.2(b) em modo DIC apresenta um par de cristais entrelaçados, mostrando uma diferença de cor entre os dois cristais, o que

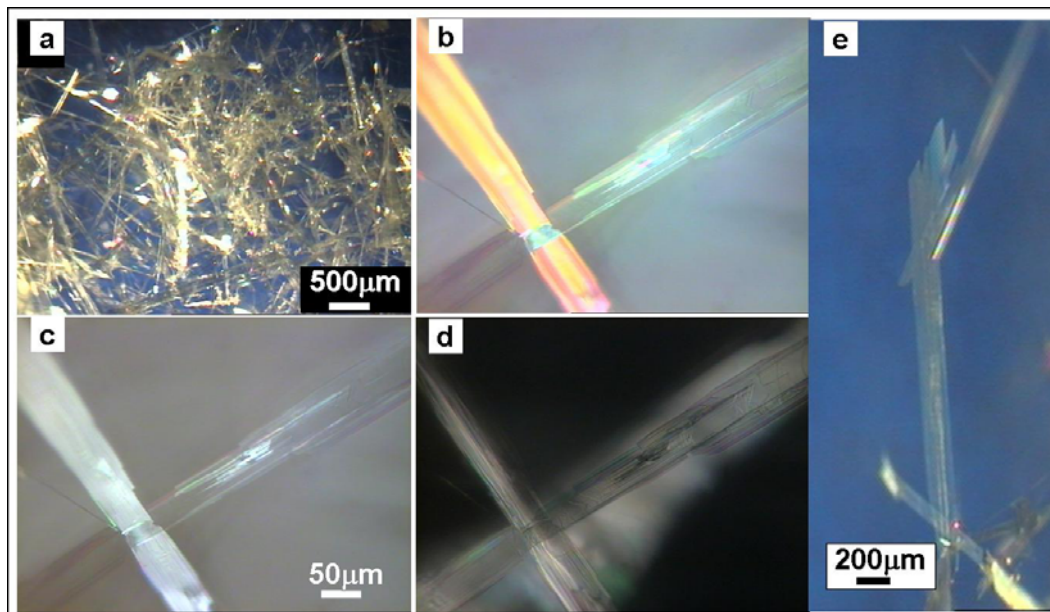


Figura 5.2: Imagens de microscopia óptica mostrando a morfologia apresentada pelos cristais macroscópicos. (a) Macrografia mostrando a morfologia do conjunto de cristais aglomerados. (b) Micrografia modo DIC mostrando um par de cristais entrelaçados. (c) Imagem de MO em campo claro focada na região enlaçada dos cristais. (d) Imagem campo escuro mostrando a mesma região. (e) Macrografia mostrando um par de cristais entrelaçados.

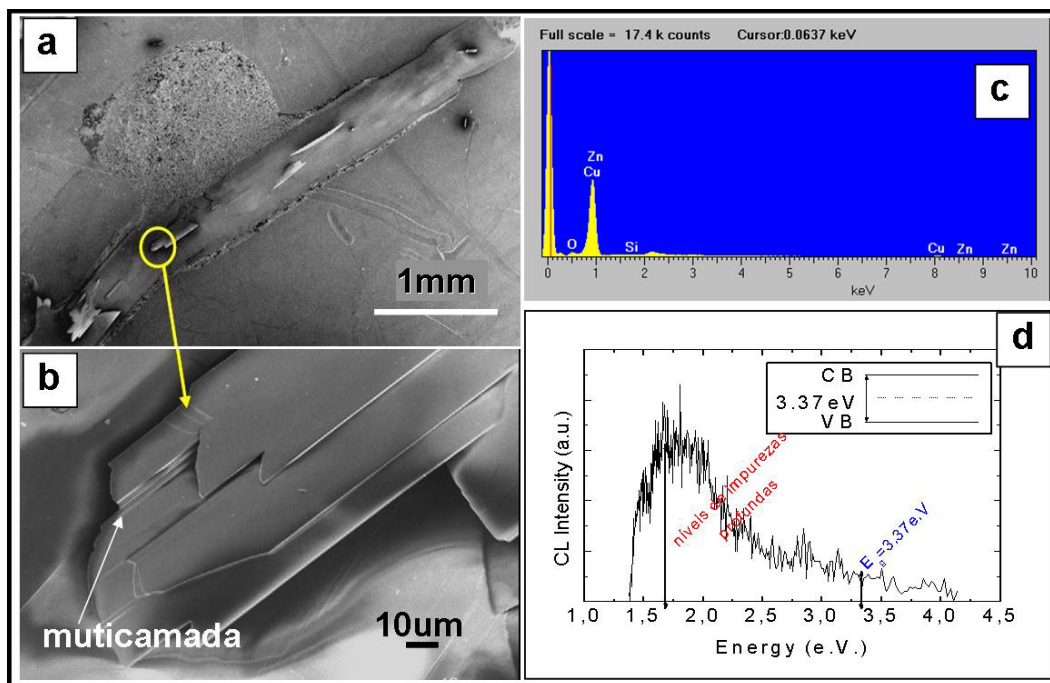


Figura 5.3: Imagens MEV mostrando a morfologia apresentada por estes cristais. (a) Imagem ES mostrando a morfologia do conjunto de cristais aglomerados. (b) Magnificação da zona em destaque em (a). (c) Espectro EDS. (d) Espectro CL.

indica que eles apresentam uma forma diferente de reflexão do feixe de luz incidente. As imagens 5.2(c) e (d) são um par campo claro/campo escuro do mesmo par de cristais. A macrografia 5.2(e) apresenta outro par de cristais entrelaçados.

Estes cristais foram observados no MEV e analisados por CL e EDS. A Figura 5.3 apresenta imagens de elétrons secundários onde se observa que estes cristais têm uma morfologia tipo *fitas*. Pode-se ver a estrutura multicamada na Figura 5.3(b). O espectro de EDS apresentado na Figura 5.3(b) mostra que estes efetivamente são cristais de ZnO. As análises de CL feitas sobre estes cristais mostram uma luminescência no vermelho, devido à presença de impurezas nos níveis doadores profundos.

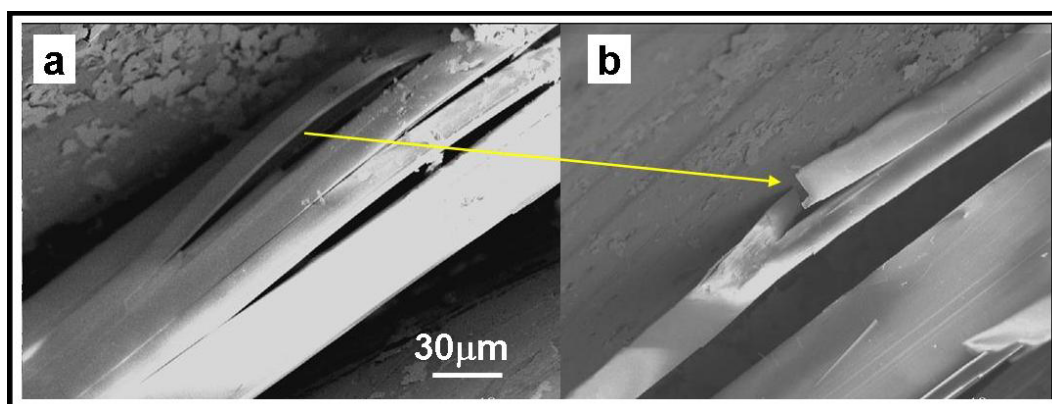


Figura 5.4: Imagens de elétron secundários apresentando a degradação dos cristais de ZnO sob a influência do feixe de elétrons.

Após de um período de observação ao MEV (5 min), descobriu-se que estes cristais são sensíveis à radiação de elétrons. Na Figura 5.4 pode-se observar o estágio inicial do cristal, mostrado na Figura 5.4(a). Comparado com o estágio final, na Figura 5.4(b) observa-se que na região de incidência dos elétrons, as camadas do cristal sofrem degradação progressiva. Esta degradação pode-se atribuir a que a morfologia apresentada (plquetas) pode não ser uma estrutura de equilíbrio do ZnO.

Pode-se notar que estes cristais tem formato de plaquetas, uma das morfologias características do ZnO. Acredita-se que as plaquetas se apresentam quando a nucleação e o crescimento acontecem em uma atmosfera abundante em oxigênio. É possível que o mecanismo de crescimento seja parecido ao reportado para o silício por Ponce et al. [37], já que o ZnO tem polaridade ao igual que o SiO. Em o trabalho referenciado se observa claramente a diferencia de morfologia obtida comparada com a quantidade de oxigênio presente na atmosfera aonde aconteceu o crescimento das partículas.

5.1.2

Cristais nanoestruturados

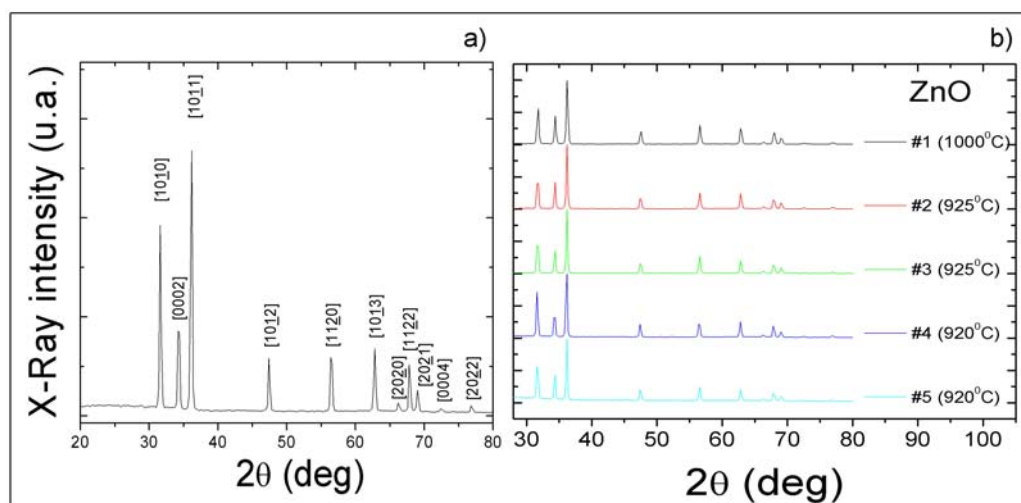


Figura 5.5: Espectro de DRX das partículas coletadas da *Zona 1* da experiência a 1000°C mostrando os planos cristalinos correspondentes a cada pico de difração e a análise comparativa das experiências realizadas em diferentes temperaturas.

Para comparação e análise escolheu-se as partículas coletadas na *Zona 1*, das temperaturas de síntese testadas com este método. Assim, pode-se observar na Figura 5.5(a), o difratograma das partículas produzidas na experiência realizada a 1000°C. Observa-se claramente 11 picos de difração bem definidos. Estes picos foram identificados por comparação usando a carta cristalográfica JPDS No 36-1451. O difratograma apresenta os índices de Miller devidamente identificados. As intensidades de difração indicam que o material é altamente cristalino.

Comparando as DRX das amostras de ZnO, se observa que todos os espectros apresentam a mesma estrutura cristalina da amostra sintetizada a 1000°C. Os 11 picos do difratograma mostrada na Figura 5.5(a) aparecem consistentemente na imagem comparativa mostrada na Figura 5.5(b). Isto indica que todas as amostras apresentam a mesma estrutura cristalina.

As posições dos picos correspondem à estrutura cristalina hexagonal wurtzita, que para o óxido de Zinco é conhecida como Zincita [10]. A ausência de picos extras que pudessem estar relacionados com impurezas, indicam que o ZnO produzido é altamente puro, já que as análises com raios-X não detecta faces sob o 1%. A Figura 5.6(b) mostra claramente um cristal de ZnO cuja ponta apresenta um hexágono perfeito. Os parâmetros de rede da estrutura cristalina da célula unitária foram medidos em Arizona tendo por resultado

$a = 0,324 \text{ nm}$ e $b = 0,517 \text{ nm}$, consistentes com os valores reportados por Ronning [1], Dai [6], entre outros [15,38].

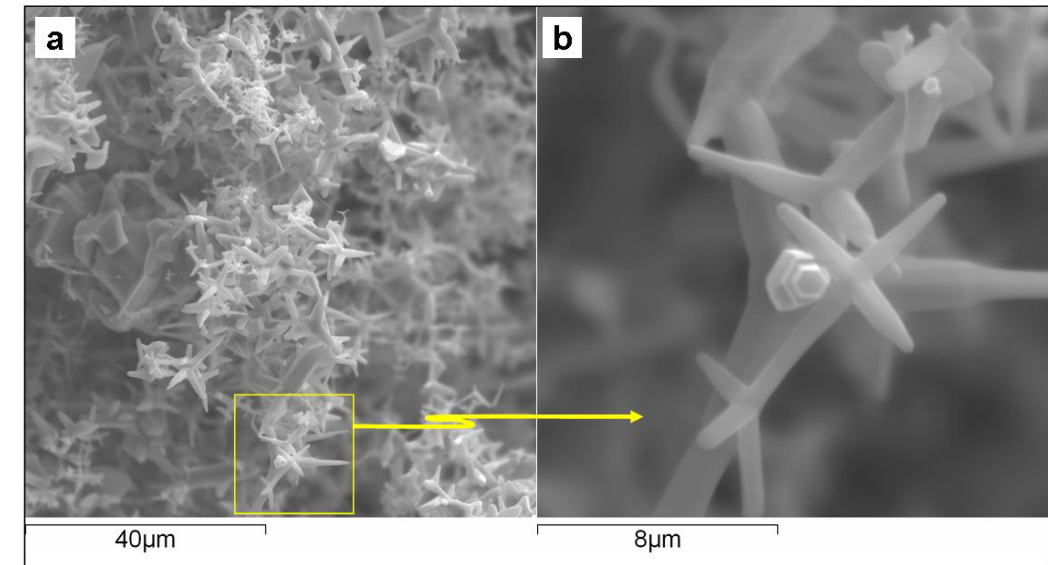


Figura 5.6: Imagens de Elétrons Secundários apresentando aglomerados de cristais de ZnO provenientes da *Zona 3* e sintetizados a 1000°C , em destaque um cristal hexagonal.

sugere-se que o nível de pureza do ZnO sintetizado pela reação direta em fase vapor dos átomos de Zinco e Oxigênio, poderia ser explicado ao fato de que, como se observou no capítulo 3, na Figura 3.1, a pressão de vapor do Zn é muito maior que a pressões de vapor das impurezas no reagente utilizado. Pode-se afirmar que o reagente foi purificado *in-situ*, usando a diferença na taxa de evaporação dos componentes presentes no zinco.

A Figura 5.7 mostra uma comparação das morfologias encontradas nas partículas coletadas na *Zona 1a* em todas as temperaturas de síntese referidas neste trabalho. As Imagens:

- 5.7(a) e (b) correspondem as partículas sintetizadas a 925°C e depositadas na temperatura em torno de 620°C . Observa-se que a morfologia cristalina é regular, apresentando majoritariamente tetrapodos.
- 5.7(c) e (d) correspondem às partículas sintetizadas a 920°C e depositadas na temperatura em torno de 610°C . Observa-se que esta experiência produziu cristais que encaixam no formato de plaquetas juntamente com presença minoritária de tetrapodos.
- 5.7(e) e (f) correspondem as partículas sintetizadas a 940°C e depositadas na temperatura em torno de 640°C . Observa-se que existem regiões com aglomerados de tetrapodos e outras onde se observam aglomerados de plaquetas.

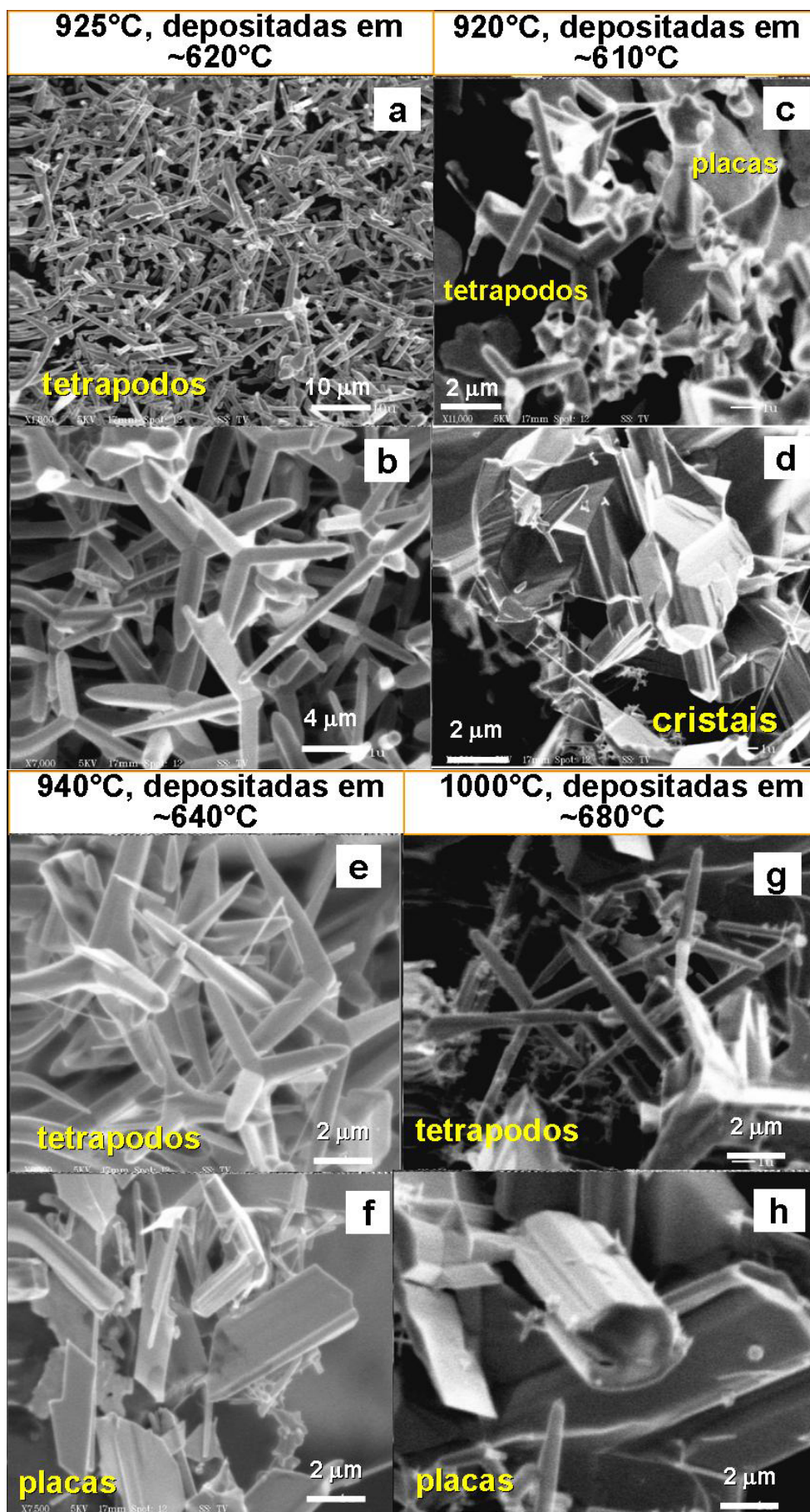


Figura 5.7: Imagens de elétrons secundários apresentado por colunas e identificando a temperatura de síntese e da temperatura aproximada de deposição. Estas partículas foram coletadas da *Zona 1a* (Figura 3.4).

- 5.7(g) e (h) correspondem às partículas sintetizadas a 1000°C e depositadas na temperatura em torno de 680°C . Observa-se que existem aglomerados de tetrapodos juntamente com plaquetas. Na figura 5.7(h) observa-se uma plaqueta dobrado sobre si quase formando um tubo.

Para determinar o nível de luminosidade, as amostras foram submetidas a luz ultra violeta (UV). Para isto se usou uma lâmpada de luz UV.

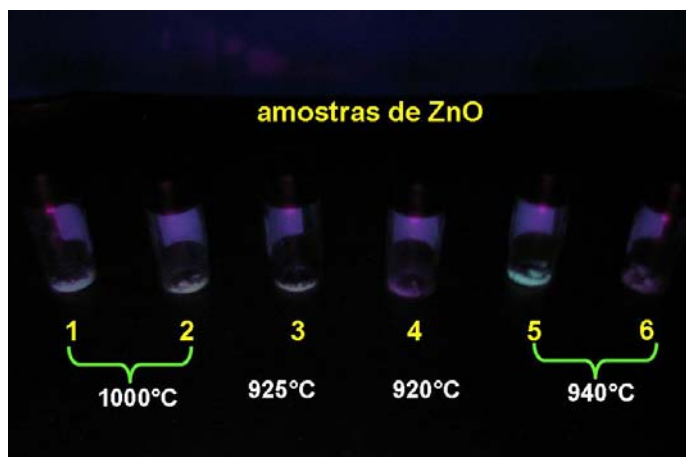


Figura 5.8: Imagem obtida com máquina fotográfica convencional das amostras de ZnO sob uma lâmpada de luz UV.

Na Figura 5.8 pode-se observar que a amostra que apresenta maior intensidade de luminescência no visível é a nomeada como *ZnO-5*. As amostras *ZnO-1*, *ZnO-2* e *ZnO-3*, que serão chamadas do *tipo a*, apresentam intensidades similares entre elas, embora menores que as apresentadas pela amostra *ZnO-5*. As amostras *ZnO-4* e *ZnO-6* apresentam pouca luminosidade no visível.

De acordo com esta análise, espera-se que a fotoluminescência das partículas do *tipo a* apresentem características similares. A amostra *ZnO-5* poderia apresentar um pico menos largo na região do visível, porém com uma intensidade máxima maior que o restante das amostras. Já nas amostras *ZnO-4* e *ZnO-6* espera-se que o pico de emissão no visível seja muito largo e que a intensidade seja muito baixa, comparada com as outras amostras.

As partículas de *ZnO* foram analisadas por fotoluminescência nas condições relatadas no capítulo 4.

Na Figura 5.9 são mostrados os espectros de PL obtidos na temperatura ambiente (25°C). Na Figura 5.9(a), apresenta-se o espectro da amostra *ZnO-5* onde se indicam as energias dos picos. No lado direito, se observa uma análise comparativa dos sinais eletromagnéticos emitidos pelo ZnO durante a medição.

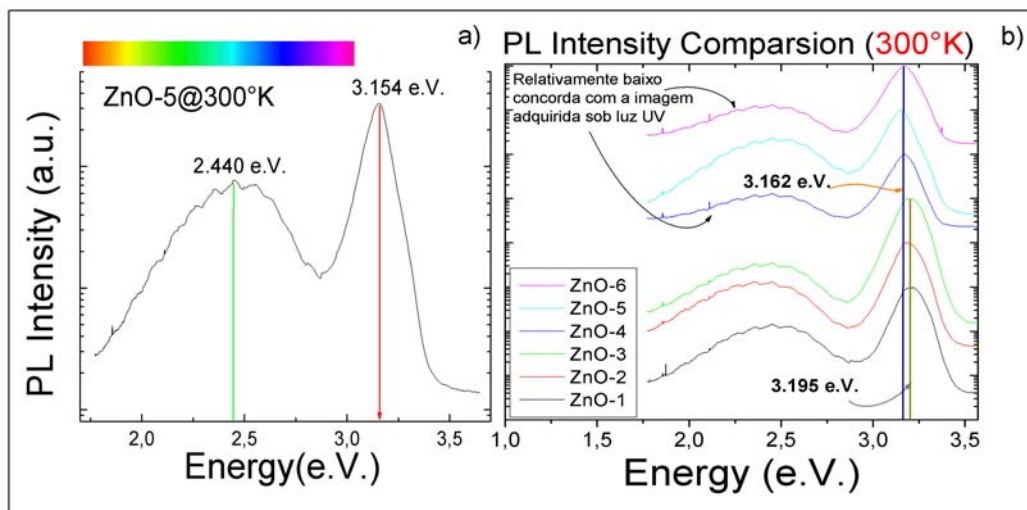


Figura 5.9: Espectros PL obtidos em temperatura ambiente (25°C).

Na Figura 5.9(b), pode-se observar que todos os espectros apresentam um pico largo que se estende na faixa de energia de emissão do verde (577 nm-491 nm) e outro de emissão ultravioleta. A diferença de intensidades entre os picos varia para cada amostra (relação de alturas). Observa-se claramente que o pico de emissão ultravioleta das amostras do *tipo a* encontra-se deslocado 34 meV à direita do centro do pico apresentado nas amostras *ZnO-4*, *ZnO-5*, *ZnO-6*.

O exposto anteriormente indica que, na temperatura ambiente, as partículas de ZnO podem ser divididas em três tipos:

- O *tipo a* com alta luminosidade no visível e altíssima luminosidade no UV (*ZnO-1*, *ZnO-2*, *ZnO-3*)
- O *tipo b* com altíssima luminosidade no visível e alta luminosidade no UV (*ZnO-5*)
- O *tipo c* com baixa luminosidade no visível e alta alta luminosidade no UV (*ZnO-4*, *ZnO-6*)

Estes resultados confirmam as hipóteses levantadas após os resultados da análise com a luz UV.

Na Figura 5.10 são apresentados os espectros de PL obtidos na temperatura de 11,2 K. Na Figura 5.10(a) se observa o espectro PL da amostra *ZnO-5*. Esta imagem mostra mais picos na região do *near-band-edge*. Pode-se observar réplicas fônicas acima da quarta ordem. Estas réplicas estão

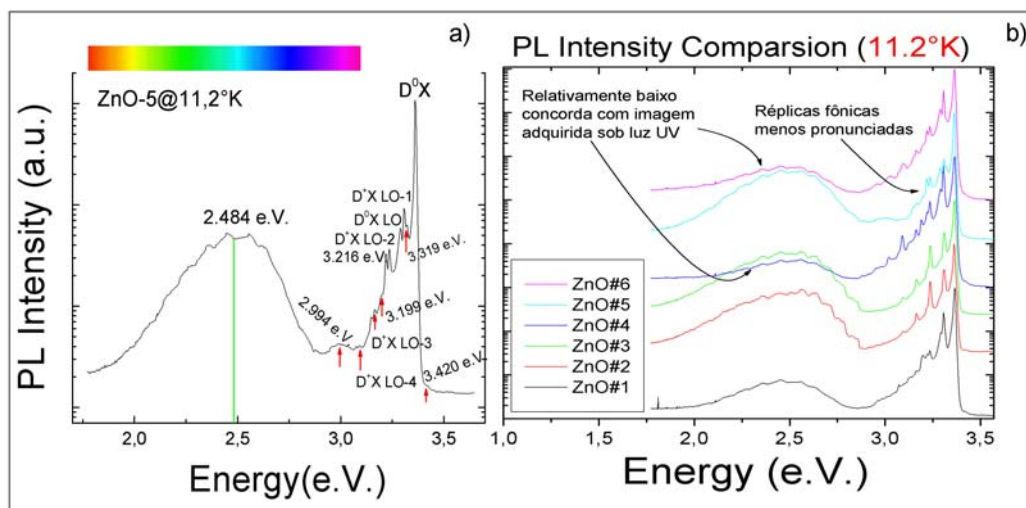


Figura 5.10: Espectros PL adquiridos em 11,2 K.

separadas por 72 meV. Nesta figura se encontram picos nomeados com o valor de energia da emissão, isto acontece porque estas emissões ainda não foram identificadas.

Na Figura 5.10(b), pode-se observar a montagem comparativa dos espectros PL obtidos das seis amostras que estão sendo analisadas. Nesta análise observa-se que os picos apresentados no espectro PL da amostra *ZnO-5* aparecem nos espectros das outras amostras. Isto significa que todas as amostras apresentam luminescência no visível e no ultravioleta, embora a intensidade dos picos varie.

A morfologia cristalina dominante da amostra *ZnO-5* está constit  ida majoritariamente por *tetrapodos*. E    neste tipo de partículas que concentraremos o resto do estudo apresentado neste trabalho.

Sabe-se que a liga  o química entre o Zn e o O dentro do *ZnO*    de natureza mista [10]. Isso significa que a sua estrutura pode ser degradada ante a presença de radia  o ionizante de alta energia (elétrons, RX). No entanto, as observa  es no MET revelaram que os tetrapodos têm alta estabilidade sob a influência do feixe de elétrons, que no caso do MET, tem uma energia de 200 keV.

As características estruturais dos tetrapodos podem ser observadas na Figura 5.11. A imagem em campo claro (a), mostra a morfologia do tetrapodo, com braços em forma de agulhas cujas pontas formam um tetraedro regular. A imagem em campo escuro (b), obtida com $g = [1\bar{1}00]$, mostram que cada braço do tetrapodo    um monocristal perfeito com o seu eixo geométrico $c = [0001]$. Uma estrutura pontiaguda no começo do braço    observada no ponto comum de nuclea  o. As Figuras 5.11(c) e (d) confirmam a que o tetrapodo possui braços

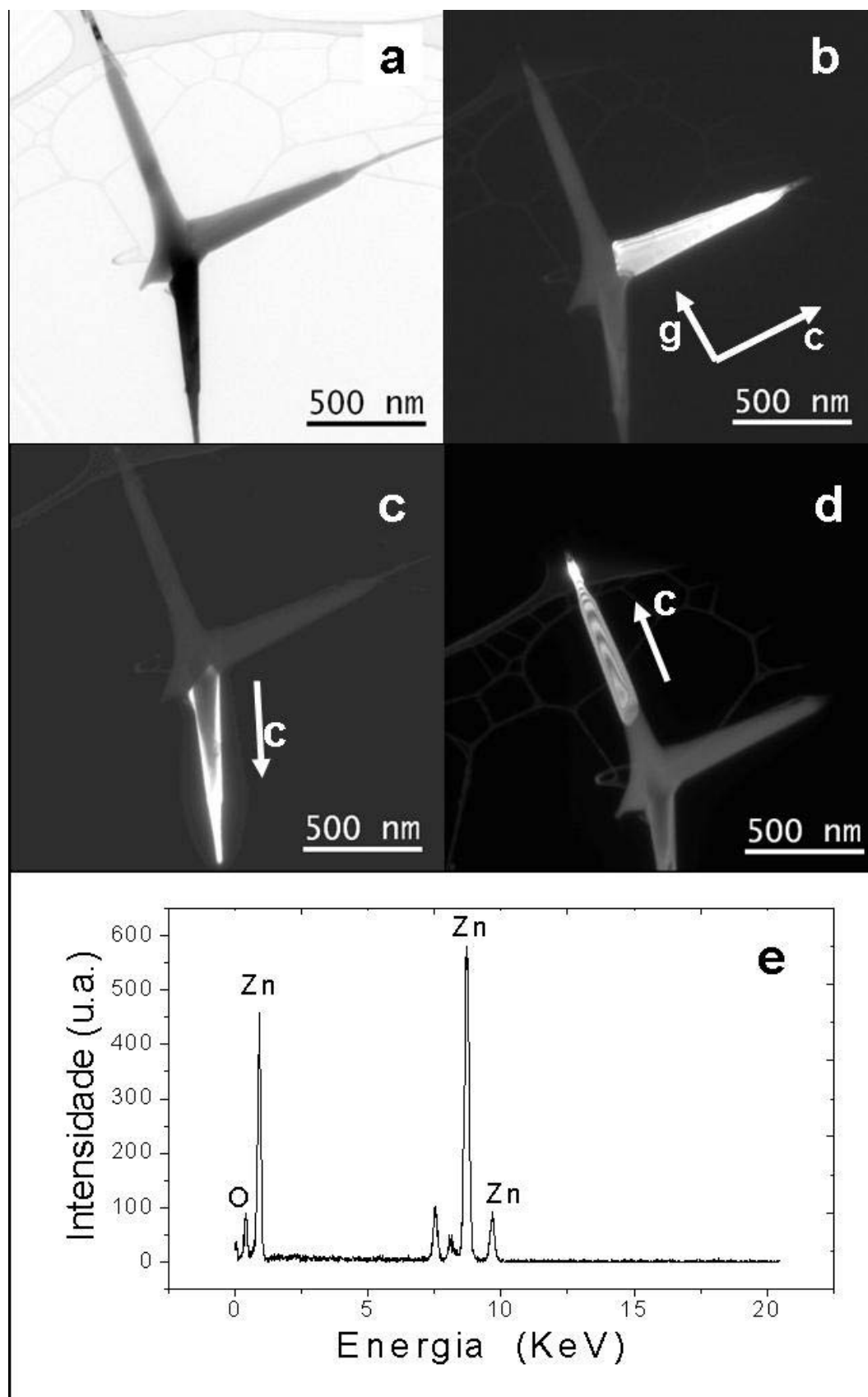


Figura 5.11: Micrografias de MET do tetrapodo de *ZnO*. a) A imagem em campo claro mostra a morfologia, b) imagem em campo escuro mostra que o braço do tetrapodo é um monocristal; indica-se o vetor de difração $g = [1\bar{1}00]$ e a direção $c = [0001]$. c) e d) imagens em campo escuro, mostram que os braços do tetrapodo são monocristalinos, e) Espectro EDS da partícula de ZnO

monocristalinos, apresentam uma seta indicando a direção de crescimento de cada braço, O espectro EDS mostrado na Figura 5.11(e) apresenta um espectro típico de ZnO, confirmando a pureza da partícula.

O comprimento dos braços varia de 4 até 20 μm para diferentes partículas, enquanto o diâmetro apresenta uma variação de 0,4 até 2,5 μm . Deve-se notar que o crescimento regular destas estruturas ainda permanece um mistério. A estrutura do núcleo central destes tetrapodos foi reportado por Ronning et. al. [1], que propôs uma fase de transição estrutural do núcleo, na qual este passaria da fase cúbica para hexagonal durante o crescimento. Dessa forma, a nucleação dos 4 braços do tetrapodo de ZnO poderá ter início com múltiplos cristais originados nas maclas (*twins*) do formato tetraédrico contendo quatro grãos hexagonais iguais de ZnO, que possuiriam os eixos *c* paralelos às direções do tetraedro.

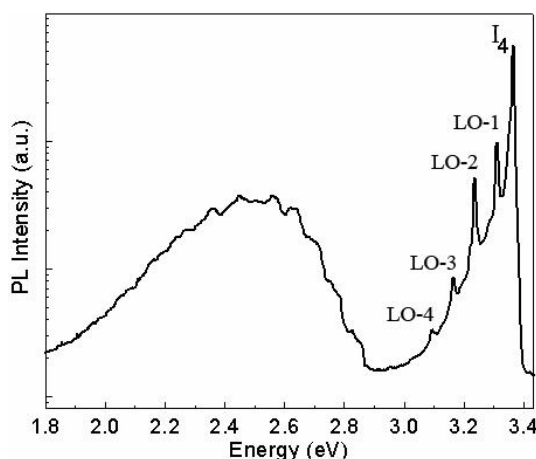


Figura 5.12: Espectro de fotoluminescência de baixa temperatura de tetrapodos de ZnO. A região do *near-band-edge* com múltiplas réplicas fônicas são observadas. Estas réplicas fônicas estão associadas com um pico excitônico desconhecido (X) localizado à direita do pico principal (I_4 em $\approx 3,37 \text{ eV}$). O pico largo a direita em $\approx 2,48 \text{ eV}$, é referido como luminescência verde e a sua intensidade é ≈ 20 vezes menor que a emissão *near-band-edge*.

Medições de fotoluminescência mostraram que o pó de ZnO é altamente luminescente. A Figura 5.12 é um espectro com escala de 1,8 até 3,43 eV, obtida a 12K. Observam-se duas regiões espectrais principais. A primeira é a região da emissão próxima ao *band-edge*. Cujo pico é de 3,363 eV, marcada no gráfico como I_4 e associada ao nível doador.

Observam-se diversas réplicas de fônons óticos longitudinais (LO) associadas à ionização de um doador ainda não determinado localizadas em $\approx 3,37 \text{ eV}$ e separadas por 7,2 meV [17, 39]. A segunda é a região de emissão no nível profundo, também conhecida como região de luminescência verde,

cujos ponto máximo de intensidade se encontra localizado em $\approx 2,48$ eV. A sua intensidade é de uma ordem de magnitude menor do que o pico de emissão próximo ao *band-edge*. Esta emissão foi extremadamente luminosa. Para diminuir em duas ordens de magnitude a intensidade do *laser* foi necessária a utilização de filtros de densidade neutra, evitando assim a saturação do detector.

O grande número de réplicas *fônicas* pode estar relacionado com a abundante presença de buracos (ausência de elétrons) e/ou ao alto nível de cristalinidade do material. A ausência de picos relacionados com impurezas pode ser resultado do processo de auto-purificação na evaporação através do Zn.

A catodoluminescência tem sido utilizada para melhorar a compreensão das propriedades ópticas das partículas, em especial na distribuição espacial da luminescência. A Figura 5.13 mostra as características da luminescência dos tetrapodos de ZnO na temperatura ambiente. O espectro CL na Figura 5.13(a) apresenta dois picos principais, um poço em 3,2 eV próximo ao *band-edge*, e um pico de luminescência verde em 2,34 eV. A Figura 5.13(c) é uma imagem monocromática correspondente à energia fônica de 3,2 eV. Os braços do tetrapodo aparecem brilhantes e se observa que a intensidade da luz é proporcional ao seu volume.

A Figura 5.13(b) é uma imagem monocromática obtida a 2,36 eV; a intensidade da luminescência é uniforme, exceto nas interfaces entre os braços. Isto foi interpretado como sendo a luz verde originada na superfície dos braços, aparentando maior luminosidade nas arestas devido ao fato das superfícies serem defeituosas. Esta observação de que a luminescência verde está relacionada com a superfície é consistente com os relatórios de Vanheusden [16] e Wang [40], que sugeriam que a luminescência verde poderia ser originada pela presença de lacunas de oxigênio na superfície.

Picos de luminescência opacos são observados a baixas temperaturas (4 K). A Figura 5.14 mostra a superposição de dois espectros CL do tetrapodo de ZnO da Figura 5.14b (imagem de elétrons secundários). Estes espectros foram obtidos em 4 K. O espectro foi obtido em *modo pontual vs. modo de varredura*, nas posições dos braços e do núcleo do tetrapodo.

No espectro CL foram destacados alguns pontos de emissão e as imagens CL monocromático correspondente são as Figuras 5.14c a g. Estes comprimentos de onda têm sido identificados na literatura e são listados na tabela 5.1. O espectro apresenta diferentes intensidades de emissão para as diversas posições nos braços comparadas com as encontradas no núcleo do tetrapodo.

A imagem monocromática na Figura 5.14(c), do pico *c* em 3,37 eV,

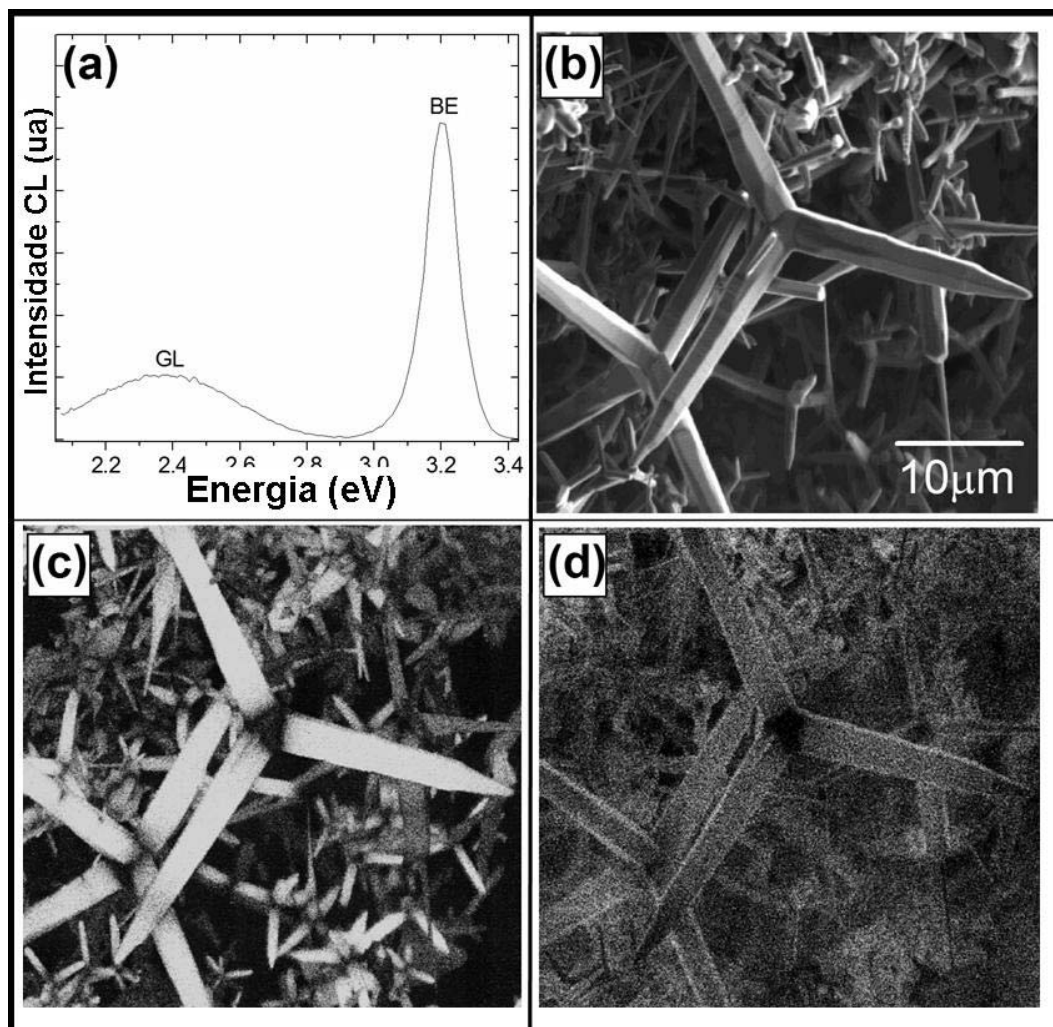


Figura 5.13: Espectro de Catodoluminescência a temperatura ambiente de tetrapodos de ZnO. (a) Espectro CL das partículas mostrando dois picos largos centrados em 3,2 eV (388 nm) e em 2,35 eV (524 nm). (b) Imagem de elétrons secundários mostrando a morfologia dos tetrapodos de ZnO. (c) Imagem CL obtida no comprimento de onda de 388 nm revela que a emissão *near-band-edge* nasce na região corpórea dos braços, enquanto em (d) a luminescência em 524 nm nasce principalmente da superfície dos braços.

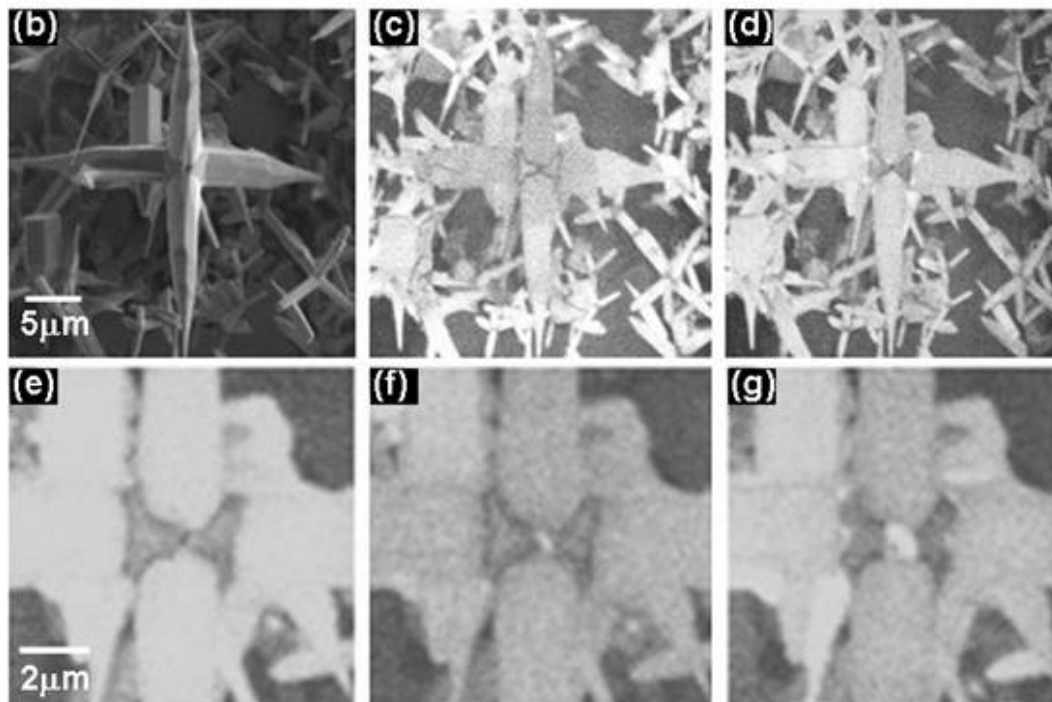
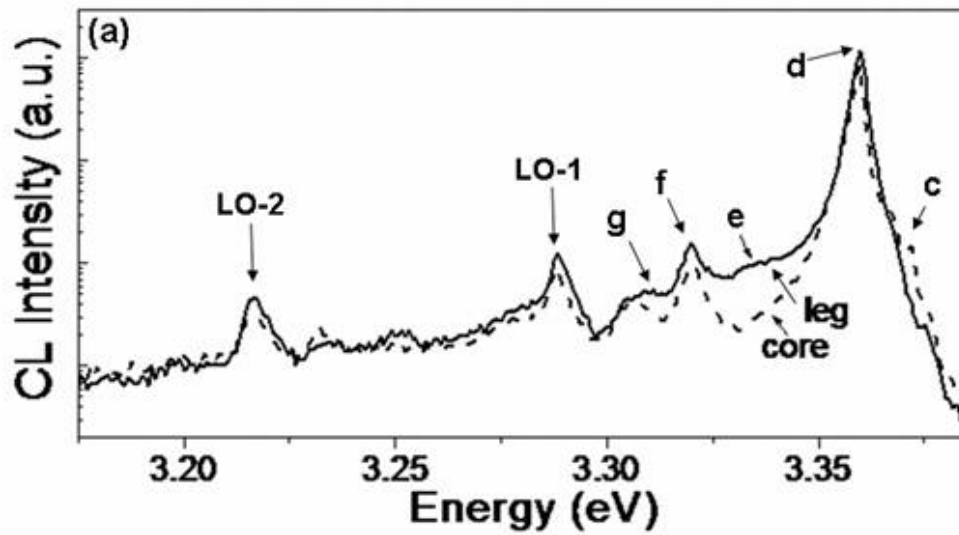


Figura 5.14: Imagens CL monocromáticas e um tetrapodo individual de ZnO. (a) O espectro CL mostra algumas diferenças na emissão do braço e as regiões do núcleo do tetrapodo. (b) Imagem de elétrons secundários de um tetrapodo de ZnO.

mostra que a emissão é mais brilhante no núcleo do que nos braços. Esta emissão tem sido relacionada a um nível doador ainda não identificado. O pico *d*, identificado como I_4 , é um exciton tipo hidrogênio do nível de energia doadora com uma intensidade levemente mais fraca no núcleo. A intensidade de emissão no pico *e* é muito mais fraca no núcleo do que nos braços, enquanto no pico *f* elas são similares. O pico *g* apresenta uma emissão forte nas interfaces do núcleo.

Em todos os casos, as interfaces núcleo-braços têm aparência significativamente mais escura do que os arredores, o que pode estar relacionado à alta densidade de defeitos pontuais com propriedades não radiativas presentes nessa área. Os picos *e* até *g* têm sido atribuídos à transição de elétrons satélites duplos [17, 39]. As duas réplicas fônicas do pico principal observadas por CL na Figura 5.14, não são as mesmas encontradas por PL na Figura 5.12

Tabela 5.1: Comprimentos de onda e valores de energia dos picos selecionados para a imagem CL da Figura 5.14. Os picos estão comparados com a reportados e identificados por Meyer [17]

	λ	energia	identificação
pico	nm	eV	[17]
c	367,91	3,3700	I_1
d	368,34	3,3628	I_4 , <i>Hydrogen-related DBX</i>
e	372,18	3,3313	DBX não identificado e TES(I_4)
f	373,42	3,3203	TES(I_6) não identificado
g	373,91	3,3159	TES(I_9) não identificado

Na CL, a réplica fônica está presumivelmente associada ao pico principal, I_4 . As réplicas fônicas em PL estão associadas ao pico não identificado I_1 . Com energia levemente mais alta que I_4 relacionada a um nível doador ionizado, presentes em maiores concentrações na superfície. A PL é mais sensível à superfície do que o CL porque a excitação PL decai exponencialmente conforme a penetração aumenta, enquanto a excitação CL atinge o seu máximo em certa profundidade abaixo da superfície. Este doador ionizado pode ser o mesmo que dá origem à luminescência verde na temperatura ambiente, como anteriormente assinalado.

Como uma ocorrência especial das partículas sintetizadas neste sistema, se encontrou que as plaquetas de ZnO são sensíveis aos elétrons. As imagens feitas no MET mostradas na Figura 5.15. Apresentam uma sequência cronológica da evolução na morfologia da partícula frente à incidência dos elétrons. A Figura 5.15a apresenta uma imagem em campo claro mostrando a morfologia

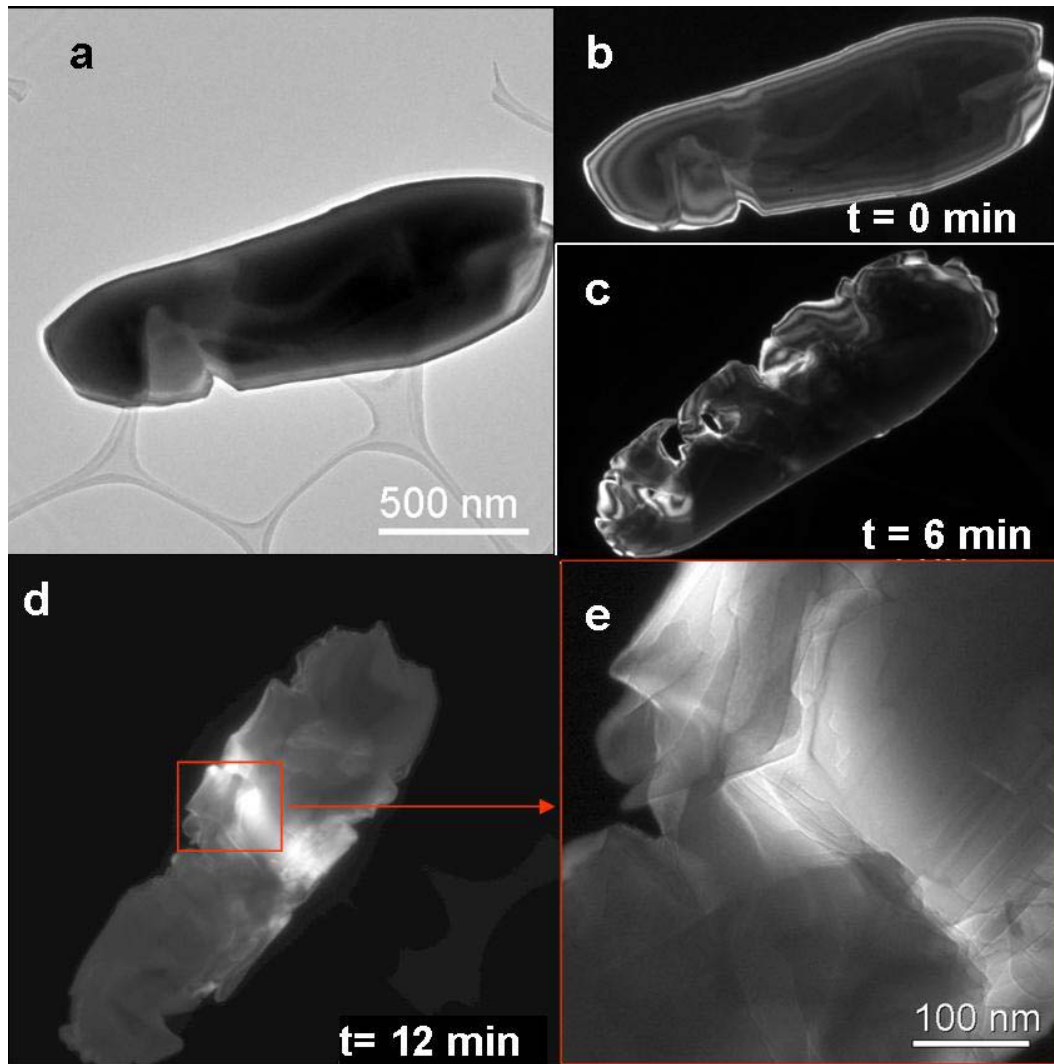


Figura 5.15: Imagens em MET de um *plate* (a) típica imagem em campo claro. Seqüência de imagens em campo escuro para diferentes tempos de exposição aos elétrons. Cada imagem em campo escuro obteve com um ponto de difração diferente. (b) $t = 0$ min. (c) $t = 6$ min. (d) $t = 12$ min. (e) $t = 12$ min apresenta morfologia de flocos.

inicial da partícula observada. A sequência de Figuras 5.15a até f são campos escuros obtidos com diferentes pontos de difração.

A Figura 5.15(b), é uma imagem em campo escuro da partícula apresentada na Figura 5.15(a). observa-se a presença de franjas de espessura, isto indica que a partícula é mais fina nas bordas do que no centro. A Figura 5.15(c) é uma imagem em campo escuro da partícula após de 6 *min* de exposição. Nesta imagem pode-se observar a formação de buracos perto da borda da partícula. Cada buraco apresenta ao seu redor as chamadas franjas de espessura, isto indica que o lugar aonde se concentrou o feixe de elétrons foi degradado por completo e que esta degradação é progressiva.

As observações feitas após concentrar o feixe de elétrons em alguma região da partícula evidenciam a perda de camadas atômicas a medida que o tempo de observação aumenta, conforme o indicado nas Figuras 5.15(d) e (e). Sendo (e) uma magnificação da zona em destaque na Figura 5.15(d) onde pode-se observar com maior clareza este fenômeno, encontrado tanto nos cristais macroscópicos como nestes cristais menores.

5.2

Sistema Dinâmico

Este sistema foi desenvolvido para controlar o tamanho e a morfologia das partículas de ZnO. Para isto foram feitos ensaios variando as relações entre as vazões de argônio e ar, detalhadas na Tabela 3.1.

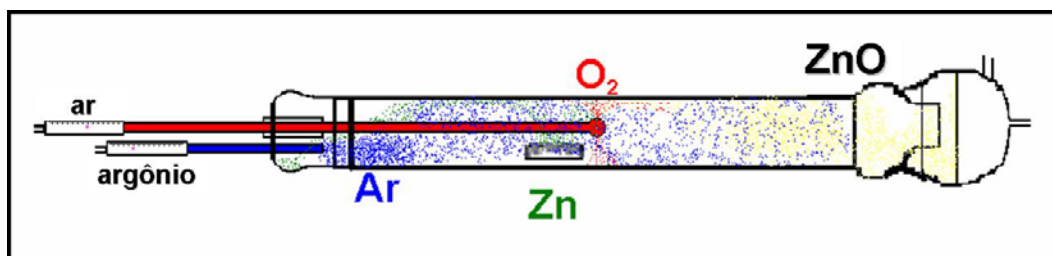


Figura 5.16: Caminho percorrido estimado para os fluxos dentro do forno.

Os ensaios com as diferentes vazões mostram que a velocidade com que os gases entram na câmara de reação é um fator limitante para o sucesso da reação.

Para realizar uma descrição qualitativa do que ocorre dentro do reator, será indicado o papel de cada componente do sistema, considerando que as velocidades de entrada dos gases são inversamente proporcionais aos diâmetros

do tubos de transporte (seção 3.2.2), e diretamente proporcionais à vazão de cada gás (Tabela 3.1), medido na temperatura ambiente.

O *argônio*, que se apresenta em azul na Figura 5.16, entra no reator com uma velocidade v_{Ar_0} e se espalha até enche-lo, arrastando os elementos que estão ao alcance da sua trajetória.

O *ar*, que se apresenta em vermelho na Figura 5.16 entra no reator com uma velocidade v_{ar_1} que é alta quando comparada com as vazões dos outros gases. Nesta velocidade, parte do ar não reagido contribui para o arraste do ZnO, e segue um caminho parabólico e simétrico para os dois lados do reator.

O vapor de *Zn* apresentado em verde na Figura 5.16, sai da superfície do zinco dentro do reator, com uma pressão de vapor de aproximadamente de uma atmosfera. A análise dos vestígios no interior do reator mostra que o vapor de Zn se espalha simetricamente através do reator.

O *ZnO* formado, em amarelo na Figura 5.16 é arrastado pelo Ar e segue uma trajetória parabólica. Uma vez que atinge a base do reator, os cristais formados são depositados uniformemente. O aparelho de recolhimento e o papel de filtro são o limite para deposição de ZnO.

As partículas de Zn, que não são arrastadas seguem na direção contrária ao fluxo. Parte deste Zn reage com o oxigênio presente formando partículas de ZnO que se aderem a parede superior do reator, calcinando-se. Parte do vapor de Zn, que se desloca em contracorrente, não reage e se deposita como Zn (cinza) na região interna do aparato de injeção de argônio. Este fenômeno foi observado em todas as experiências que envolveram uma combinação de Ar/ar.

O resultado macroscópico das combinações de fluxos dos gases estão descritas na tabela 5.2 na qual as experiências estão numeradas cronologicamente e foram avaliadas como *bem-sucedida*, *mal-sucedida* e *não definida*. Esta avaliação foi realizada por simples inspeção visual da aparência das partículas no momento do recolhimento. Assim:

- A experiência dita *bem-sucedida*, ocorre a conversão completa. O resultado final é a formação do pó branco de ZnO.
- A experiência dita *mal-sucedida*, não ocorre a vaporização. Estas amostras não tomarão parte de este estudo.
- A experiência dita *indefinida*, ocorre conversão parcial. Representa aquela na qual há formação de pó branco misturado Zn (cinza) não reagido.

Considerando o critério anterior, a Tabela 5.2 mostra que as experiências 1, 5, 9 e 12 foram *bem sucedidas*. O fator determinante do sucesso desta

primeira avaliação é o fluxo do argônio que contribui no arraste do vapor de zinco. O vapor de zinco reage com o oxigênio do ar injetado e forma partículas de ZnO que são arrastadas ao longo do reator até atingir o aparato de coleção e conseqüentemente o papel de filtro. Segundo esta avaliação, a vazão do gás de arraste deve estar dentro da faixa de $0,3 \left(\frac{l}{min}\right)$ até $0,5 \left(\frac{l}{min}\right)$.

Tabela 5.2: Relatório dos resultados qualitativos das experiências

	vazão		tempo	avaliação	Zn_{iz}
n^o	Ar	ar			
	$\frac{l}{min}$	$\frac{l}{min}$	min		
1	0,5	0,0	60	bem-sucedida	n
2	0,5	0,3	15	indefinida	s
3	0,5	0,5	15	indefinida	s
4	0,75	0,5	15	indefinida	s
5	0,5	0,75	30	bem-sucedida	s
6	0,7	1	30	indefinida	s
7	0,08	0,3	30	mal-sucedida	n
8	0,2	0,3	30	mal-sucedida	n
9	0,4	0,6	30	bem-sucedida	s
10	0,6	0,9	15	indefinida	s
11	0,6	0,9	30	indefinida	s
12	0,3	0,45	60	bem-sucedida	s

Um resultado não esperado deste sistema experimental é a deposição de Zn na peça de injeção do argônio (entrada do reator). Isto ocorre possivelmente devido ao posicionamento dos injetores de argônio e ar, e do perfil térmico do forno apresentado no Apêndice A.

O Vapor de Zn que não reage com o oxigênio na câmara de reação e se deposita como Zn (cinza) na peça de injeção de gases, será chamado de Zn_{iz} . Na Tabela 5.2 na coluna Zn_{iz} apresenta uma “s” nos experimentos nos quais este fenômeno foi observado.

5.2.1 Análise Estrutural

Todos os produtos de ZnO sintetizados por este método foram analisados por DRX, seguindo o procedimento apresentado na seção 4.1, para o sistema dinâmico. As observações feitas no MEV foram reservadas com o pó sintetizado nos experimentos 1, 5, 9 e 12 (bem-sucedidos). As análises por MET foram realizadas unicamente com as partículas obtidas no experimento 1 da zona Tbl, em virtude da maior quantidade de tetrapodos apresentada.

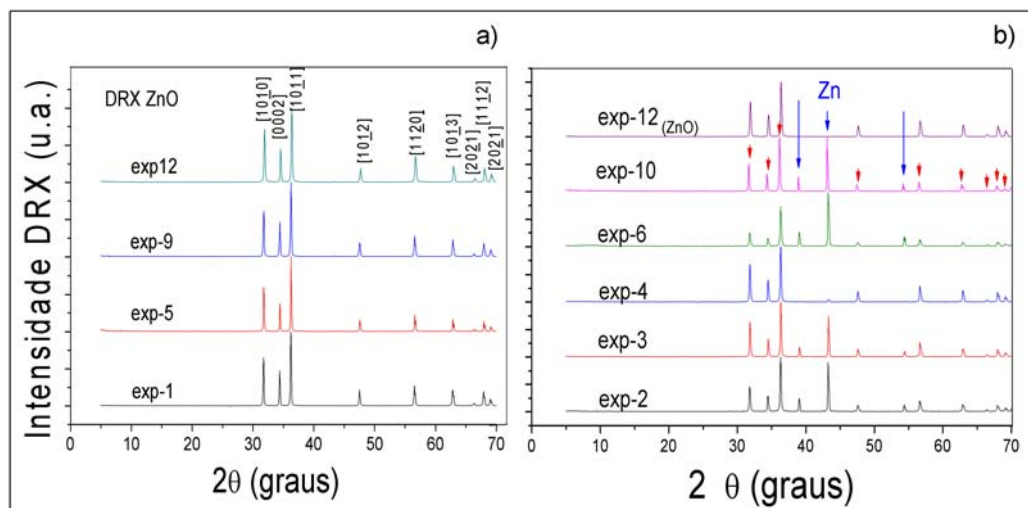


Figura 5.17: Análise comparativa dos difratogramas de raios-X, (a) Difratogramas das experiências tabeladas como bem-sucedidas. (b) pode-se observar a comparação dos difratogramas das experiências tabeladas como indefinidas em destaque os picos não correspondentes ao ZnO.

As análises feitas por DRX, confirmam que as experiências foram efetivamente *bem-sucedidas*, produzindo ZnO com estrutura cristalina hexagonal wurtzita. Isto pode-se observar nos difratogramas mostrados na Figura 5.17(a). Estes espectros apresentam também os picos de difração devidamente identificados. Nos difratogramas das experiências tabeladas como *indefinida* (tabela 5.2), mostrados na Figura 5.17(b) pode-se observar a presença de duas fases. A fase hexagonal wurtzita do ZnO assinalada com setas vermelhas e uma fase hexagonal de Zn. Os picos do Zinco se encontram identificados com setas azuis.

A fim de comparar as diversas morfologias encontradas mediante as síntese de ZnO por este método, serão analisadas as partículas depositadas no papel de filtro, *zona PF*, conforme mostrado na Figura 3.6.

Na Figura 5.18 apresentam-se as partículas coletadas oriundas do experimento 1 ($Ar = 0,5 \frac{l}{min}$), sem fluxo de *ar*. Esta figura mostra uma imagem de elétrons secundários de baixa magnificação (Figura 5.18(a)). Pode-se observar que as partículas de ZnO apresentam vários tipos de morfologia, como: plaquetas, agulhas, cristais parecidos com flores e tetrapodos em baixa quantidade. Em destaque, observa-se a existência de cristais consolidados maiores, sobre uma camada de tetrapodos de vários tamanhos. Nas Figuras 5.18(b) e (c) observam-se com maior detalhe os cristais maiores, encontrados na primeira imagem. Estes cristais apresentam morfologias com vários braços que crescem a partir de um núcleo comum (flores), observa-se que estas partículas possuem

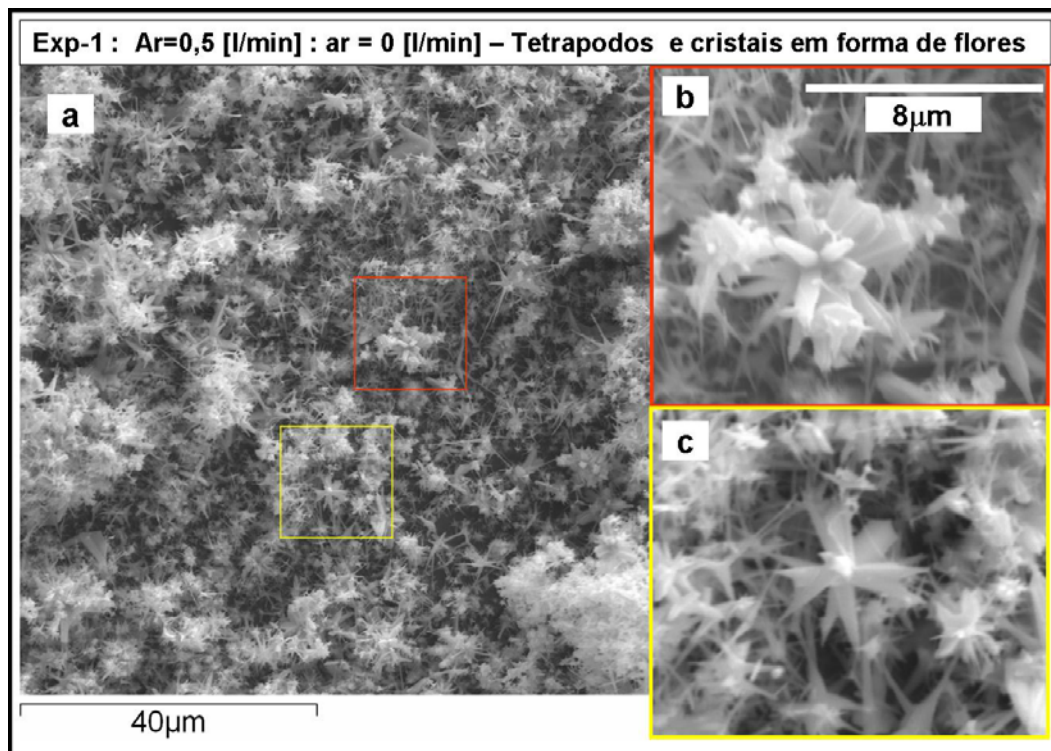


Figura 5.18: Imagens de elétron secundários mostrando a presença de tetrapodos e cristais com morfologia de flor com diâmetros entre 4 e 6 μm .

diâmetros entre 4 e 6 μm aproximadamente.

Nas observações realizadas das partículas coletadas na *Zona Tb1* (Figura 3.6) mostram a presença majoritária de tetrapodos, que foram se depositando nas paredes do reator formando camadas finas parecidas com teia de aranha, que puderam ser separadas mecanicamente. Estes tratapodos apresentam braços com comprimentos de 0,2 até 2 μm .

Na Figura 5.19 apresentam-se as partículas coletadas da *zona PF* do experimento 5, na relação de vazões $Ar = 0,5 \frac{l}{min}$ $ar = 0,75 \frac{l}{min}$ mostram a presença de cristais com todos os tamanhos e morfologias. A Figura 5.19 apresenta duas imagens de elétrons secundários obtidas no MEV. A imagem na Figura 5.19(a) mostra partículas com várias morfologias: plaquetas, agulhas e estrelas. Pode-se observar a presença majoritária de plaquetas finas, com uma escassa presença de agulhas. Na Figura 5.19(b) se evidencia a presença de um tetrapodo no fundo. Pode-se observar em detalhe finas plaquetas dobradas e agulhas compridas. As plaquetas observadas mostraram tamanhos maiores que 2 μm e menores que 10 μm .

As observações realizadas das partículas coletadas na *Zona Tb1* (Figura 3.6) mostram a presença majoritária de plaquetas, que foram se depositando nas paredes do reator formando uma camada de pó branco fino,

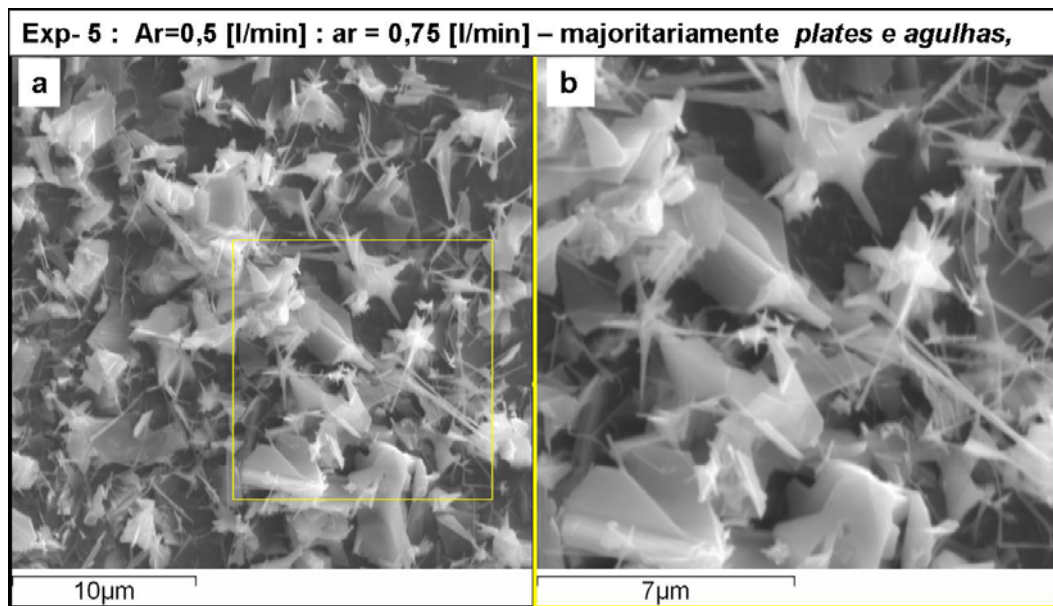


Figura 5.19: Imagens de elétron secundários mostrando a presença principalmente de plaquetas, agulhas e uma escassa presença de tetrapodos.

mas consistente como observado no experimento 1. As plaquetas depositadas nesta zona apresentam tamanhos de $2 \mu m$ até $8 \mu m$. Observa-se uma presença escassa de tratapodos.

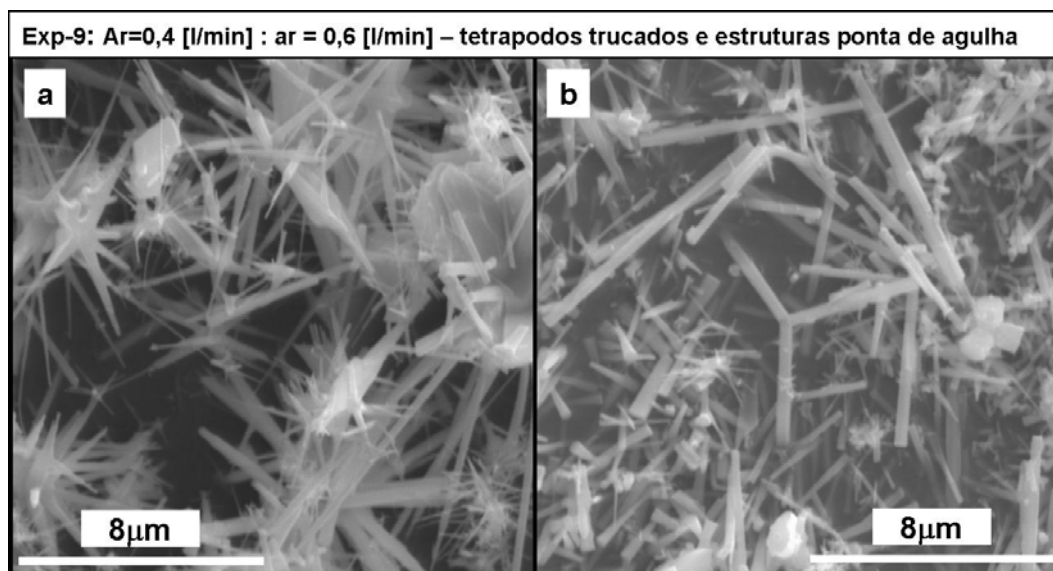


Figura 5.20: Imagens de elétron secundários (a) plaquetas, agulhas. (b) cilindros delgados, tetrapodos de braços truncados.

Na Figura 5.20 mostra-se que as partículas coletadas no experimento 9, sob a relação de vazões de $Ar = 0,4 \frac{l}{min}$ $ar = 0,6 \frac{l}{min}$ apresentam agulhas e bastões. Em uma proporção minoritária observa-se a presença de plaquetas.

Na Figura 5.20 observa-se duas imagens de elétrons secundários, de duas regiões diferentes da amostra. As partículas mostradas na Figura 5.20(a) possuem a morfologia de agulhas com uma pequena presença de plaquetas. Algumas destas plaquetas têm, nas extremidades morfologia de agulhas. Na Figura 5.20(b) pode-se observar a presença de cilindros finos ou bastões e também de tetrapodos de braços truncados.

Nas observações realizadas nas partículas coletadas na *Zona Tb1* (Figura 3.6) mostram a presença de partículas com morfologias complexas de braços nascendo de um núcleo comum e observa-se também a presença de tetrapodos de braços cilíndricos. Estas partículas foram se depositando nas paredes do reator formando uma camada de pó branco fino consistente. Os tetrapodos depositados nesta zona apresentam braços com comprimentos de $2\ \mu\text{m}$ até $5\ \mu\text{m}$, e as partículas com núcleos complexos apresentam braços de $5\ \mu\text{m}$ até $20\ \mu\text{m}$. Observa-se uma presença escassa de plates.

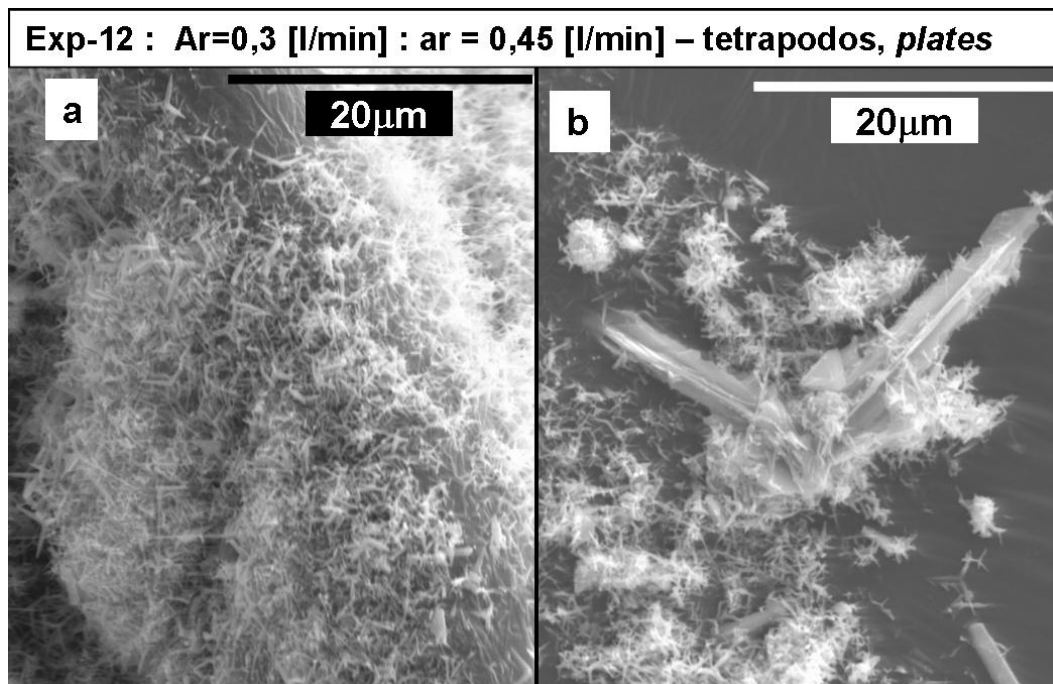


Figura 5.21: Imagens de elétron secundários mostrando a presença principalmente de tetrapodos pequenos e cilindros delgados.

Na Figura 5.21 são apresentadas as partículas coletadas do experimento 12, sob o fluxo reacional de $Ar = 0,3 \frac{\text{l}}{\text{min}}$ $ar = 0,45 \frac{\text{l}}{\text{min}}$. Na Figura 5.21(a) pode-se observar um aglomerado de tetrapodos, com uma pequena quantidade de plaquetas. Os braços dos tetrapodos apresentam um comprimento médio de aproximadamente $1\ \mu\text{m}$. Na Figura 5.21(b), obtida em uma região menos aglomerada da amostra, pode-se observar uma estrutura

com braços de aproximadamente $20\ \mu\text{m}$ de comprimento. Observa-se no fundo tetrapodos e cilindros delgados.

As observações realizadas das partículas coletadas na *Zona Tb1* (Figura 3.6) mostram a presença majoritária de tetrapodos menores com braços de comprimento aproximado de $0,2\ \mu\text{m}$ e escassa presença de cristais maiores. Estas partículas foram se depositando nas paredes do reator formando uma camada de pó branco fino consistente. Observa-se a escassa presença tetrapodos maiores com braços de comprimento aproximado de $2\ \mu\text{m}$.

Em virtude desta análise, pode-se afirmar que as partículas depositadas na *zona PF* nos experimentos estudados apresentam majoritariamente as seguintes morfologias:

- *Plaquetas*; se a quantidade de oxigênio dentro da câmara de reação é abundante. Entendendo por abundante que o oxigênio não seria o fator limitante da reação $2\text{Zn} + \text{O}_2 = \text{ZnO}$.
- *Plaquetas e agulhas*; se a quantidade de oxigênio dentro da câmara de reação é o fator limitante, mas ainda é suficiente para que a formação de ZnO aconteça sem muitas dificuldades.
- *tetrapodos e cilindros* ou estruturas com *braços* finos piramidais; se a quantidade de oxigênio dentro da câmara de reação é escassa. Isto significa que as partículas de Zn tem de competir entre elas para formar moléculas de ZnO. Uma vez que o núcleo é formado, este cresce na direção *c* da sua célula unitária hexagonal. No plano basal $[0001]$ podem acontecer várias falhas de empilhamento, o que poderia dar origem aos outros braços, que também crescem na direção *c* de cada cristal [1].

A relação entre o tipo de morfologias encontrada e a quantidade de oxigênio disponível no reator foi observada no 2003 por Roy et al. [18]. Este fato é confirmado no presente trabalho. Este mesmo tipo de comportamento se encontra no silício, isto foi reportado por Ponce et al. [37].

Como mencionado no início deste capítulo, as observações no MET foram feitas para partículas sintetizadas e depositadas na região Tb1 e apresentam uma “aparência lanosa” e se depositam em camadas, que foram mecanicamente separadas. A camada 1 apresenta a presença majoritária de tetrapodos de tamanho uniforme, como se observa na Figura 5.22

A Figura 5.22(a) apresenta uma imagem de elétrons secundários obtida no MEV com baixo aumento onde pode-se observar a presença de cristais maiores sobre uma camada de tetrapodos de braços muito finos. A Figura 5.22(b) apresenta uma imagem de uma região da camada de tetrapodos, que se observa no fundo da amostra em (a). A Figura 5.22(c) apresenta

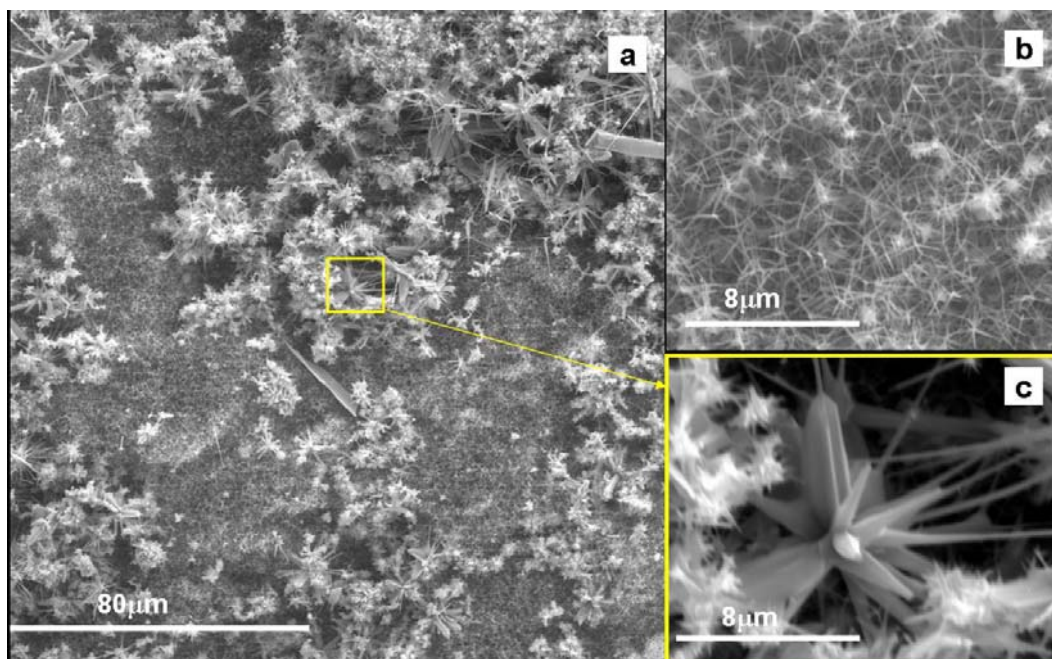


Figura 5.22: Imagens de elétrons secundários. (a) Imagem em baixa magnificação mostrando cristais maiores acima de um “lençol” de tetrapodos. (b) Imagem mostrando tetrapodos de baços delgados do “lençol” observado em (a). (c) Imagem de cristal com morfologia tipo flor em destaque em (a).

uma imagem do cristal em destaque em (a), mostrando que tem uma morfologia de com braços estendidos a partir de um mesmo núcleo.

O experimento 1 apresentou maior quantidade de tetrapodos. Isto se atribui ao fato de que este experimento foi realizado sem injeção do ar. Neste caso, o vapor de zinco reagiu só com o oxigênio que já se encontrava dentro da câmara de reação.

Como mencionado anteriormente, a quantidade de oxigênio ao que o vapor de Zn têm aceso dentro da câmara de reação, define o tipo de morfologia que as partículas de ZnO apresentarão no final do processo de crescimento.

A Figura 5.23 apresenta um conjunto de imagens adquiridas por MET, mostrando a morfologia de estrela da partícula observada. A Figura 5.23(a) é uma imagem campo claro de uma partícula de ZnO que apresenta morfologia de estrela. Esta estrela pode estar constituída de dois tripodos grudados. Os braços da estrela têm aproximadamente 300 nm de comprimento.

As Figura 5.23(b) e (c) são imagens em campo escuro do braço em destaque na Figura 5.23(a), e (b) pode-se observar as chamadas franjas de espessura. Isto indica que a espessura do braço aumenta das bordas até a região central. Esta imagem foi obtida com a reflexão $[11\bar{1}0]$ indicado na imagem 5.23(d). O padrão de difração correspondente ao eixo de zona $<11\bar{2}0>$. Esta imagem também mostra a relação da distância entre os pontos

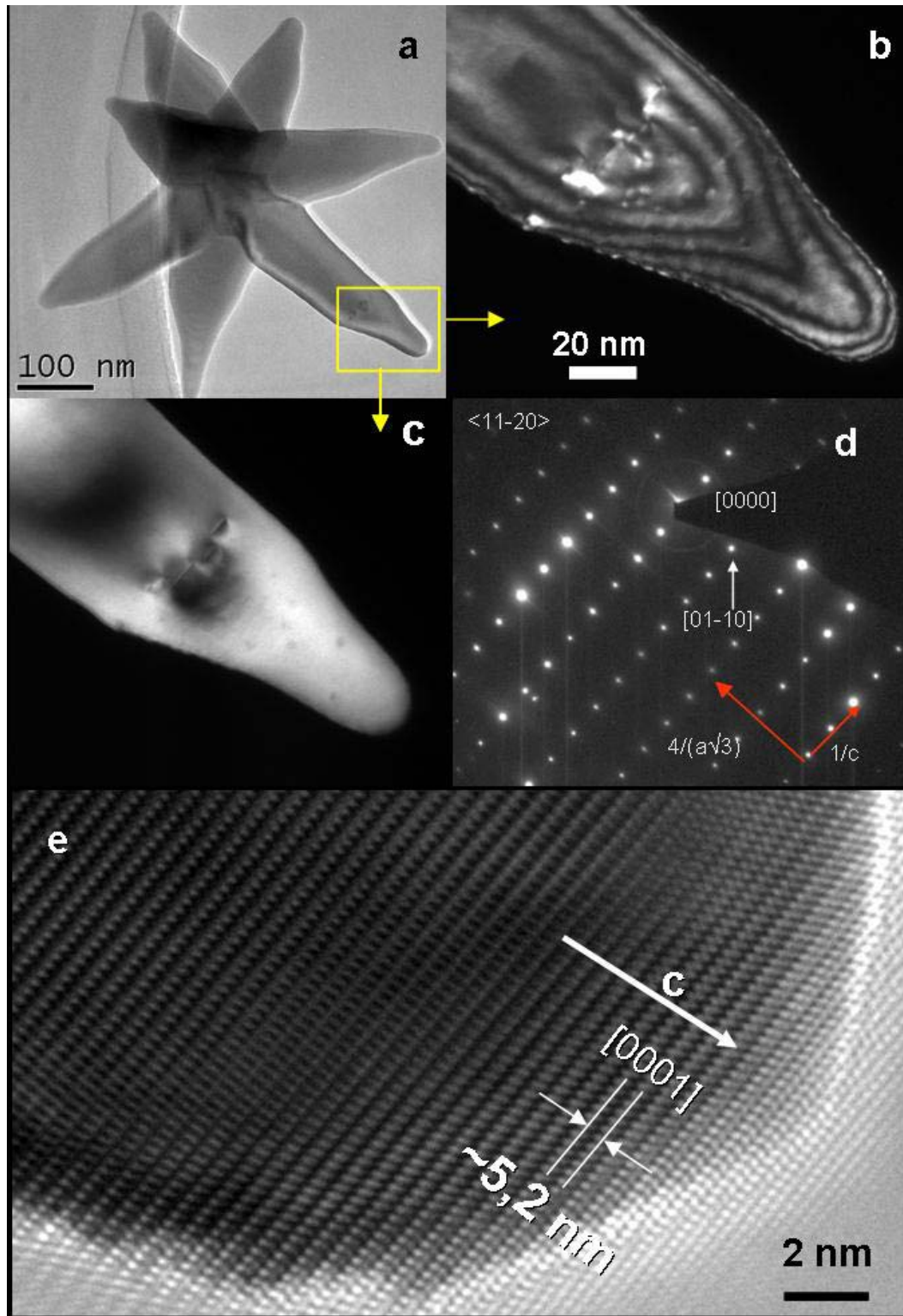


Figura 5.23: Imagens obtidas no MET: (a) imagem campo claro mostrando uma estrela; (b) imagem campo escuro obtido com a reflexão $[11\bar{1}0]$ mostrada em (d); (c) Imagem em campo escuro obtida com a reflexão $[01(1)1]$ pode-se observar discordancias, (e) imagem em alta resolução mostrando a distância interplanar; (d) padrão de difração da ponta do braço em destaque em (a).

de reflexão e a rede real do cristal.

A Figura 5.23(c) a diferença de (b) foi obtida com a reflexão $[01\bar{1}1]$, não se apresenta na imagem 5.23 por se encontrar mascarado com o ponteiro que indica a posição do feixe transmitido $[0000]$, nesta imagem se evidencia a presença de várias discordâncias. Isto é contrário à premissa de que os braços dos tetrapodos não tem defeitos estruturais [1]. Pode-se dizer que os braços dos tetrapodos ocasionalmente apresentam defeitos como as discordâncias observadas nesta Figura.

A Figura 5.23(e) é uma imagem em alta resolução com o conjunto de reflexões mostrado na Figura 5.23(d). Pode-se observar os planos atômicos. Estimou-se a distância interplanar em $5,2 \text{ nm}$ usando o programa Gatan DigitalMicrograph, que é o usado para a captura e o processamento básico das micrografias obtidas no MET. A distância interplanar estimada corresponde ao parâmetro c da rede hexagonal do ZnO. Com isto, confirma-se que o cristal cresce na direção c , tendo como plano basal o plano $<0001>$.

Do observado anteriormente, pode-se concluir que o mecanismo de crescimento dos tetrapodos está em concordância com o proposto por Ronning et al. [1], embora tenha-se observado que os braços dos tetrapodos ocasionalmente apresentam defeitos (discordâncias).

Observa-se que os braços dos tetrapodos produzidos para a realização deste trabalho terminam em ponta, o que a diferencia dos apresentados por Ronning, que são facetados.

5.3

Análise Comparativa dos sistemas

Os resultados dos dois sistemas podem ser comparados unicamente desde o ponto de vista cristalográfico e estrutural, mas não no contexto das propriedades ópticas, tendo em consideração que as partículas obtidas com o sistema dinâmico não foram submetidas à caracterização por PL e CL.

Para esta análise são levadas em conta, unicamente as partículas obtidas nos experimentos considerados *bem-sucedidos*, ou seja, os experimentos 1, 5, 9 e 12 do sistema dinâmico, e as partículas estudadas para o sistema estacionário. Assim, pode-se concluir que:

1. As partículas obtidas no sistema dinâmico nos experimentos considerados *bem-sucedidos* apresentam a mesma estrutura cristalográfica que as amostras obtidas pelo sistema estático. Esta afirmação está baseada na comparação dos resultados obtidos na caracterização com raios-X realizados nas amostras, como pode-se observar nas Figuras 5.5 e 5.17.

2. Os sistemas dinâmico e estacionário apresentam os mesmos tipos de morfologias, sendo estas: plaquetas, agulhas, tetrapodos, entre outras.
3. A nucleação e crescimento de tetrapodos se dá em um ambiente pobre em oxigênio. O sistema dinâmico produziu uma quantidade apreciável de tetrapodos no experimento 1. Este experimento foi realizado com uma vazão de $Ar = 0,5 \frac{l}{min}$ sem fluxo de ar, e no sistema estacionário só foi conseguido nas experiências realizadas a $940^{\circ}C$ e $1000^{\circ}C$. Nestas temperaturas, o vapor de zinco que se liberta da cápsula sai com maior velocidade que nas outras temperaturas, cada átomo de zinco luta por nuclear e crescer, reagindo com o oxigênio dentro da câmara no tempo que voa até os extremos do reator. Este também pode-se considerar um ambiente pobre em oxigênio, já que o núcleo de ZnO em processo de crescimento voa atravessando a câmara reagindo com o ar no seu caminho.