

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

ANDRESSA FAVERO BORSATO

ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO NA FORMA DE PÓ,
FILME E PASTILHA

PONTA GROSSA

2019

ANDRESSA FAVERO BORSATO

ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO NA FORMA DE PÓ,
FILME E PASTILHA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência dos Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Pesquisa: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani

PONTA GROSSA

2019

B738 Borsato, Andressa Favero
Estudo da fotoluminescência do óxido de zinco na forma de pó, filme e
pastilha / Andressa Favero Borsato. Ponta Grossa, 2019.
66 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais - Área de
Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade
Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

1. Fotoluminescência. 2. Tratamento térmico assistido por pressão. 3.
Propriedades óticas. I. Tebcherani, Sergio Mazurek. II. Universidade Estadual de
Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. III.T.

CDD: 620.11

ANDRESSA FAVERO BORSATO

ESTUDO DA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ÓXIDO DE ZINCO NA FORMA DE PÓ,
FILME E PASTILHA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e
Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de
Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 8 de julho de 2019.



Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani – Orientador
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski – Membro
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira da Rosa - Membro
Doutora em Física
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Aos meus pais Marcelo e Iluir e
minha avó Inês.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus.

Meus agradecimentos seguem a todos que contribuíram para a realização e conclusão deste trabalho.

Em especial, ao meu orientador professor Dr Sergio Mazurek Tebcherani pela amizade, conselhos e orientações ao longo destes dois anos de muitos desafios e aprendizados. Um exemplo de pessoa e profissional que vou levar para a vida.

Ao professor Dr. Evaldo Toniolo Kubaski, pela atenção, dedicação, paciência, confiança e amizade que vem desde a época de graduação.

Aos técnicos do Laboratório Multiusuário (LABMU), por todas as medidas e caracterizações.

Aos técnicos do departamento de Engenharia de Materiais, pela disponibilidade e auxílio durante o trabalho.

Ao setor de física, pelas análises de fotoluminescência.

À professora Daniele, coordenadora do Laboratório de Propriedades Termo-Ópticas da UTFPR Ponta Grossa pelas medidas de fotoluminescência.

Aos colegas e amigos de convívio: Robson, Rafael e Yago, que estiveram presentes durante todo o mestrado compartilhando conhecimentos.

A todos do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

À Selma pela disposição em sempre ajudar e a todos os professores, por todos os ensinamentos compartilhados.

À CAPES pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do projeto.

E para finalizar, gostaria de agradecer a minha família pelo apoio incondicional e por me fazer acreditar que este trabalho daria certo.

RESUMO

Materiais de interesse tecnológico estão sendo cada vez mais visados, principalmente pelo uso em dispositivos opto eletrônicos. Um desses materiais é o óxido de zinco (ZnO), devido ao seu band gap direto em torno de 3,3 eV e sua energia de ligação éxciton de 60 meV a temperatura ambiente. Apesar de ter sido amplamente estudado, ainda não se sabe como o tipo de amostra do óxido impacta em suas propriedades fotoluminescentes. No presente estudou, preparou-se três tipos diferentes de amostra de ZnO, nas formas de pó, pastilha e filme. Avaliou-se a influência do tratamento térmico assistido por pressão nos diferentes corpos de prova. Todas as amostras foram sintetizadas através do método Pechini e, para as amostras na forma de filme, foi utilizada a técnica de deposição *spin coating*. Utilizando a análise de TG/DTA determinou-se a melhor temperatura de queima para sinterização dos materiais. Pela técnica de difração de raios X observa-se a presença somente da fase ZnO. A técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) possibilitou a visualização das morfologias das amostras, que se apresentaram em escala nanométrica nas formas de pó e filme e, na escala micrométrica para as pastilhas. O tratamento de pressão fez com que a morfologia nas amostras de pastilha e filme fosse modificada. A técnica de espectroscopia Raman foi utilizada para avaliar a composição química das amostras, onde foi possível verificar que a pressão faz com que aumente a cristalinidade dos materiais. As propriedades óticas foram estudas pela técnica de espectroscopia na região do UV-visível e pela espectroscopia de fotoluminescência (PL). Através do UV-vis calculou-se o *band gap* das amostras pelo método Kubelka–Munk, onde se constatou diferenças nas amostras com e sem o tratamento de pressão. Pela técnica de PL, as amostras de pó e pastilha apresentaram dois picos característicos, um menos intenso na região do ultravioleta e outro na região do visível; por outro lado as amostras na forma de filme mostraram um terceiro pico na região do visível. Para todas as amostras, constatou-se que o tratamento de pressão causou um aumento na intensidade dos picos e também um alargamento do mesmo.

Palavras chave: Fotoluminescência, tratamento térmico assistido por pressão, propriedades óticas.

ABSTRACT

Materials of technological interest are being increasingly targeted, mainly by its use in optoelectronic devices. One of these materials is zinc oxide (ZnO) due to the direct band gap around 3.3 eV and its excitation energy of 60 meV at room temperature. In the present study, three different types of ZnO sample were prepared in the powder, bulk and film shapes. The influence of the pressure-assisted thermal treatment on the different test specimens was evaluated. All the samples were synthesized using the Pechini method and, for the film samples, was used the spin coating technique of for film deposition. Through the TG / DTA analysis it was determined that the ideal temperature for sintering of the materials. By the technique of X-ray diffraction it was possible to observe the presence of ZnO phase. The field-scanning electron microscopy technique (SEM-FEG) allowed the visualization of the morphologies of the samples, which were presented in nanometric scale in the powder and film forms and in the micrometric scale for the bulk. The pressure treatment caused changes in the morphology in the bulk and film samples. The Raman spectroscopy technique was used to evaluate the chemical composition of the samples, it was possible to check that the pressure increases the crystallinity of the materials. The optical properties were studied by the spectroscopy technique in the UV-visible region and by photoluminescence (PL) spectroscopy. The band gap of the samples was calculated by the Kubelka-Munk method using UV-vis, where differences in the samples with and without the pressure treatment were related. By the technique of PL, the samples of powder and bulk presented two characteristic peaks, one less intense in the region of the ultraviolet and another in the visible region; however in the film samples were detected a third peak in the visible region. For all samples, it was found that the pressure treatment caused an increase of intensity and an enlargement in the peaks.

Key words: Photoluminescence, pressure assisted treatment, optical properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas do ZnO: (a) Sal de rocha. (b) Blenda de zinco. (c) Wurtzita. Onde o zinco é representado pela esfera maior e o oxigênio é a esfera menor.	15
Figura 2: Energia de formação de defeitos para o ZnO dependete da atmosfera: (a) atmosfera rica em zinco e (b) atmosfera rica em oxigênio	17
Figura 3: Níveis de energia dos defeitos do ZnO	19
Figura 4: Reação de quelação	21
Figura 5: Reação de poliesterificação	22
Figura 6: Mecanismo de impregnação a altas pressões em função do tempo: (a) tempo inicial. (b) tempo final.....	23
Figura 7: Influência do tempo na deposição de filmes por TTAP	24
Figura 8: Etapas do spin coating	26
Figura 9: Variação da espessura com o tempo no spin coating	28
Figura 10: Transições da fotoluminescência	29
Figura 11: Fluxograma de obtenção do pó de ZnO	32
Figura 12: Fluxograma do preparo da pastilha.....	33
Figura 13: Fluxograma de preparo do filme fino.....	34
Figura 14: Análise térmica diferencial do ZnO.....	39
Figura 15: Difratoograma do óxido de zinco sem o tratamento térmico assitido de pressão.....	40
Figura 16: Espectro de absorbância e estimativa de band gap das amostras: (a) pó sem TTAP, (b) pó com TTAP, (c) pastilha sem TTAP, (d) pastilha com TTAP, (e) filme sem TTAP e (f) filme com TTAP.....	42
Figura 17: MEV-FEG do ZnO em forma de pó. a) Amostra sem TTAP. b) Amostra sem TTAP e medidas. c) Amostra com TTAP. d) Amostra com TTAP e medidas. Aumentos em (a, c) de 50 kx, (b) de 90 kx e (d) de 113 kx.....	45
Figura 18: MEV-FEG do ZnO em forma de pastilha. a) Amostra sem TTAP. b) Amostra sem TTAP. c) Amostra com TTAP. d) Amostra com TTAP. Aumentos em (a, c) de 1 kx, (b, d) de 10 kx.....	46
Figura 19: MEV-FEG do ZnO em forma de filme sem TTAP. a) Aumento em 15 kx. b) Aumento em 50 kx. c) Aumento em 130 kx. d) Aumento em 45 kx.....	47
Figura 20: MEV-FEG do ZnO em forma de filme com TTAP. a) Aumento em 1,8 kx. b) Aumento em 50 kx. c) Aumento em 45 kx. d) Aumento em 45 kx.....	48

Figura 21: Espectro Raman para as amostras na forma de pó.....	51
Figura 22: Espectro Raman para as amostras na forma de pastilha.....	51
Figura 23: Espectro Raman para as amostras na forma de filme	52
Figura 24: Espectro de fotoluminescência para as amostras na forma de pó.....	53
Figura 25: Espectro de fotoluminescência para as amostras na forma de pastilha...	54
Figura 26: Espectro de fotoluminescência para as amostras na forma de filme	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Níveis de energia calculados teoricamente para os defeitos do ZnO.....	20
Tabela 2: Valores do Band Gap estimado pelo método de Kubelka-Munk	43
Tabela 3: Modos de vibração Raman das amostras na forma de pó, pastilha e filme.....	50

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVOS	13
2.1	OBJETIVO GERAL	13
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	13
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	14
3.1	ÓXIDO DE ZINCO	14
3.1.1	Defeitos do óxido de zinco.....	16
3.2	MÉTODOS DE SÍNTESE	20
3.2.1	Método Pechini	21
3.3	TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO	22
3.4	FILMES FINOS.....	25
3.4.1	Spin Coating	26
3.5	FOTOLUMINESCÊNCIA	28
4	MATERIAIS E MÉTODOS	31
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	31
4.1.1	Preparação do pó	31
4.1.2	Preparação das Pastilhas.....	32
4.1.3	Deposição dos filmes e tratamento térmico	33
4.1.4	TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO DE PRESSÃO	35
4.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	35
4.2.1	Análises térmicas (TG/DTA)	35
4.2.2	Difração de raios X (DRX)	35
4.2.3	Espectroscopia UV-visível (UV-vis)	36
4.2.4	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)	36
4.2.5	Espectroscopia RAMAN	36
4.2.6	Espectroscopia de Fotoluminescência (PL).....	37

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1	CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ÓXIDO DE ZINCO.....	38
5.1.1	Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	38
5.1.2	Análise pela Difração de Raios X (DRX)	39
5.2	A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NO ÓXIDO DE ZINCO NAS AMOSTRAS DE PÓ, PASTILHA E FILME	40
5.2.1	Espectroscopia no UV-visível	40
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)	43
5.2.3	Espectroscopia Raman.....	49
5.2.4	Fotoluminescência.....	52
6	CONCLUSÃO.....	57
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS.....	58
	REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um composto versátil que vem sendo utilizado desde 2000 a.C. na área da medicina e farmácia. Por volta de 1700, foi empregado como pigmento branco em tintas e, desde o século XIX iniciou-se a produção do óxido de maneira comercial, em larga escala. Em 1935 começou a ser estudado devido as suas propriedades como semicondutor e ainda hoje é amplamente utilizado para este fim, com aplicações em células solares, LEDs, telas de LCD, sensores, entre muitas outras.

As propriedades deste material para aplicações tecnológicas se devem ao fato de possuir um *band gap* relativamente grande, entre 3,2 e 3,4 eV, que pode ser aumentado ou diminuído com a adição de impurezas. Além de ter uma energia de ligação éxciton de aproximadamente 60 meV a temperatura ambiente. Apesar de ser estudado há anos, alguns preceitos fundamentais permanecem incertos, como a origem da propriedade de fotoluminescência do material.

O óxido de zinco pode ser sintetizado por diversos métodos, dentre eles o método Pechini se destaca por ser relativamente de fácil obtenção e resultar em materiais altamente puros e em escala nanométrica. Os filmes finos podem ser depositados por diversas técnicas, sendo o *spin coating* utilizado quando se deseja filmes uniformes e com composição controlada aliada a um baixo custo.

O tratamento térmico assistido por pressão tem se mostrado um promissor método para aumento das emissões fotoluminescentes assim como o deslocamento das regiões do espectro, devido às alterações na estrutura cristalina do material.

Investigar a influência do tratamento térmico assistido por pressão nos diferentes tipos de amostras de óxido de zinco, e em suas propriedades morfológicas e óticas torna-se indispensável para uma melhor compreensão entre o tipo de amostra e as mudanças de suas propriedades. As amostras estudadas no presente trabalho se apresentam nas formas de: pó; pastilha; e filme. A solução primária para obtenção das amostras foi feita pelo método Pechini e os filmes depositados por *spin coating*.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Investigar a influência do tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) para as formas de pó, pastilha e filmes, na propriedade de fotoluminescência do ZnO.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar ZnO na forma de pó e pastilha através do método Pechini.
- Depositar filmes de ZnO pelo método de *spin coating* em substrato de vidro, a partir de uma solução obtida pelo método Pechini.
- Preparar e sinterizar compactos cilíndricos de ZnO.
- Realizar o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) no ZnO na forma de pó, pastilhas e filmes.
- Medir e avaliar as propriedades através de caracterizações óticas, estruturais, composição química, morfologia e distribuição de partículas, investigando as diferenças principais entre os tipos de amostra e o TTAP.

3 REVISÃO DE LITERATURA

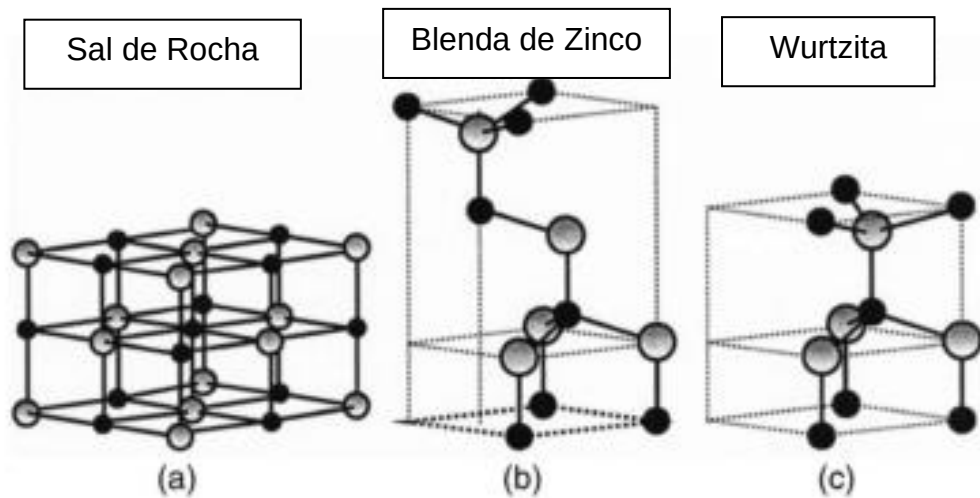
3.1 ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco comercial possui forma de pó branco e fino, com densidade de $5,6 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão de 1975°C . Ele é um óxido semicondutor não estequiométrico, pode exibir metal em excesso (Zn_{1+x}O) ou escassez de oxigênio (ZnO_{1-x}). O zinco em excesso apresenta-se na forma de átomos intersticiais (Zn_i) e isto leva à formação de vacâncias de oxigênio (V_o) para que o óxido fique em equilíbrio. Os defeitos formados doam elétrons para a banda de condução e com isto o material vira um semicondutor do tipo-n. Apesar de ser bastante estudado, existem ainda algumas lacunas a serem preenchidas sobre suas propriedades e, consequentemente, suas aplicações [1-5].

O óxido pode se cristalizar em três estruturas: o sal de rocha; a blenda de zinco; e a wurtzita, como representado na Figura 1. A forma mais encontrada a condições ambientes de temperatura e pressão é a wurtzita. A estrutura de blenda de zinco é encontrada somente com crescimento em substratos cúbicos controlados. O sal de rocha é obtido apenas em pressões muito altas [1].

A estrutura da wurtzita é do tipo hexagonal compacta, conforme mostra a Figura 1(c), onde os oxigênios ocupam posições de rede e o zinco ocupa metade dos interstícios tetraédricos, por isso, a célula possui 66% de espaço vazio, o que facilita a incorporação de impurezas na estrutura. Os íons possuem coordenação tetraédrica típica da ligação covalente sp^3 , porém, possuem também um caráter iônico de ligação. Os átomos de zinco e oxigênio estão dispostos alternadamente nas camadas, ao longo do eixo c [1, 6].

Figura 1: Estruturas do ZnO: (a) Sal de rocha. (b) Blenda de zinco. (c) Wurtzita. Onde o zinco é representado pela esfera maior e o oxigênio é a esfera menor.



Fonte: Adaptado de [1]

As principais propriedades do óxido, para uso em aplicações optoeletrônicas e eletrônicas são devidas a seu largo *band gap* (3.2-3.4 eV), na região do azul e do ultravioleta (UV); e a sua elevada energia de ligação éxciton (60 meV) permite uma emissão estável a temperatura ambiente. O *band gap* elevado traz como vantagens a possibilidade de elevada temperatura de trabalho, possibilitando uso em altas voltagens e habilidade em suportar grandes campos elétricos. O óxido consegue resistir a uma alta energia de radiação, permitindo a aplicação no campo aeroespacial [1, 7, 8].

Além disto, o ZnO possui propriedades piezoelétricas devido à coordenação tetraédrica e, conseqüentemente, uma baixa simetria da sua estrutura, favorecendo a polarização ao longo do eixo c. Essa propriedade é adequada para o uso em sistemas micro eletromecânicos (MEMS) acoplados a diversos sensores [1, 3, 9]. Possui baixo impacto ambiental e toxicidade, podendo até ser utilizado em suplementos animais [10].

Com o desenvolvimento da tecnologia de ponta, são necessários componentes e materiais cada vez menores. Por este motivo, o óxido de zinco vem sendo extensivamente estudado em escala nanométrica. As nanoestruturas possuem uma grande variedade de morfologias, que dependem diretamente de seu método e condições de síntese, mecanismo de crescimento e tipo de substrato [2, 3].

Apesar de ser policristalino na maioria das vezes, para aplicações mais avançadas tecnologicamente tem-se desenvolvido o crescimento de cristais e filmes monocristalinos. Sua obtenção pode ser a partir de métodos como crescimento hidrotermal ou a partir de sais fundidos a alta pressão com baixo ponto de fusão. Estes materiais tendem a ser transparentes à luz visível [8, 11].

As aplicações do óxido de zinco vão desde a indústria farmacêutica, com protetores solares [12] e pomadas antibacterianas [13], passando por embalagens de alimentos [14] a aplicações na indústria tecnológica, como fotocatalisadores [15], LEDs [16, 17], células solares [18] e sensores de gás [19].

3.1.1 Defeitos do óxido de zinco

Todos os materiais possuem defeitos intrínsecos em sua estrutura, que podem prejudicar ou favorecer determinadas propriedades desses materiais. Esses defeitos são irregularidades da rede cristalina que podem ser pontuais, que estão compreendidos entre vacâncias, auto intersticial, antisítio e solução sólida; ou os lineares, que compreendem as discordâncias; ou os interfaciais, relacionado à superfície e contorno de grão, ou ainda os volumétricos, que podem ser trincas, inclusões, poros e outras fases [6, 20].

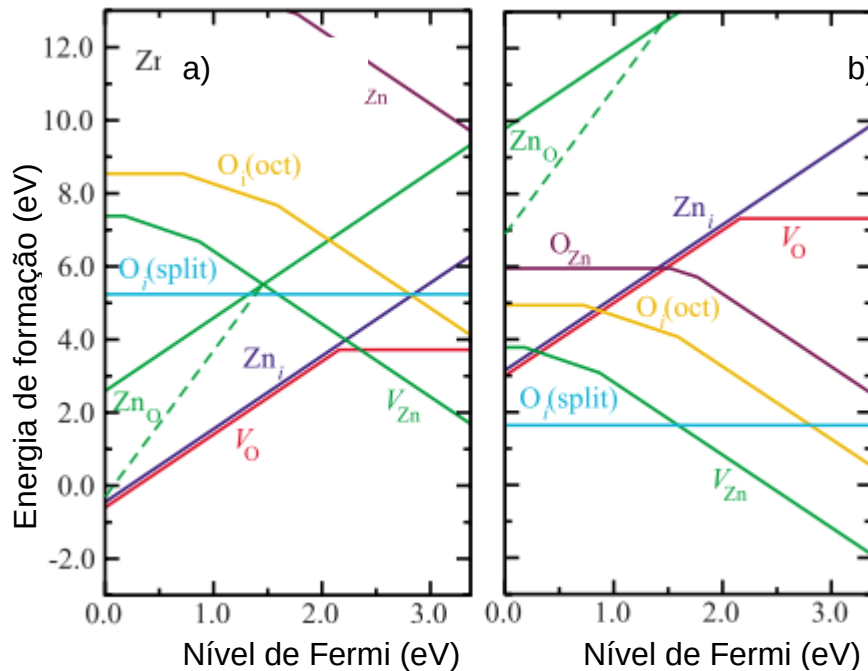
Para entender as propriedades dos semicondutores, é necessário entender seus defeitos pontuais nativos, ou seja, as vacâncias, auto intersticiais e antisítios. A vacância é um espaço vazio na rede, ou seja, a falta de um átomo na posição de rede. O auto intersticial é um átomo do cristal que está em posição intersticial, ou seja, que não é posição de rede. O antisítio é a inversão das posições dos átomos de rede em um composto [6].

Os defeitos pontuais nativos presentes na estrutura do ZnO podem ser as vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}), oxigênio intersticial (O_i), zinco intersticial (Zn_i) e antisítios de zinco (Zn_O) e antisítios de oxigênio (O_{Zn}). Os defeitos são eletricamente ativos e podem ser divididos entre: os doadores, aqueles que doam elétrons livres para o cristal; e receptores, aqueles que contribuem para os buracos [20].

A formação de um defeito necessita de certa quantidade de energia, porém, esta é dependente de diversos fatores, tais como temperatura e atmosfera. Uma representação disto é a Figura 2, que mostra as diferentes energias de formação de

um defeito variando a atmosfera de síntese do material, sendo rica em oxigênio ou zinco [20].

Figura 2: Energia de formação de defeitos para o ZnO dependente da atmosfera: (a) atmosfera rica em zinco e (b) atmosfera rica em oxigênio



Fonte: Adaptado de [20]

Os defeitos podem criar níveis de energia permitidos dentro da banda proibida de um semiconductor. Para que um defeito possa saltar entre estes níveis é necessária a absorção de energia. Convencionou-se que a transição para defeitos que são ativados à temperatura ambiente é chamada de nível raso. Os níveis rasos são, geralmente, aqueles localizados próximos à banda de condução ou banda de valência. Os defeitos que estão localizados no centro do *band gap* e são ativados apenas em temperaturas mais altas estão localizados nos níveis profundos [20, 21].

As vacâncias de oxigênio, ou a falta de oxigênio em uma posição de rede, possuem a menor energia de formação entre os que se comportam como doadores. Elas se comportam como doadores profundos, pois seu nível de transição se encontra a aproximadamente 1 eV abaixo da banda de condução (BC). Porém, ainda não se pode afirmar que o oxigênio possa doar elétrons para a BC por excitação térmica [20]. A remoção do oxigênio gera quatro quebras de ligações com o zinco, que se combinam para formar um estado simétrico a_1 no *band gap* e três estados

degenerados vazios acima da BC. No caso da vacância de oxigênio neutra (V_o^0), o estado a_1 é ocupado por dois elétrons e esta energia é baixa devido à aproximação dos átomos de zinco. Quando a vacância é de oxigênio com carga +1 (V_o^+), o estado a_1 é ocupado por um elétron e os átomos de zinco são deslocados ligeiramente para fora, fazendo com que o estado a_1 se afaste da BC. Para a vacância de oxigênio com carga +2 (V_o^{2+}), o estado a_1 não possui elétrons e os átomos de zinco se afastam ainda mais, fortalecendo a ligação com os outros oxigênios ligados, o que leva o estado a_1 próximo da BC [20, 22].

A falta de um átomo de zinco em sua posição de rede gera uma vacância de zinco, um defeito receptor profundo. O zinco quebra quatro ligações com o oxigênio e isto forma um estado simétrico a_1 profundo no *band gap*, além de três estados degenerados próximos à banda de valência (BV). Esses estados são parcialmente preenchidos por quatro elétrons e aceitam mais dois. A V_{Zn} é formada preferencialmente em atmosfera rica em oxigênio e possui baixa energia de formação [8, 20, 22].

O defeito de zinco intersticial é formado quando um átomo de zinco está localizado em um sítio intersticial. Na estrutura da wurtzita existem dois possíveis sítios intersticiais, os de coordenação tetraedral e octaedral. O átomo de zinco tende a entrar no interstício octaedral devido à menor distorção de rede quando comparado ao interstício tetraedral. O Zn_i cria um estado a_1 com dois elétrons abaixo da BC, o que o torna um doador raso. Porém, sua energia de formação é alta para qualquer condição, logo é um defeito incomum; mas pode ser estabilizado com uma alta concentração de V_o [1, 20, 22, 23].

O excesso de átomos de oxigênio leva à formação de oxigênio intersticial, que podem ocupar tanto interstícios octaedrais quanto tetraedrais ou ainda formar interstícios *split*. Um interstício *split* é formado quando o O_i quebra uma ligação entre um átomo de zinco e um átomo de oxigênio e se liga a eles, portanto é um defeito inativo eletricamente. O interstício tetraedral é instável e o defeito cria um interstício *split*. O interstício octaedral gera um estado profundo acima da BV que aceita dois elétrons. A energia de formação destes defeitos é alta, exceto em altas pressões parciais de oxigênio [20, 22].

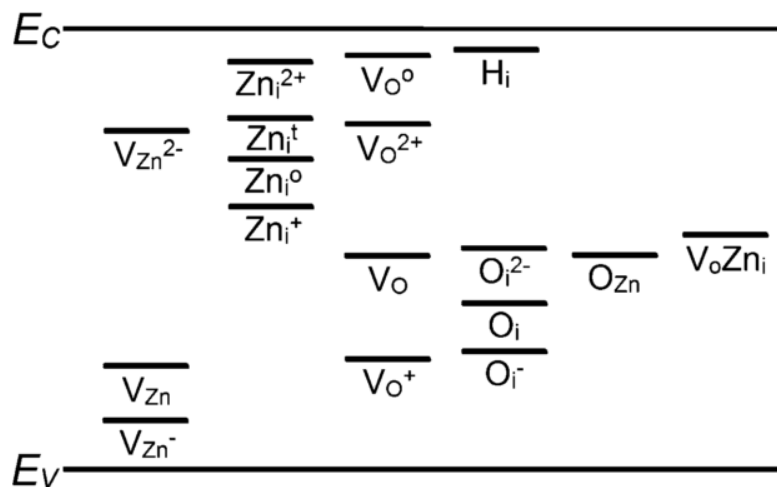
Quando o zinco assume uma posição de rede do oxigênio, se forma um antisítio de zinco, isto faz com que a energia do zinco diminua. Alguns pesquisadores

o consideram um defeito complexo da combinação de uma V_O e um Zn_i . Este defeito quando neutro ou com cargas +1 e +2 cria um nível doador raso, que pode transferir dois elétrons para a BC a temperaturas baixas, já que se localiza próximo a ela. Quando possui cargas +3 e +4, cria um nível doador profundo localizado no meio do *band gap*. A energia para formação deste defeito é altíssima e, portanto, pouco encontrado em condições de equilíbrio [20, 22, 23].

Outro antisítio que pode ser formado é o de oxigênio, que ocorre quando o ele assume o lugar do zinco em posição de rede. Este defeito é um receptor profundo, é instável e vai para uma posição que não é de rede. Assim como o Zn_O , raramente existe no equilíbrio devido a sua altíssima energia de formação, porém, pode ser formado por irradiação [20, 22].

Cada defeito possui um nível de energia associado a ele, que pode ser calculado teoricamente. A Figura 3 representa um esquema de como estes defeitos estão distribuídos para o óxido de zinco. No entanto, pode-se observar na Tabela 1, diversos estudos que mostram níveis de energia diferentes para um mesmo tipo de defeito. Portanto, não se podem tirar conclusões definitivas com uma simples comparação da posição de picos de energia com cálculos teóricos, visto que, ainda não se chegou a um consenso sobre o assunto. Deve-se considerar também que os defeitos não existem isoladamente e podem interagir entre si, levando à formação de defeitos complexos, tendo sido pouco abordado em estudos até hoje [2, 5, 24-26].

Figura 3: Níveis de energia dos defeitos do ZnO



Fonte: [2]

Tabela 1: Níveis de energia calculados teoricamente para os defeitos do ZnO

Defeito	Nível de Energia (eV)
V_{Zn}	1,72; 1,93; 2,2; 3,06
V_{Zn^-}	2,11; 2,6; 2,66; 2,95; 3,14
$V_{Zn^{2-}}$	0,56; 3,05
Zn_i^0	0,05; 0,061; 1,03
Zn_i^t	0,031; 0,1; 0,46
Zn_i^+	0,2; 0,25; 0,5; 0,99
Zn_i^{2+}	0,08; 0,15
Vo^0	0,05
Vo	1,62; 2,3; 2,56; 3,0
Vo^+	0,84; 2,0; 2,36; 3,1
Vo^{2+}	0,25; 0,61; 1,2
Hi	0,03-0,05
O_i	0,73; 2,28; 2,96
O_i^-	1,83; 3,02
O_i^{2-}	2,41; 2,61
O_{Zn}	2,38
$VoZn_i$	2,16

Fonte: adaptado de [2]

3.2 MÉTODOS DE SÍNTESE

Economicamente, podemos separar a síntese do ZnO em dois grandes grupos, os produzidos industrialmente e os em laboratório. As diferenças entre estes dois grupos são o custo, os precursores, temperatura de processamento e a quantidade em que são produzidos [11].

Industrialmente se produz óxido de zinco em larga escala e com um preço relativamente baixo. A maior parte é produzida pelos métodos de piro metalurgia ou hidrometalurgia, onde sua escolha depende do material a ser extraído o zinco e a aplicação desejada. Na pirometalurgia, o zinco metálico é oxidado em óxido de zinco através de altas temperaturas, pode produzir ZnO na forma de pó em diversas granulometrias com alta pureza dependendo dos precursores utilizados, porém,

possui demanda energética alta. A hidrometalurgia consiste na precipitação de zinco a partir de uma solução aquosa e calcinação para obtenção de ZnO. Essa produção é mais barata, porém, o óxido pode apresentar formato irregular e pode conter grandes quantidades de impurezas e água [11].

Em laboratório, a produção é mais cara e em menor quantidade, mas permite um melhor controle das propriedades do óxido [11]. Existem atualmente diversos métodos, como spray pirólise [27, 28], micro emulsão [29, 30], co-precipitação química [31], sol gel [32, 33], Pechini [34, 35], entre outros.

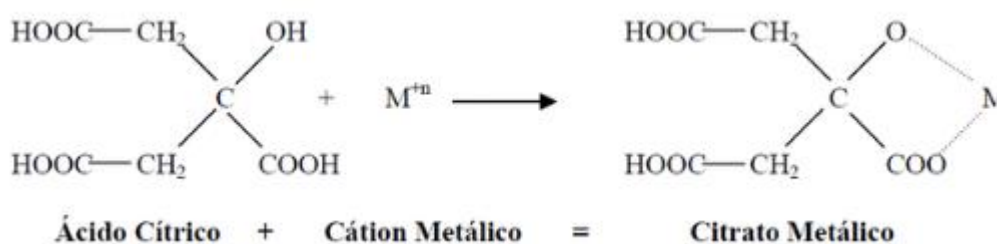
O processo do sol gel é uma rota química que permite a produção de um óxido através de uma suspensão coloidal. Possui a vantagem de ser um método fácil e barato em relação aos demais métodos químicos, visto que, utiliza materiais simples e uma baixa temperatura, além disto, gera óxidos com elevadas purezas. Um dos processos de sol gel mais conhecidos é o método dos precursores poliméricos [2, 32].

3.2.1 Método Pechini

O método Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, foi patenteado em 1967 [36]. O método consiste de duas etapas, a quelação e a poliesterificação. Após estas etapas, obtêm-se uma resina polimérica que possui cátions metálicos distribuídos uniformemente em sua cadeia [37].

A quelação, representada pela Figura 4, é a reação que ocorre em uma solução aquosa aquecida entre 80 e 100°C entre um sal de cátions metálicos (geralmente acetados ou nitratos) com um ácido hidro carboxílico (usualmente o ácido cítrico).

Figura 4: Reação de quelação



Fonte: adaptado de [38]

Este quelato, também conhecido como complexo metálico, sofre então uma reação de poliesterificação (representada na Figura 5) com adição de etileno glicol, e se transforma em um gel. A temperatura é elevada, abaixo de 200°C, para a completa reação e evaporação de água [37-39].

Figura 5: Reação de poliesterificação



Fonte: adaptado de [38]

Em seguida o material é calcinado, ou seja, elevada a temperatura em torno de 300°C. Isto faz com que haja a expansão da resina, devido à expulsão dos componentes orgânicos em forma de gás (CO e CO₂) e água. Para o óxido de zinco, a completa eliminação da matéria orgânica e cristalização ocorrem em temperaturas maiores que 550°C [34, 38, 39].

Esta técnica permite a obtenção de óxidos altamente puros, com controle de estequiometria, tamanho de partícula e morfologia [39]. Outra vantagem desta técnica é a adaptabilidade de viscosidade da solução, quando ajustada a proporção etileno glicol e ácido cítrico em relação ao cátion do metal, que será importante para a deposição do filme [40, 41].

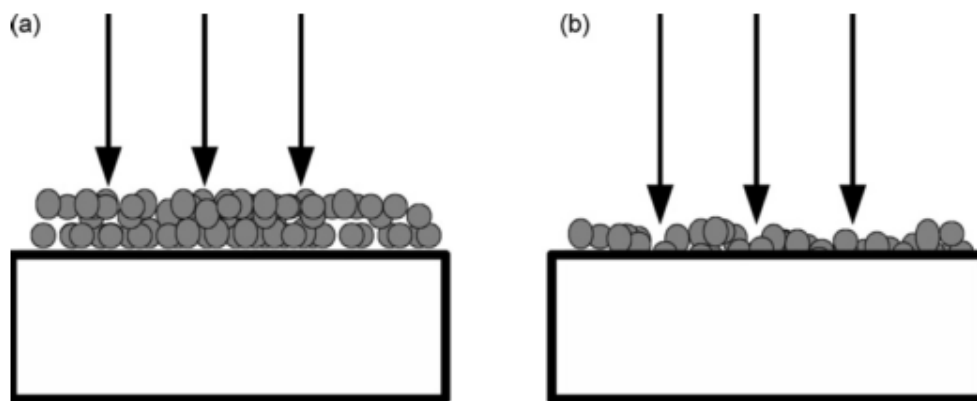
3.3 TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO

O tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) é realizado em uma câmara hermeticamente fechada, onde temperatura e pressão são aumentadas simultaneamente. Criado como alternativa às técnicas de deposição física de filmes finos em substratos de vidro [42], atualmente é utilizado também para modificar estruturalmente filmes e pós para melhora de propriedades. Utiliza-se normalmente a temperatura de 350°C, sendo essa muito menor do que a utilizada em outros métodos

de deposição de filmes. Assim sendo, podem-se utilizar substratos mais baratos, que não suportam as grandes temperaturas convencionais. Outra vantagem da técnica é a deposição de pós de óxido diretamente nos substratos [43].

A combinação da temperatura, pressão e tempo faz com que haja transporte de massa das partículas do óxido para a superfície do substrato até que se atinja o limite do coeficiente de difusão da superfície, como representa a Figura 6 [42, 43].

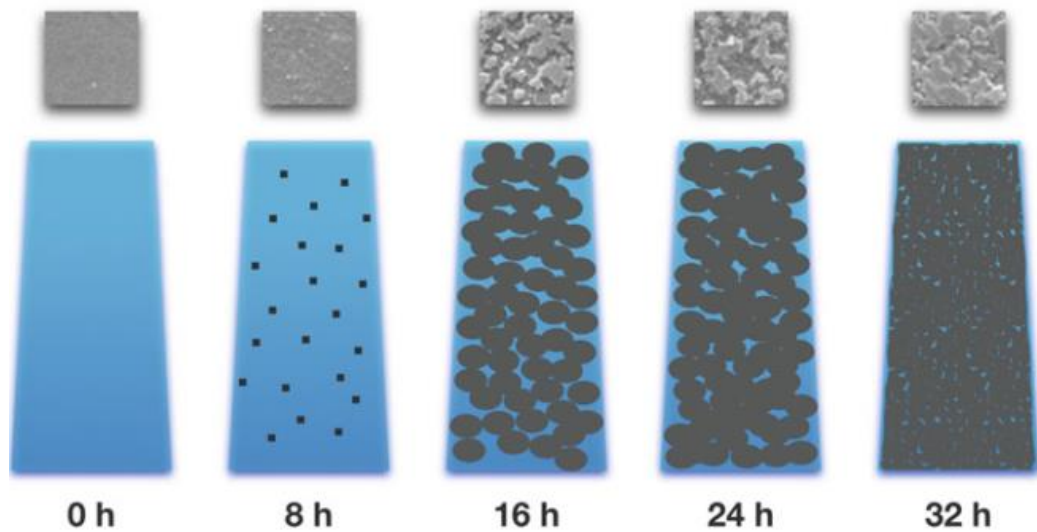
Figura 6: Mecanismo de impregnação a altas pressões em função do tempo: (a) tempo inicial. (b) tempo final



Fonte: [42]

Pesquisas mostram que o aumento do tempo dentro da câmara faz com que os filmes formados sejam mais homogêneos e densos, chegando ao tempo ótimo de 32 horas para obtenção de um filme completamente denso, como representa a Figura 7 [44]. A temperatura possui efeito semelhante, seu aumento eleva a homogeneidade dos filmes finos. Em filmes de SnO_2 depositados em substrato de vidro, chegou-se à temperatura ideal de 485°C [45].

Figura 7: Influência do tempo na deposição de filmes por TTAP



Fonte: [43]

Outra variável para o TTAP é o tamanho de partícula de óxido depositado. Um tamanho menor de partícula recobre melhor o substrato e facilita o transporte de massa, isso faz com que a barreira energética reduza e consequentemente temperatura e tempos utilizados sejam menores [46].

Estudos mostram a influência do TTAP em filmes finos de cálcio e titanato de cobre (CCTO), depositados por *spin coating* derivados de soluções do método Pechini. Constatou-se uma desordem estrutural, o que levou ao aumento da fotoluminescência dos filmes. Além disto, verificou-se um deslocamento da curva de fotoluminescência, devido a provável presença de O_i que criou níveis intermediários no *band gap* do CCTO [47]. Resultados similares foram obtidos em filmes finos de ZnO, onde comparou-se tratamento térmico à pressão ambiente e o TTAP. O aumento da pressão levou ao deslocamento da fotoluminescência, provavelmente devido a rearranjos estruturas que levaram a criação de clusters complexos com V_o . Isto gerou estados intermediários no *band gap*, modificando as propriedades da fotoluminescência [43, 48].

O estudo em pós foi feito através do $\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$, onde a morfologia permaneceu inalterada. Porém, houve um aumento na região violeta da fotoluminescência devido a V_o que criam estados doadores na banda proibida [43, 49]. De forma geral, o TTAP muda as propriedades fotoluminescentes tanto de filmes quanto de pós.

Hipoteticamente, a alta pressão faz com que o ar consiga penetrar mais na amostra e, por isto, cria estados de energia no *band gap* [41].

3.4 FILMES FINOS

Filmes finos são considerados sistemas infinitos em duas dimensões confinados entre uma fase gasosa (atmosfera) e uma fase sólida (substrato). Possuem espessura desde nanômetros até poucos micrômetros. Suas propriedades são resultado da combinação entre as características do filme e da interface. Para seu total desempenho, é essencial que a camada de filme seja uniforme em todo o substrato [50, 51].

Para obtenção de filmes de alta qualidade, a escolha do substrato é essencial. O substrato vai ajudar a determinar suas propriedades óticas e eletrônicas, já que essas dependem das condições de crescimento dos filmes [2]. Além disto, o processo de obtenção e as condições de crescimento do filme influenciam sua estrutura. E considerando sua pequena espessura, qualquer variação destes podem causar grandes alterações nas propriedades [51].

Seu primeiro uso comercial data do século XVI, na fabricação de espelho, quando uma camada de prata era depositada sobre vidro para obter uma superfície reflexiva. Atualmente, eles têm sido amplamente estudados devido à suas propriedades acústicas, elétricas e óticas, assim como suas excelentes propriedades piezoelétricas. Possuem a característica de crescer orientados ao longo do eixo c em diversos tipos de substrato [1, 51].

Os métodos de deposição dos filmes finos são diversos, tais como, deposição de vapor químico (CVD) [52], deposição de vapor físico (PVD) [53, 54], laser por luz pulsado (PLD) [55, 56], deposição eletroquímica, *dip coating* [57-59], *spin coating* [60-63], pulverização (*sputtering*) [64, 65], entre outros [8, 50].

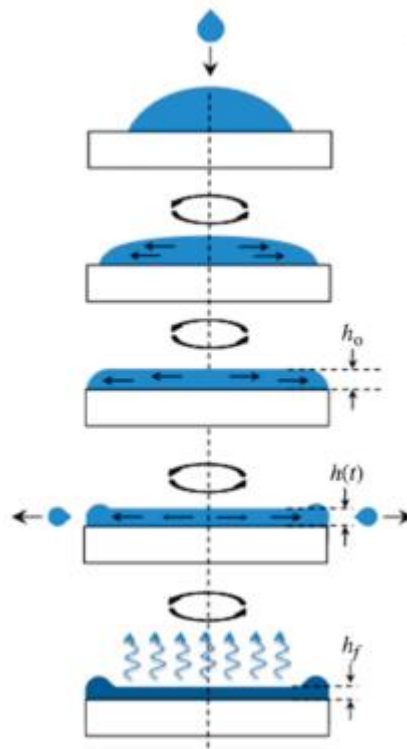
Os filmes finos de óxido de zinco são formados a temperaturas relativamente baixas, em torno de 550°C [1]. Comparando com filmes finos de outros semicondutores, possui a vantagem de deposição em diversos tipos de substratos com alta mobilidade de elétrons pela sua estrutura [8].

3.4.1 Spin Coating

O *spin coating* é uma das técnicas mais convencionais para produção de filmes finos. Possui como vantagem a obtenção de filmes uniformes aliado a um baixo custo. Por outro lado, apenas 5% da solução depositada são transformadas em filme, devido à perda durante a rotação e evaporação [33, 61].

A técnica consiste na deposição de uma solução sob um substrato, representada na Figura 8 que é então rotacionado por determinado tempo e, devido à força centrífuga, a solução é espalhada de forma uniforme sobre ele. A rotação pode iniciar também antes do gotejamento da solução. O filme recém-depositado possui uma grande fração de solventes orgânicos, então ele é gelificado pela evaporação destes solventes. Para se obter a fase desejada, é necessário tratamento térmico visando a completa evaporação dos solventes orgânicos e cristalização da fase, nesta etapa há um rearranjo dos átomos devido a quebra das ligação M-O-C e M-O-H e a formação de uma rede M-O-M [50, 61, 66].

Figura 8: Etapas do *spin coating*



Fonte: adaptado de [50]

A solução deve possuir estabilidade e distribuição homogênea da fase esperada, para permitir a reprodutibilidade dos filmes. O solvente deve ser um bom dispersante dos precursores, conseguir molhar o substrato e ser mais volátil que os precursores. Os precursores, em geral, são compostos organometálicos que devem ser estáveis em longos tempos na solução [50].

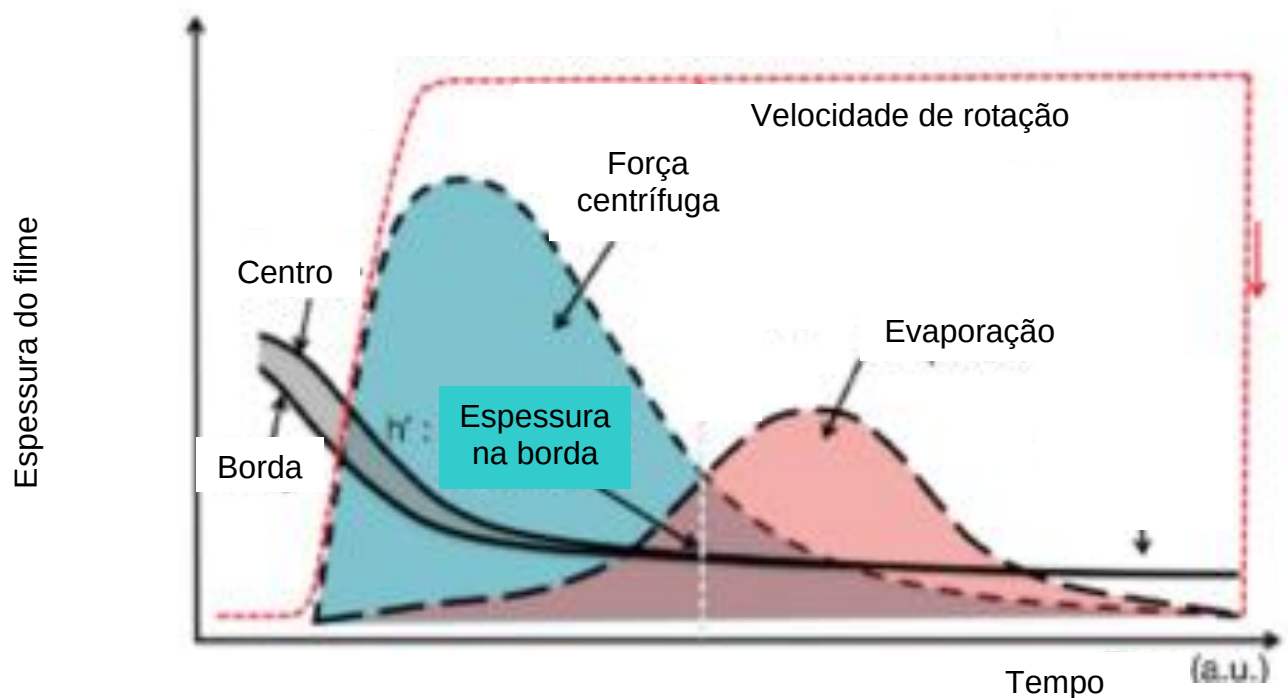
A deposição do filme depende da interação entre a superfície do substrato e a solução. A tensão superficial da solução não pode ser grande o suficiente para impedir o espalhamento. A superfície do substrato deve possuir rugosidade adequada e passar por uma limpeza cuidadosa a fim de evitar um espalhamento ruim da solução, que irá gerar filmes não uniformes. O substrato e a solução devem ter alta adesão [50].

A evaporação dos solventes acontece quando o líquido adquire energia suficiente para vencer a tensão superficial e entrar no estado gasoso. Esta etapa pode levar segundos ou horas, dependendo dos parâmetros do processo, podendo ser diminuída com aumento da temperatura, ou diminuição da tensão superficial do filme. Como a evaporação ocorre na superfície filme/atmosfera, isto gera variação de concentração no filme se for demasiadamente rápida [50].

O tratamento térmico posterior é utilizado para a evaporação completa dos compostos orgânicos e obtenção da fase cristalina desejada. Devem ser levados em conta vários parâmetros como taxa de aquecimento, atmosfera, tempo, coeficiente de dilatação do filme e do substrato [50].

A espessura do filme é dependente da velocidade e tempo de rotação, além da viscosidade da solução. Na Figura 9 observa-se que a redução da espessura pode ser dividida em duas etapas: a primeira depende da força centrífuga e a segunda da taxa de evaporação [50, 66].

Figura 9: Variação da espessura com o tempo no *spin coating*



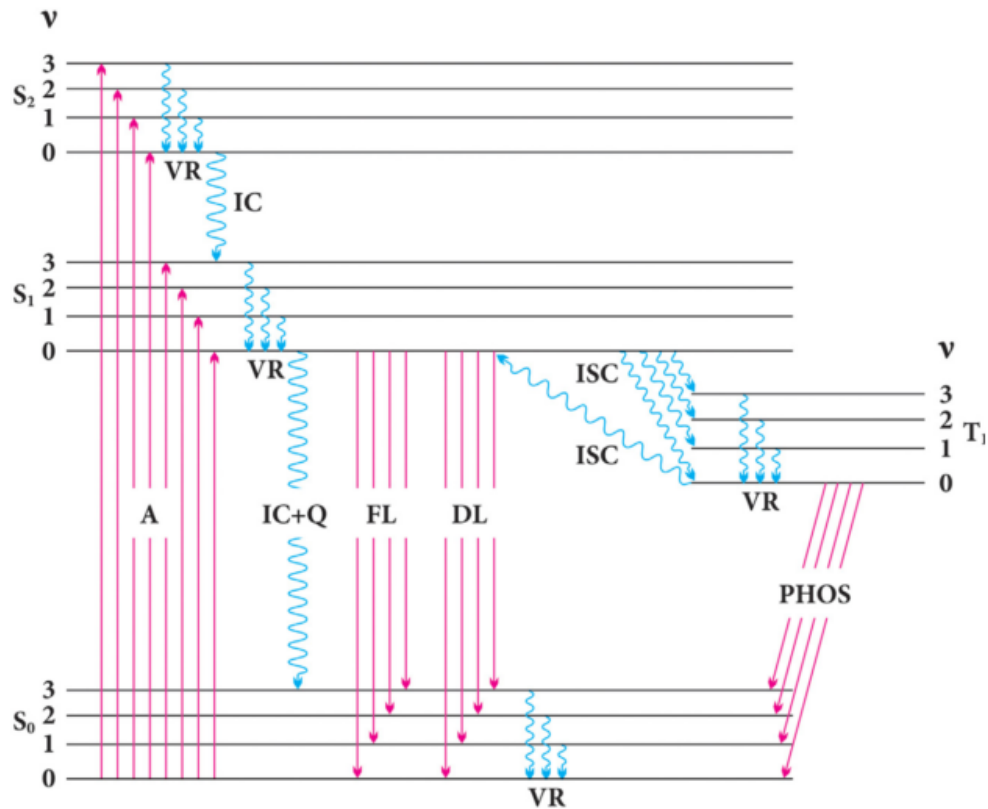
Fonte: adaptado de [50]

3.5 FOTOLUMINESCÊNCIA

A emissão de luz ultravioleta, visível ou infravermelha, resultante do retorno de um elétron de estado excitado para seu nível de energia original após este ter absorvido energia, é chamado de luminescência. A excitação de um elétron pode ser causada por diversas fontes, uma reação química, eletroquímica, absorção de luz, calor, radiação entre outros [67, 68].

A fotoluminescência ocorre quando a excitação do elétron acontece pela absorção de um fóton de luz (A), que fornece energia para o elétron sair do estado fundamental (S_0) e saltar para níveis mais energéticos (S_1 , $S_2...$), conforme mostra a Figura 10. Então, eles interagem com fônons e decaem ao nível vibracional mais baixo do estado excitado em que se encontram por relaxação vibracional (VR), perdendo parte de sua energia. Eles também podem perder a mesma por conversão interna (IC), quando há um acoplamento do menor estado vibracional de um estado excitado com um estado de menor energia. Em relação ao estado excitado, pode ser dividida em duas categorias: fluorescência (FL) e fosforescência (PHOS), representadas na Figura 10 [67, 69].

Figura 10: Transições da fotoluminescência



Fonte: adaptado de [69].

Na fluorescência, a transição do estado excitado singlete (S_1) para o estado fundamental (S_0) é direta, sem alteração de direção do spin do elétron. O tempo de duração é muito curto, entre 10^{-10} e 10^{-7} s. A energia de emissão é menor do que a de absorção devido ao excesso de energia vibracional, portanto as ondas emitidas terão maior comprimento de onda do que as absorvidas [67, 69].

A fosforescência envolve a transição de um estado excitado tripleto (T_1) para o estado fundamental (S_0) após um cruzamento intersistema (ISC). Isto depende de um acoplamento vibracional em S_1 e T_1 , que é mais provável quando a diferença de energia entre eles é pequena e o tempo de vida de S_1 é relativamente longo. A transição de T_1 para S_0 é proibida, pois o spin inverte sua direção e fica emparelhado com o elétron que está no estado fundamental. Porém, à medida que enfraquece permite o acoplamento elétron-fônon. Por este motivo, a emissão é longa, desde milissegundos até horas. O elétron que se encontra em T_1 pode também voltar a S_1 e então para S_0 , este processo é chamado de luminescência atrasada (DL) [67, 69].

O ZnO possui luminescência na região verde, que é bem conhecida, e é caracterizada por picos entre 500 e 570 nm, porém, ainda não se chegou a um

consenso quanto à sua origem. Visto que este pico varia de posição e, portanto pode ser originado por diversos defeitos. Uma das maiores dificuldades na identificação da origem é a sobreposição de bandas e um refinamento pode levar à posição de pico não exata [2].

Segundo a teoria mais aceita atualmente, esta luminescência entre 500 e 570 nm origina-se das vacâncias de oxigênio monoionizado ($V_{O^{\cdot}}$) [4, 70]. Porém, existem cálculos que demonstram a instabilidade das mesmas e com isso não contribuiriam para a fotoluminescência, além de alguns autores considerarem os embasamentos desta teoria errônea [20]. Existem ainda estudos que atribuem aos antisites de oxigênio (O_{Zn}) [71], às vacâncias de zinco (V_{Zn}) [8, 20, 72], ao zinco intersticial (Z_i) e também à impurezas extrínsecas, como o cobre [73, 74].

Em geral, tem-se como unanimidade que a emissão na região da luz verde, tem ligação com a superfície da amostra, visto que esta possui uma maior concentração de defeitos e maior probabilidade de recombinação de éxcitons. Esta teoria foi comprovada através da diminuição da intensidade quando utilizado recobrimento do material com surfactantes [2, 70].

Outras emissões encontradas nos óxidos, dependentes do método de processamento são no amarelo, no violeta, no azul e no infravermelho, onde também, não são bem conhecidos os defeitos de origem [65, 75, 76]. Para comprimentos de onda menores do que 380 nm, que representa o UV, a emissão é usualmente atribuída às colisões entre os éxcitons por estar próximo às bordas das bandas [76, 77]. Emissões na região do azul (450 a 500 nm) são, provalmente, resultado de presença de vacâncias de zinco (V_{Zn}) e zinco intersticial (Z_{ni}), onde os elétrons saltam da banda de condução para os estados do Z_{ni} e posteriormente para as V_{Zn} [32, 60]. A banda de emissão verde-amarelo é comumente associada aos oxigênios em posição intersticial (O_i) [78]. Em comprimento de onda entre 570 e 590 nm, na faixa do amarelo, a emissão é correlacionada a presença de vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas ($V_{O^{+2}}$). A faixa de emissão do laranja-avermelhada acontece devido ao excesso de oxigênio no material [78]. Estudos apontam que a emissão na cor vermelha, entre 620 e 740 nm, é dada pela presença de vacância de zinco (V_{Zn}) na estrutura [26, 70, 79].

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.1.1 Preparação do pó

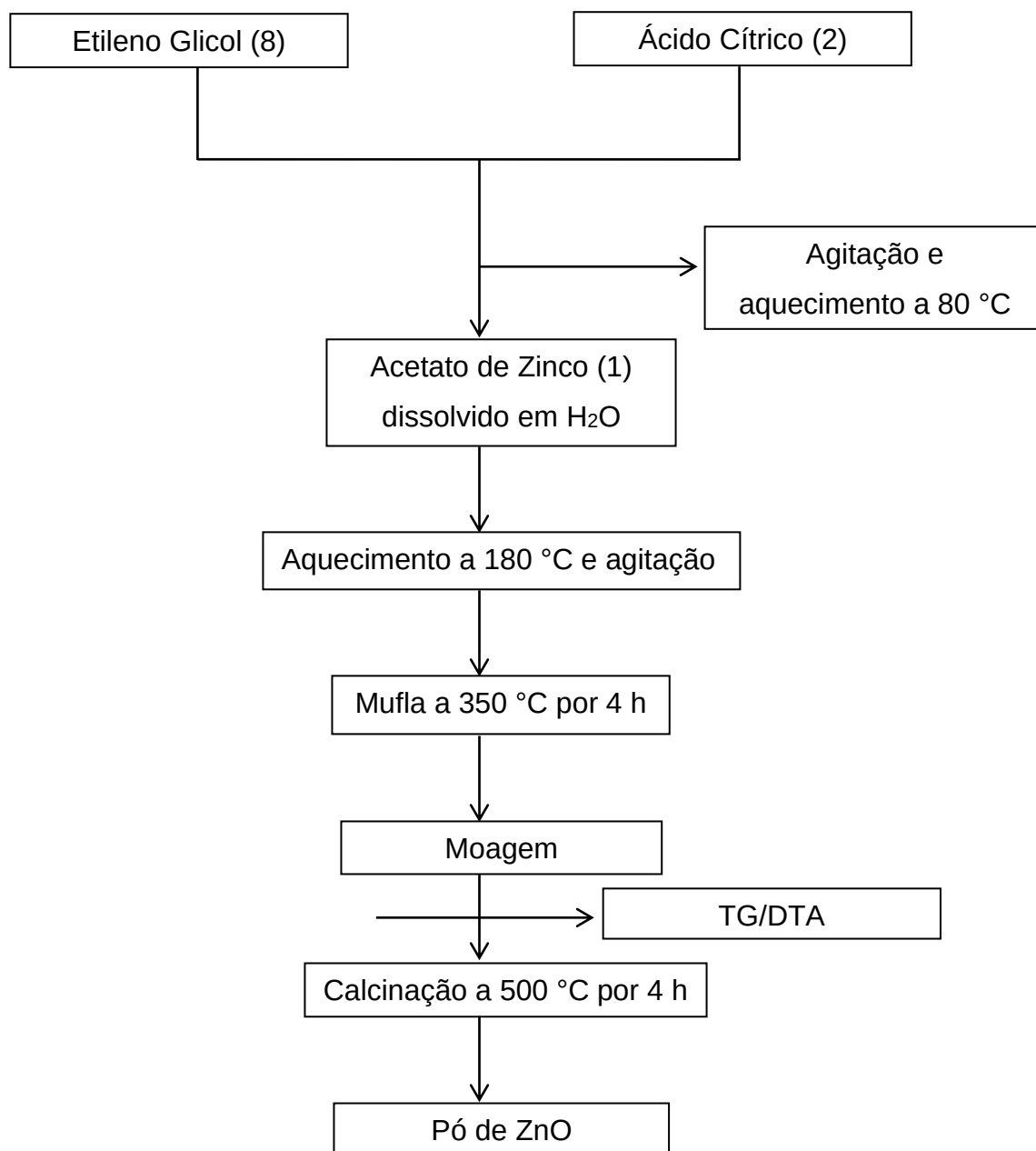
Com o objetivo de se obter 30 g de óxido de zinco, as amostras foram preparadas utilizando-se uma variação do método Pechini, onde o ácido cítrico foi misturado com o etileno glicol e então o cátion metálico foi dissolvido na solução. A Figura 11 apresenta um fluxograma simplificado do processo.

A proporção utilizada do íon metálico, ácido cítrico e etileno glicol foi de 1:2:8, respectivamente. Adicionou-se 165,86 mL de etileno glicol ($C_2H_6O_2$, $\geq 99,5\%$ pureza, Synth) em um béquer, que estava aquecido a $80^\circ C$ em um agitador magnético. Então, foi dissolvido 141,76 g de ácido cítrico anidro P.A. ($C_6H_8O_7 \cdot H_2O$, $\geq 99,5\%$ pureza, Synth) aos poucos. Após a completa dissolução, incorporou-se 80,98 g de acetado de zinco dihidratado P.A. ($C_4H_6O_4Zn \cdot 2H_2O$, $\geq 99,5\%$ pureza, Biotec) dissolvidos na menor quantidade possível de água destilada, com agitação constante.

A solução foi aquecida até aproximadamente $180^\circ C$ para que ocorresse a evaporação da água com o objetivo de formar uma solução altamente viscosa. Durante o aquecimento, a cor da solução passou de transparente a marrom, com um intermediário de branco e bege. O material então foi queimado em mufla a $350^\circ C$ por 4 h com o objetivo de eliminar a maior parte de água residual e matéria orgânica. O produto resultante é conhecido como “puff” carbonizado, o qual foi moído em almofariz de ágata e realizou-se o ensaio de DTA/TG para descobrir a temperatura de calcinação para obtenção do óxido.

O material foi colocado em barca de mulita e levado ao forno tubular onde será calcinado a $500^\circ C$ por 4 h a uma taxa de aquecimento de $10^\circ C/min$ e resfriamento dentro do forno visando à completa eliminação da matéria orgânica.

Figura 11: Fluxograma de obtenção do pó de ZnO



Fonte: o autor

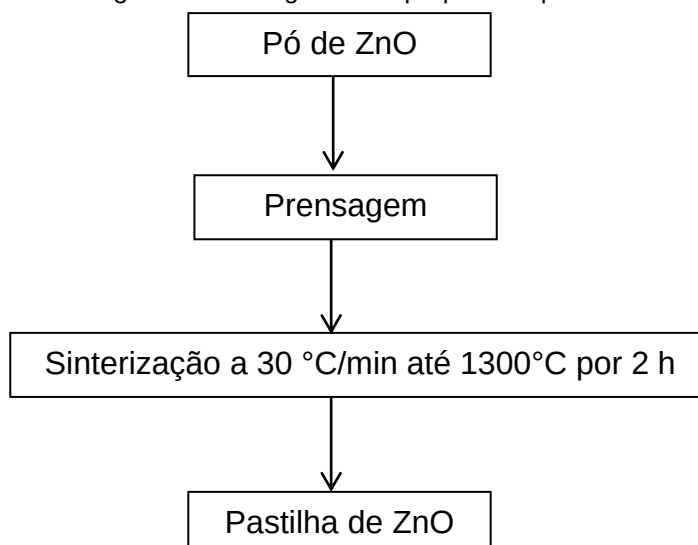
4.1.2 Preparação das Pastilhas

As pastilhas foram confeccionadas a partir do pó obtido, como descrito no subitem 4.1.1 e a Figura 12. A Figura 12: Fluxograma do preparo da pastilha representa um fluxograma do processo. Após limpeza e lubrificação do molde metálico com uma solução de acetona e ácido esteárico, adicionou-se o pó até quase completar o molde cilíndrico. O suporte foi então colocado em prensa hidráulica e prensou-se o material

com uma pressão de 25,2 KPa por cerca de 30 s, então as pastilhas foram retiradas manualmente do molde.

As pastilhas foram sinterizadas em forno tubular, com uma taxa de aquecimento de 30 °C/min até atingir 1300 °C por um período de 2 h. Com esta temperatura, espera-se obter uma densidade aparente acima de 80%, considerada satisfatória.

Figura 12: Fluxograma do preparo da pastilha



Fonte: o autor

4.1.3 Deposição dos filmes e tratamento térmico

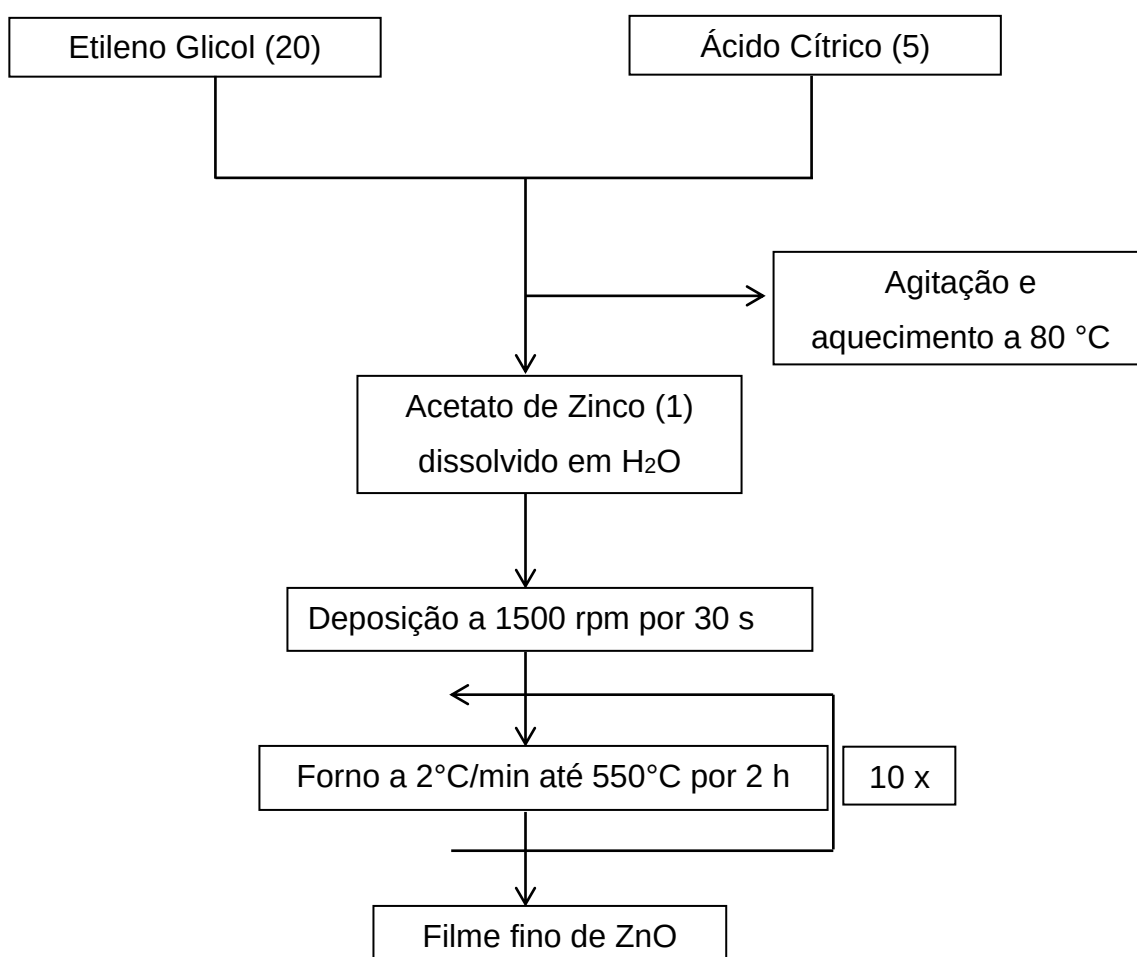
A Figura 13 representa o fluxograma da preparação das amostras na forma de filme fino. A solução para os filmes foi preparada pelo método Pechini, modificando-se a relação entre os reagentes para garantir uma maior estabilidade da solução. A proporção dos reagentes utilizados foi de 1:5:20 em massa de íon metálico, ácido cítrico e etileno glicol, respectivamente.

Antes de iniciar o preparo dos filmes, é necessária realizar a limpeza dos substratos de vidro utilizados para deposição dos filmes. Os substratos foram limpos em quatro etapas utilizando uma cuba de ultrassom, sendo que cada a cada etapa os substratos permanecem na mesma por 15 min. Na primeira etapa, os substratos dispostos em uma placa de petri contendo uma solução de detergente neutro e água destilada. A segunda e terceiras etapas os substratos foram lavados apenas com água

destilada no ultrassom. Na quarta etapa, mergulhou-se os substratos em álcool isopropílico, então levados à estufa para secagem.

Com a finalidade de depositar os filmes por *spin coating*, adaptou-se um sistema com agitador magnético, placa de petri e uma barra magnética embutida em uma tampa de garrafa PET. O substrato, fixado na tampa com auxílio de vaselina, foi rotacionado até 1500 rpm. Ao atingir esta rotação, pingou-se 10 gotas da solução em rotação por 30 s. Em seguida, o substrato foi tratado termicamente em forno tubular com uma taxa de 2 °C/min, desde a temperatura ambiente até 550 °C e mantido nesta temperatura por 2 h para eliminar a matéria orgânica e formar uma camada de filme. Este procedimento foi repetido 10 vezes para obtenção da espessura desejada.

Figura 13: Fluxograma de preparo do filme fino



Fonte: o autor

4.1.4 TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO DE PRESSÃO

Para o tratamento térmico assistido de pressão (TTAP), separou-se metade das amostras de pó, pastilha e filme com objetivo de posterior comparação. O TTAP consiste em colocar as amostras em uma câmara hermeticamente fechada com temperatura e pressão constantes durante o tempo de tratamento. Neste trabalho, a pressão utilizada foi de 2,1 MPa, o tempo de tratamento 48 h e a temperatura dentro da câmara de 120 °C. Estas variáveis foram escolhidas de acordo com estudos prévios do grupo de pesquisa [42, 44, 47-49].

4.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1 Análises térmicas (TG/DTA)

A técnica TG/DTA foi utilizada para determinar a temperatura de queima obtenção do pó e dos filmes de óxido de zinco como única fase. O equipamento utilizado foi o NETZSCH STA 409EP, com análise simultânea de DTA/TG. Utilizando atmosfera de ar sintético, com a temperatura variando da temperatura ambiente até 1220 °C, por meio de uma taxa de aquecimento constante de 5 °C/min.

4.2.2 Difração de raios X (DRX)

Foi utilizada a técnica de espectroscopia de difração por raios X para avaliar as fases cristalinas do óxido de zinco na forma de pó. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente, com auxílio do difratômetro Rigaku modelo Ultima IV com radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$). Para o óxido em pó foi utilizado o modo de varredura contínua, com ângulo de detecção 2θ variando o intervalo angular entre 10 e 110 °, velocidade de 1 °/min, passo de 0,02 °/min, as fendas de divergência e espalhamento foram de 0,05 ° e de recebimento de 0,3 mm. Como referência para identificação das fases cristalinas, foram utilizados os padrões das fichas Power Diffraction File (PDF), com auxílio do programa Crystallographica Search-Match 2.1.

4.2.3 Espectroscopia UV-visível (UV-vis)

Este ensaio visa à determinação do *band gap* das amostras. O espectrofotômetro utilizado nas medições será o Cary 50 Probe UV-Visible, da marca Varian, na faixa entre 200 e 800 nm. A partir dos dados fornecidos pelo ensaio, transmitância pelo comprimento de onda, calculou-se o *gap* óptico de cada uma das amostras, através do método de Kubelka-Munk. A determinação do *band gap* se dará pela linha tangente ao ponto de inflexão da curva, quando esta cortar o eixo x (eV) [80].

4.2.4 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

O equipamento utilizado para as análises de MEV-FEG foi o microscópio eletrônico de varredura por emissão de campo (MIRA3 TESCAN). Para análise do ZnO em forma de pó, o material foi suspenso em éter de petróleo e então disperso em ultrassom. Com auxílio de uma micropipeta regulada em 10 µl, foi pingada uma gota da suspensão no porta amostra do equipamento e aguardou-se sua secagem. Repetiu-se o procedimento 10 vezes, a fim de garantir que a amostra estivesse bem visível.

O ZnO em forma de pastilha foi cortado, embutido e polido. Após o desembutimento realizou-se um choque térmico nas pastilhas para a revelação dos contornos de grãos da superfície polida. A pastilha foi posta em forno tubular a 1250 °C por 20 min e depois retirada para resfriar a temperatura ambiente. Para que a pastilha pudesse ser analisada no equipamento, foi utilizada uma fita de carbono para aderência no porta amostra.

Os filmes foram primeiramente lavados em cuba ultrassônica com água destilada. Em seguida com álcool isopropílico para remoção de qualquer impureza, e então secos à temperatura ambiente. Os filmes foram então cortado em pedaços menores e colados no porta amostra com auxílio da fita de carbono.

4.2.5 Espectroscopia RAMAN

O espectrômetro RAMAN utilizado foi o modelo SENTERRA, da empresa Bruker. Nesta análise, o óxido será analisado nas formas de pó, filme e pastilha. Onde

foi utilizado laser de 532 nm (verde) com potência de 0,2 mW, objetiva de 20 x, abertura de lente de 25 μ m. Com esta técnica, será possível identificar os tipos de ligação existentes e o grau de ordenamento da rede cristalina.

4.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência (PL)

Nesta técnica de análise, incide-se uma fonte luminosa em uma amostra e coleta-se a radiação reemitida pela mesma. Então estes dados são transformados em gráficos de intensidade por comprimento de onda e se podem analisar quais os comprimentos de onda em que o material apresenta o efeito fotoluminescente.

Anteriormente ao ensaio, compactou-se os pós de ZnO para uma melhor leitura dos dados. O processo de compactação das amostras de ZnO deu-se pela pesagem de 0,25 g do pó das amostras seguido da prensagem em prensa hidráulica a uma pressão de 12,5 KPa por 25 s.

As análises de fotoluminescência das amostras de ZnO (pastilha, pó compactado e filme fino) para as amostras com e sem o tratamento com pressão foram realizadas por meio de uma fonte emissora laser do tipo HeCd, marca Kimmon Koha (IK5551R-F), potência de 15 mW no modo TEMOO, com fonte de emissão no comprimento de onda de 325 nm. As amostras foram expostas pela fonte de emissão laser havendo a captação dos dados pelo contato da fibra ótica acoplada a um espectrômetro portátil Ocean Optics (USB4000). A coleta de dados se deu pela utilização do software OceanView Spectroscopy Software versão 1.6.7.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados e discussões do trabalho foram divididos em duas partes, primeiramente será apresentado os resultados referentes à caracterização do pó de ZnO, sem ou com o tratamento térmico assistido por pressão. Essas caracterizações correspondem à identificação da formação das fases cristalinas formadas nas amostras.

Posteriormente, serão comparados os resultados das demais caracterizações do material em forma de pó, filme e pastilha quando tratados ou não termicamente com pressão.

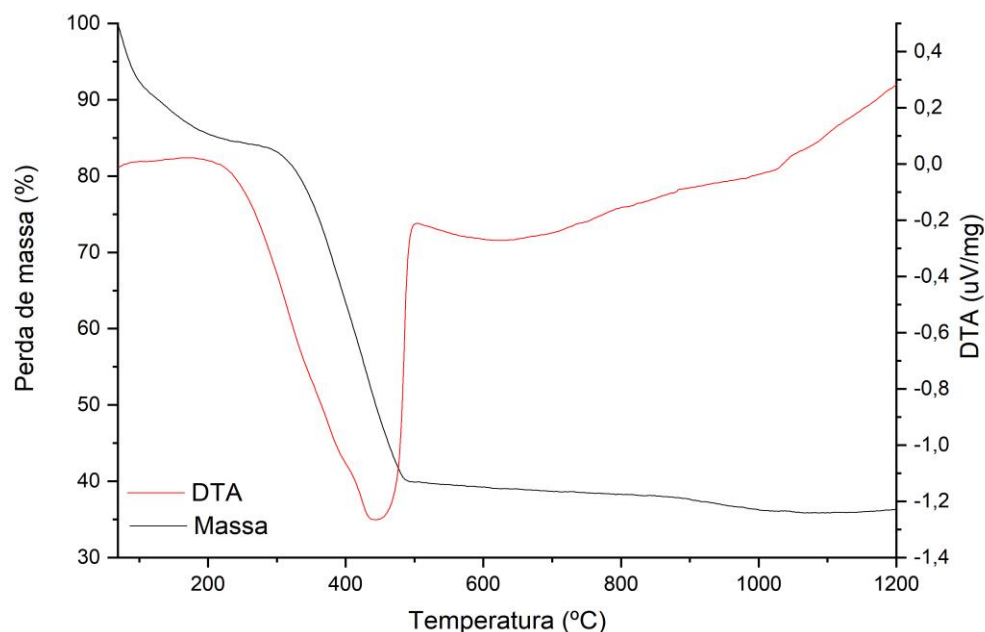
5.1 CARACTERIZAÇÃO DO PÓ DE ÓXIDO DE ZINCO

5.1.1 Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

A partir da solução dos precursores de ZnO preparada pelo Método Pechini, foi realizada uma análise térmica de TG/DTA simultânea em atmosfera de ar sintético, com o objetivo de investigar as mudanças nas propriedades, estabilidade e a reação de formação da fase cristalina nas amostras e a partir dos resultados, saber a temperatura ideal de queima do material. A Figura 14 representa os resultados obtidos em tal análise, nela podemos observar as perdas de massa, transições de fase e a temperatura ideal para sinterização.

Pela análise da curva de perda de massa na Figura 14, infere-se que esta foi aproximadamente 61% na resina polimérica. O primeiro estágio da curva, representado da temperatura ambiente até cerca de 150 °C, está diretamente ligado a reações de desidratação e conseqüentemente a evaporação de água presente na superfície externa da amostra. O segundo estágio, entre as temperaturas de 150 e 450 °C, houve eliminação da matéria orgânica presente no material e representa a maior perda de massa da amostra. Neste estágio, há presença de um pico simétrico exotérmico, que se refere a transformação de fase do óxido amorfo para uma estrutura cristalina. No terceiro estágio, em temperaturas superiores a 500 °C, a perda de massa se torna insignificante, o que representa a completa decomposição dos demais reagente e a confirmação de cristalização do ZnO.

Figura 14: Análise térmica diferencial do ZnO



Fonte: o autor

Estudos mostram que a temperatura de calcinação do óxido de zinco varia entre 300 e 750 °C [32]. Para o estudo em questão, levando-se em conta a análise acima, escolheu-se temperaturas de calcinação superiores a 500 °C a fim de garantir a completa eliminação de matérias orgânicas indesejadas e formação completa da fase cristalina desejada em todas as amostras, de pó e de filme.

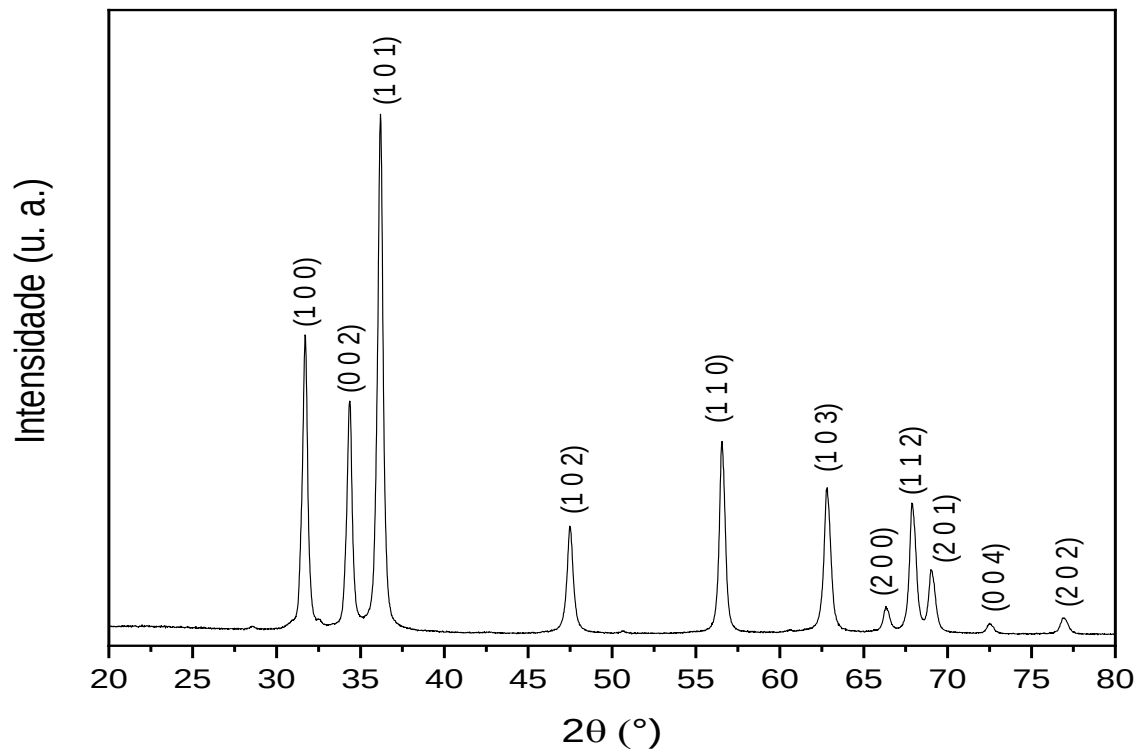
5.1.2 Análise pela Difração de Raios X (DRX)

Após a calcinação de toda a resina polimérica para formação do pó de ZnO, realizou-se a técnica de DRX nas amostras sem e com o tratamento térmico de pressão (TTAP) para verificar se o mesmo causa alguma alteração estrutural do material.

Os resultados obtidos foram idênticos, tanto para a amostra sem quanto para a amostra com o tratamento térmico assistido por pressão, representados na Figura 15. Podem-se observar os picos bem definidos e ausência de fases secundárias, o que comprova a formação de uma wurtzita com célula unitária hexagonal. Com isto, foi possível indexar a ficha cristalográfica PDF nº 36-1451, com parâmetros de rede a

= $b = 3,24982 \text{ \AA}$ e $c = 5,20661 \text{ \AA}$ e geometria do grupo espacial $P6_3mc$, pois se mostra coerente quanto à posição dos picos e suas intensidades relativas.

Figura 15: Difratograma do óxido de zinco sem o tratamento térmico assistido de pressão



Fonte: o autor

Visto que os picos de difração se mostram bem definidos, pode-se inferir que a estrutura cristalina possui uma alta organização a longo alcance. Comprovando-se assim que o método Pechini é capaz de sintetizar o óxido de zinco de forma eficaz e barata, a partir da temperatura de síntese escolhida. Além disto, pode-se inferir que o TTAP não faz com que altere a estrutura cristalina do material.

5.2 A INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO NO ÓXIDO DE ZINCO NAS AMOSTRAS DE PÓ, PASTILHA E FILME

5.2.1 Espectroscopia no UV-visível

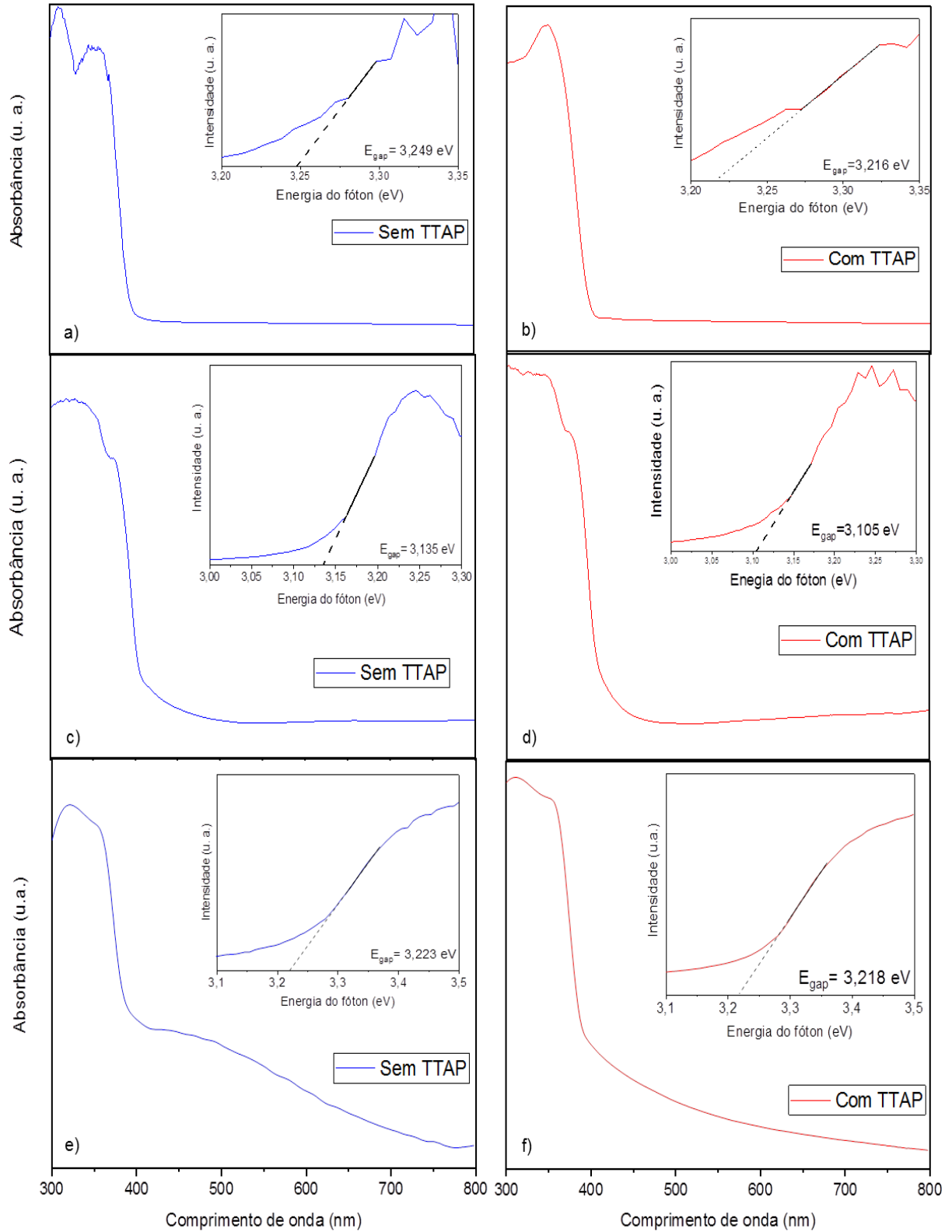
Para análise do comportamento óptico do material, foram obtidos os espectros de absorção na região do UV-vis nas condições sem e com o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) das amostras na forma de pó, pastilha e filme que estão

representados pela Figura 16. Pela análise dos dados obtidos e utilizando-se do método de Kubelka-Munk [80], obtiveram-se os *gaps* ópticos (E_{gap}) estimados relacionados às transições diretas interbandas para cada uma das amostras, que é mostrado de forma resumida na Tabela 2, além da figura inserida em cada um dos gráficos de absorbância da Figura 16.

Uma das características do ZnO é absorver o máximo possível de luz UV e menos luz na região do visível. A curva típica do óxido possui uma alta absorção em torno de 380 nm, conforme pode-se verificar nos espectros obtidos neste estudo para todas as amostras, confirmando que o óxido formado possui uma pureza elevada e que o método Pechini é eficaz na obtenção do óxido de zinco, assim como o método *spin coating* para a obtenção de filmes [32, 81].

A energia de *band gap* é influenciada pelo tamanho de partícula, presença de defeitos e concentração de carga. Estudos comprovaram que o aumento da temperatura de calcinação do óxido diminuiu gradativamente o *band gap* por aumentar a cristalinidade e o tamanho de grão. Em geral, a literatura mostra que o *band gap* para amostras preparadas via sol gel varia entre 3 e 3,5 eV [32].

Figura 16: Espectro de absorvância e estimativa de band gap das amostras: (a) pó sem TTAP, (b) pó com TTAP, (c) pastilha sem TTAP, (d) pastilha com TTAP, (e) filme sem TTAP e (f) filme com TTAP.



Fonte: o autor

Para facilitar a interpretação dos dados de band gap calculados para cada uma das amostras, compilaram-se os dados na Tabela 2. Verifica-se que para todas as amostras, o band gap calculado condiz com os valores da literatura. De uma forma geral, nota-se que o TTAP faz com que haja uma diminuição do *band gap* em todos os tipos de amostra. Esta redução de gap pode ser devido à densidade de defeitos superficiais induzidos com o aumento de pressão, principalmente de vacâncias de oxigênio, conforme dizem estudos anteriores [79]. Além disto, observa-se que as amostras na forma de pastilha possuem o menor *band gap* em relação às outras, isto devido ao maior tamanho de grão como consequência do tratamento térmico a 1220 °C [47, 48].

Tabela 2: Valores do Band Gap estimado pelo método de Kubelka-Munk

Amostra	E _{gap} (eV)	
	Sem TTAP	Com TTAP
Pó	3,249	3,216
Pastilha	3,135	3,105
Filme	3,223	3,218

Fonte: o autor

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

As imagens obtidas por meio da microscopia via MEV-FEG estão separadas a seguir pelo tipo de amostra. A Figura 17 apresenta as imagens para o óxido na forma de pó, onde se pode verificar a presença de pós nanométricos tanto na Figura 17 (b), que mostra o pó sem TTAP, onde a média de tamanho foi de 60,4 nm; quanto na Figura 17 (d), que apresenta a amostra com TTAP, em que o tamanho médio de grão foi de 57 nm. Além disto, as amostras de pó se apresentaram em grandes aglomerados. Na Figura 18, que representa as amostras na forma de pastilha, constata-se que o tamanho de grão médio foi de 10 µm na Figura 18 (b), que é a amostra sem o TTAP; já na amostra com TTAP apresentada na Figura 18 (d), os grãos tem cerca de 8 µm e tiveram um crescimento no formato de placas alongadas. A Figura 19 representa as imagens para os filmes sem TTAP, em que se observa o crescimento de uma camada uniforme, com 126 nm de espessura apresentada na Figura 19 (d). E a Figura 20 mostra as imagens para o filme com o TTAP, em que a

camada mais externa formou grandes placas, porém as camadas internas ficaram uniformes, além disto, pode-se verificar na Figura 20 (b) o crescimento de grãos em forma de placas alongadas e através da Figura 20 (d) pode-se medir em 96 nm a espessura do filme fino.

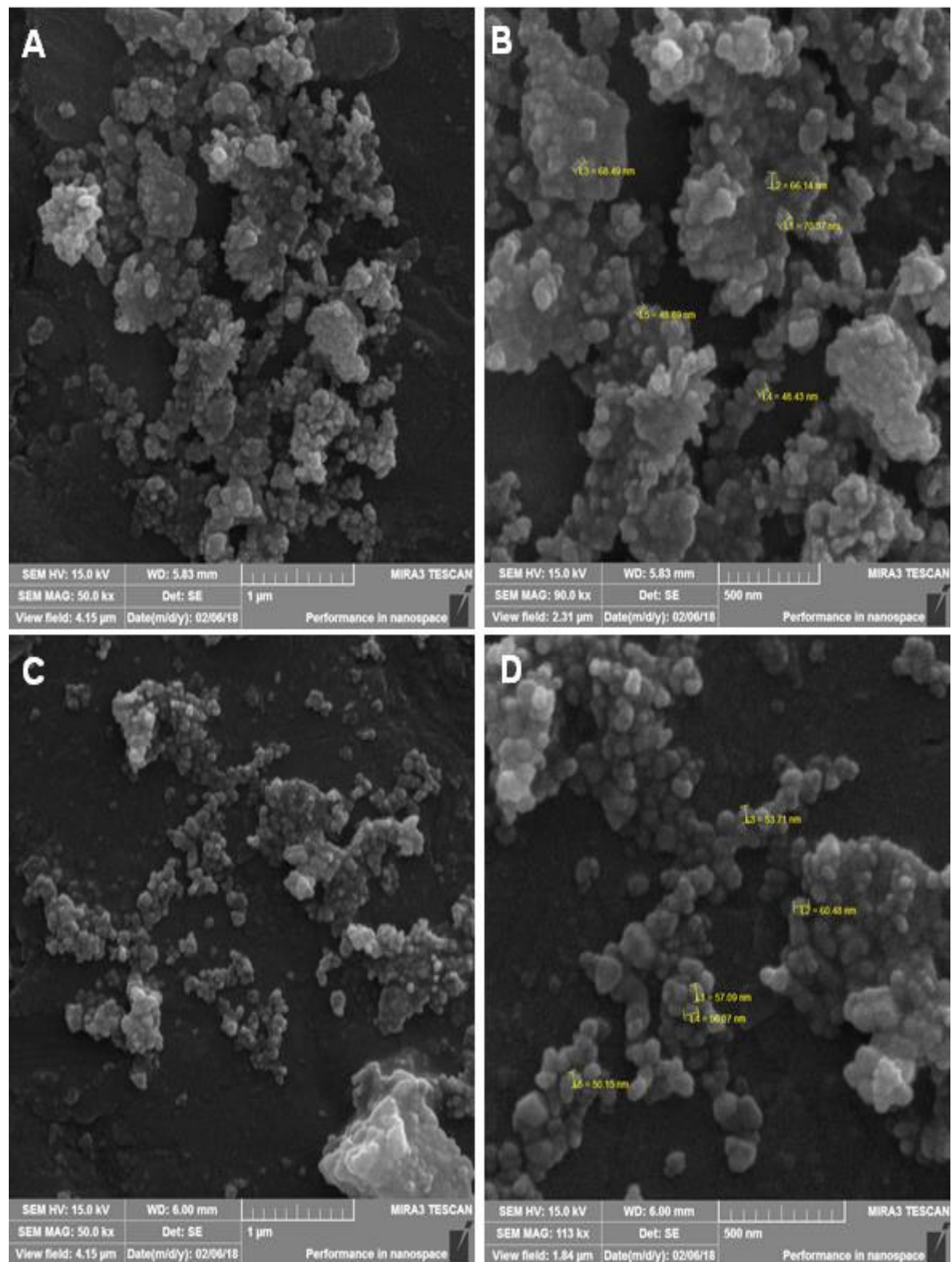
Os cristais de ZnO, com estrutura tipo wurtzita, tendem a possuir uma morfologia uniforme. Usualmente, a taxa de crescimento dos cristais ao longo do eixo *c* é maior do que em qualquer outra direção, por ser um cristal polar com simetria maior no plano (001). Porém, estudos relatam que este plano é levemente carregado positivamente e possui tendência em interagir com espécies negativamente carregadas, que podem fazer com que o crescimento do cristal seja reduzido nesta direção [32].

O solvente utilizado no presente trabalho foi o etilenoglicol, um solvente polar que possui uma interação grande com o plano (001), faz com que o crescimento preferencial seja perpendicular a esta superfície e produza partículas com morfologia esférica. Segundo a literatura, sínteses com etileno glicol formam um aglomerado característico, presente neste estudo como se pode observar pelas imagens obtidas, principalmente para as amostras na Figura 17 [32].

Além do solvente, a temperatura de calcinação do material possui influência em sua morfologia e tamanho de partícula. Estudos indicam que a temperatura ideal de calcinação do óxido de zinco para utilização em dispositivos optoeletrônicos é 500°C [32]. Sugere-se que o tratamento térmico nesta temperatura induz uma coalescência entre as partículas, resultando em seu crescimento e criando diversos níveis de estado doador, importantes para as transições eletrônicas [79].

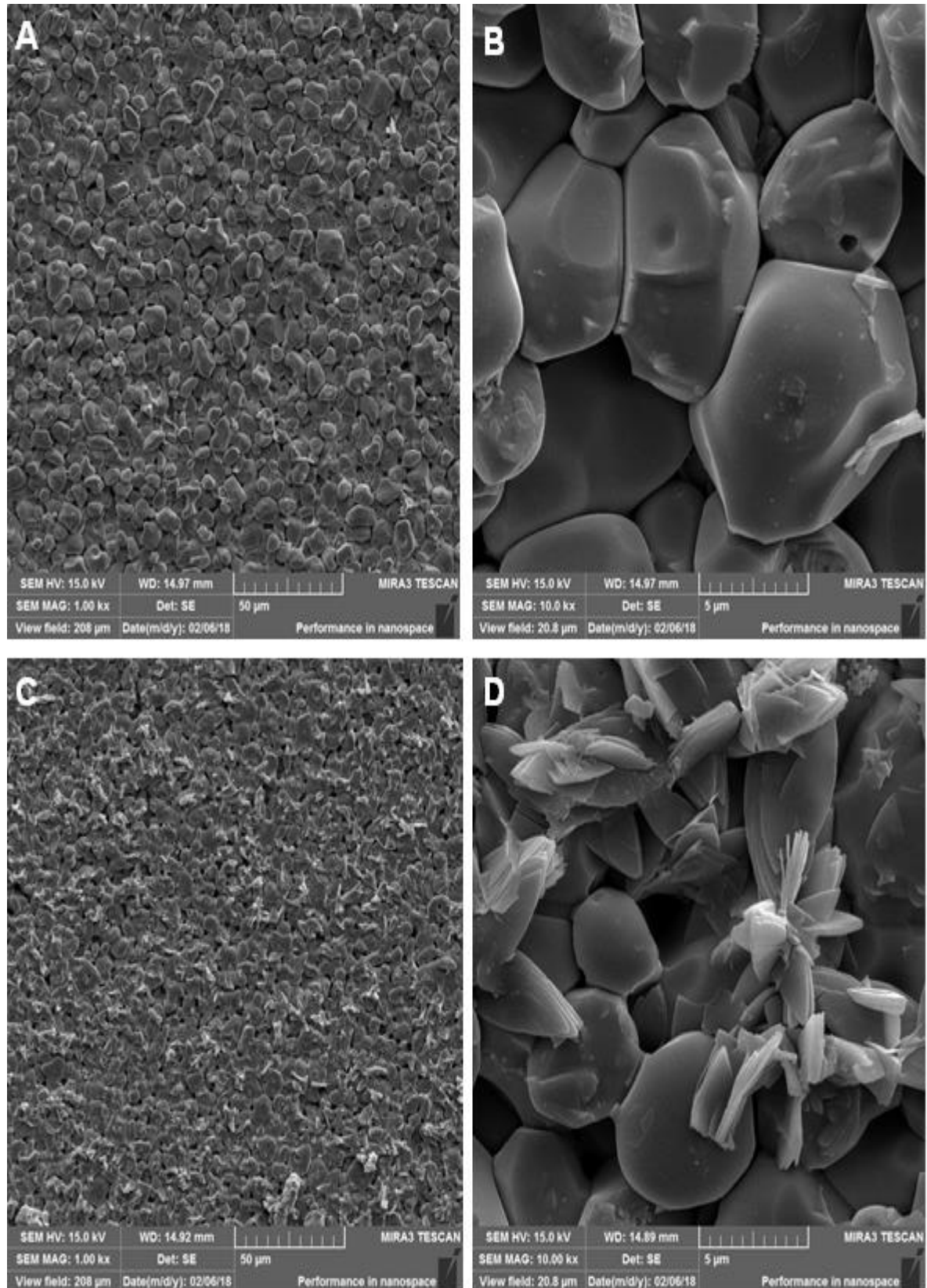
Para a utilização em dispositivos optoeletrônicos, o tamanho de grão na escala nanométrica é fundamental, o que foi constatado na Figura 17, Figura 19 e Figura 20, reafirmando que o método Pechini é eficiente para obtenção de partículas nanométricas, além disto, a espessura dos filmes também consta nesta escala, portanto o método de deposição por *spin coating* se mostra eficiente para obtenção de filmes finos com esses objetivos. Pela Figura 18, pode-se observar que o tamanho ficou em micrometros devido à temperatura de sinterização e consequente coalescência das partículas a 1300°C [1].

Figura 17: MEV-FEG do ZnO em forma de pó. a) Amostra sem TTAP. b) Amostra sem TTAP e medidas. c) Amostra com TTAP. d) Amostra com TTAP e medidas. Aumentos em (a, c) de 50 kx, (b) de 90 kx e (d) de 113 kx.



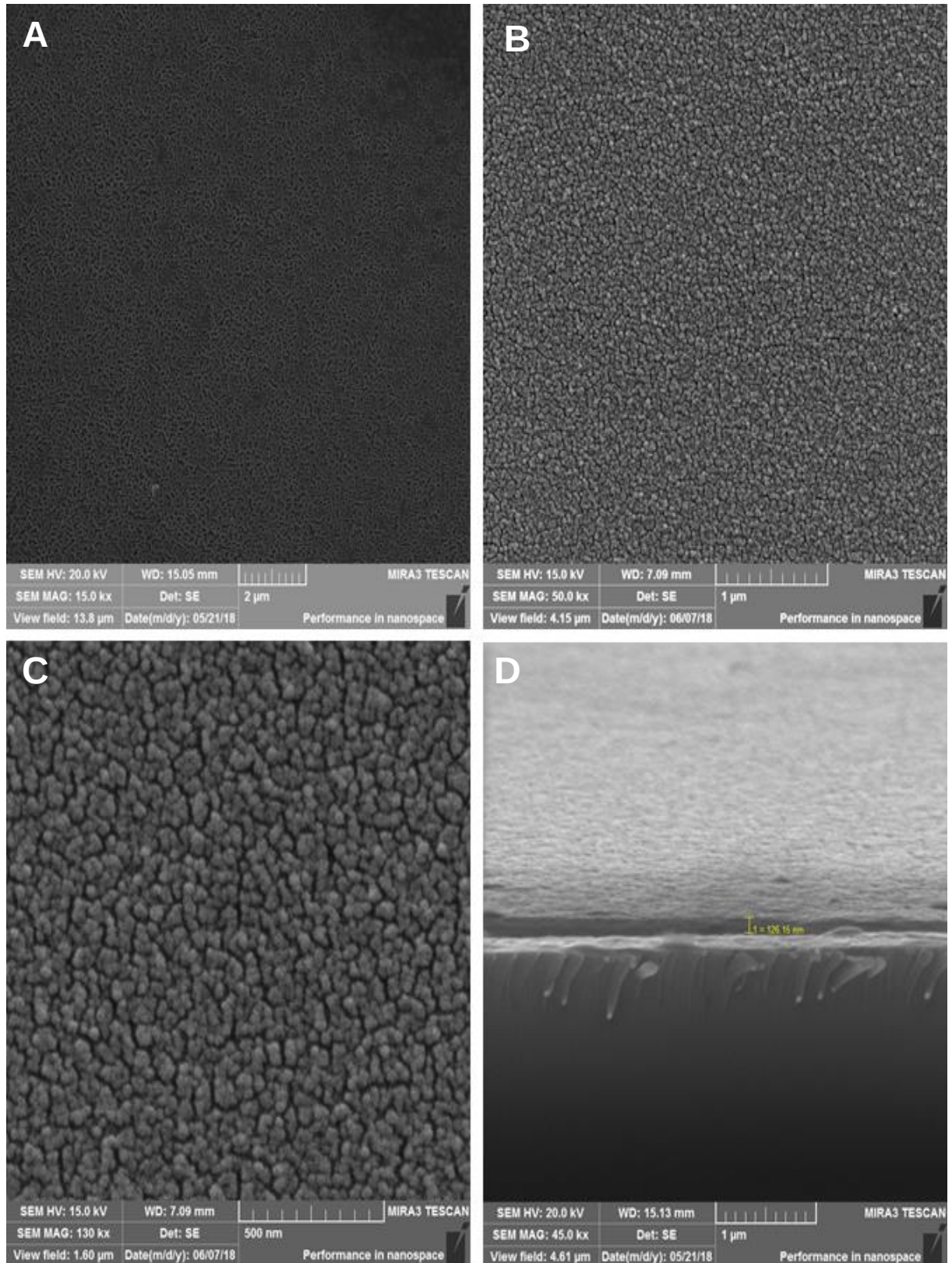
Fonte: o autor

Figura 18: MEV-FEG do ZnO em forma de pastilha. a) Amostra sem TTAP. b) Amostra sem TTAP. c) Amostra com TTAP. d) Amostra com TTAP. Aumentos em (a, c) de 1 kx, (b, d) de 10 kx.



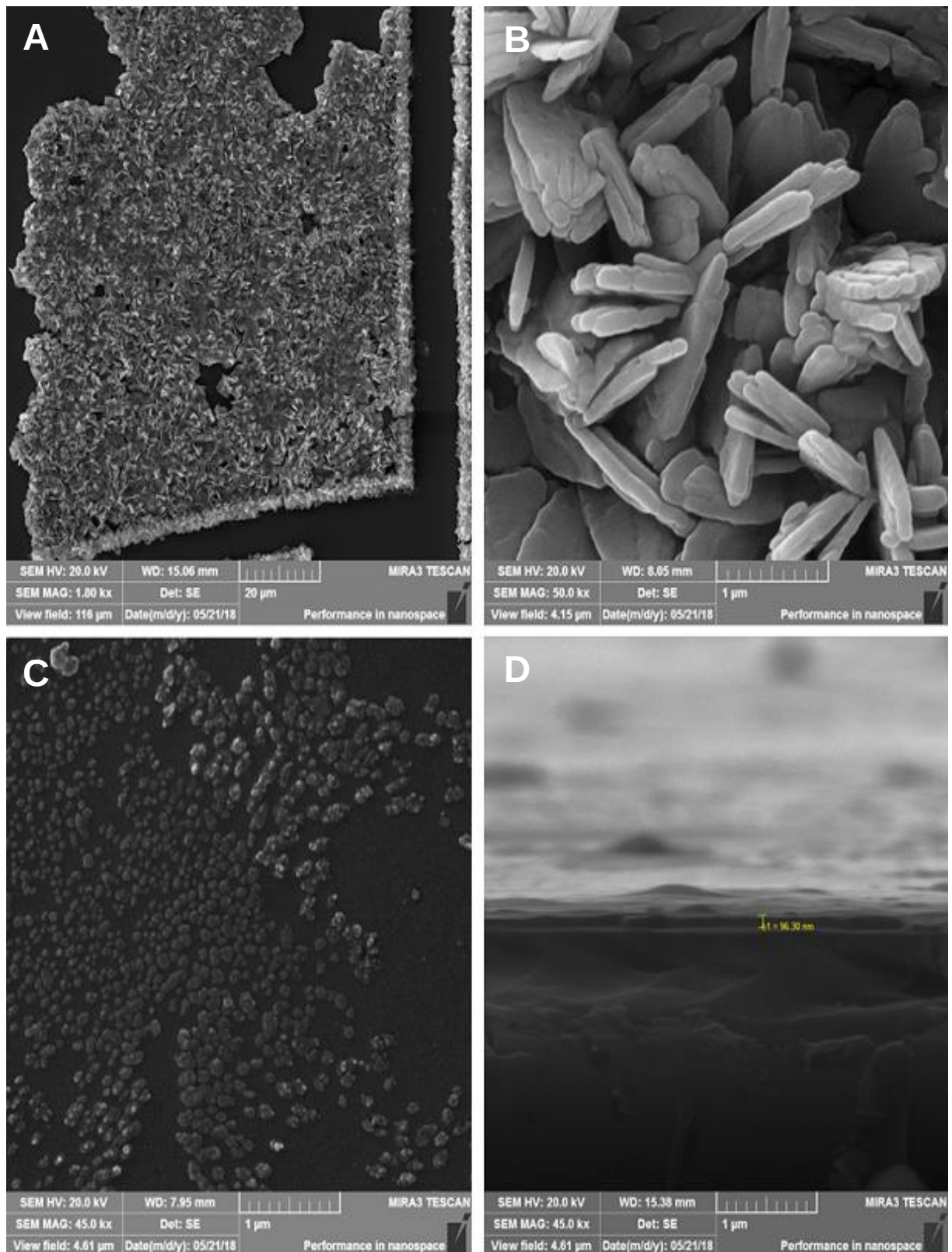
Fonte: o autor

Figura 19: MEV-FEG do ZnO em forma de filme sem TTAP. a) Aumento em 15 kx. b) Aumento em 50 kx. c) Aumento em 130 kx. d) Aumento em 45 kx.



Fonte: o autor

Figura 20: MEV-FEG do ZnO em forma de filme com TTAP. a) Aumento em 1,8 kx. b) Aumento em 50 kx. c) Aumento em 45 kx. d) Aumento em 45 kx.



Fonte: o autor

O tratamento térmico assistido por pressão não mostrou diferenças morfológicas significativas para as amostras da Figura 17 (c, d). Porém se pode observar na Figura 18 (d) e na Figura 20 (b), é perceptível uma mudança de microestrutura localizada quando comparada aos mesmos tipos de amostras sem o TTAP, verifica-se um crescimento de grão em formato de placas mais alongadas. Além disto, constata-se que o tratamento de pressão faz com que as camadas mais externas do filme contraíam e sua espessura diminua cerca de 20 nm.

Para as amostras na forma de filme, apesar da falta de compatibilidade entre os parâmetros de rede do vidro e do ZnO, verifica-se a existência de uma superfície do filme relativamente plana, conforme consta na literatura, ideal para fabricação de dispositivos opto eletrônicos, uma vez que a mobilidade eletrônica não será comprometida por centros de defeitos induzidos devido a falhas na rede cristalina. Isto leva a crer que o *spin coating* é um método eficaz para a formação de filmes de óxido de zinco em substrato de vidro [1, 34].

5.2.3 Espectroscopia Raman

O óxido de zinco possui estrutura hexagonal simétrica do tipo wurtzita, com 4 átomos por célula unitária, sendo duas unidades moleculares de ZnO. Estes 4 átomos nos levam a ter 9 fônons óticos e 3 fônons acústicos. Próximo ao centro da zona de Brillouin é possível verificar os seguintes modos vibracionais: dois modos polares, sendo A_1 e E_1 , dois modos apolares E_2 , e dois modos apolares B_1 [82].

Os átomos se movem paralelamente ao eixo c nos modos A_1 e B_1 , onde o modo A_1 consiste na diferença das forças de interação atômica entre o zinco o oxigênio tanto transversal (TO) quanto longitudinal (LO), o que leva a uma polarização, e faz com que possa ser medida tanto no espalhamento Raman quanto em Infravermelho. Já o modo B_1 é conhecido como silencioso, visto que os movimentos vizinhos são opostos e com isto se anulam, portanto não é induzida polarização na rede e só é possível sua existência no espalhamento Raman; existem dois modos B_1 , em que um se deve ao deslocamento do oxigênio e outro ao átomo de zinco [1, 83].

Os modos E_1 e E_2 são responsáveis pelos deslocamentos perpendiculares ao eixo c, onde o modo E_1 leva a uma polarização, pois é resultado das forças de interação atômicas entre o zinco e oxigênio neste sentido. Os modos E_2 são não polares devido à compensação das forças entre zinco e oxigênio, onde o modo

$E_2(\text{alto})$ é associado ao deslocamento maior do oxigênio e o $E_2(\text{baixo})$ associado ao deslocamento maior do átomo de zinco [83].

Os modos de frequência do espectro Raman dependem diretamente das condições de síntese, que afetam a cristalinidade das amostras, sua orientação e tamanho dos cristalitos. O espectro Raman para as amostras de pó, pastilha e filmes estão ilustrados abaixo pela Figura 21, Figura 22 e Figura 23, respectivamente, sendo normalizado pelo pico de maior intensidade [84]. A Tabela 3, mostrada abaixo, apresenta de forma resumida os modos de vibração encontrados em cada um das amostras.

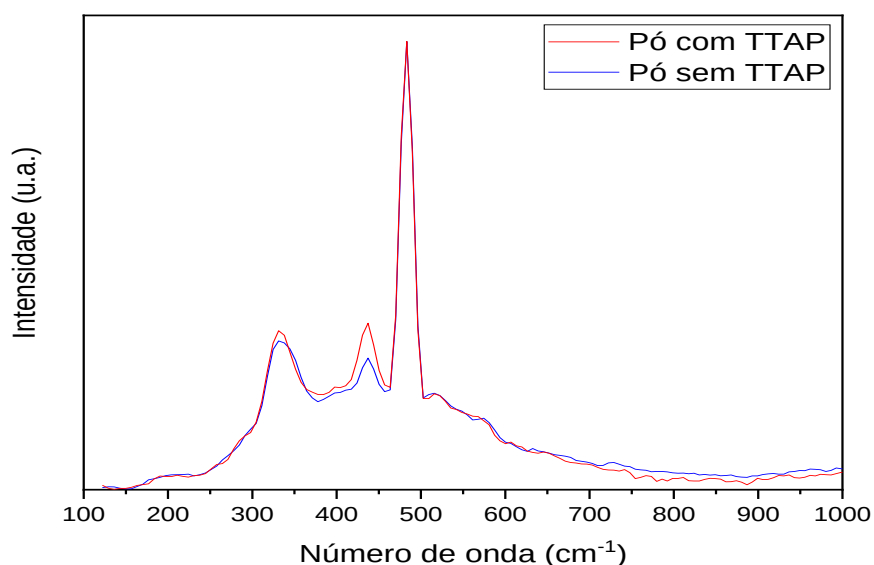
Tabela 3: Modos de vibração Raman das amostras na forma de pó, pastilha e filme

Modo	Pó	Pastilha	Filme
2 $E_2(M)$	331 cm^{-1}	331 cm^{-1}	331 cm^{-1}
$E_2(\text{alto})$	437 cm^{-1}	437 cm^{-1}	
2 LA	483 cm^{-1}	483 cm^{-1}	476 cm^{-1}
$E_1(\text{LO})$		581 cm^{-1}	

Fonte: o autor

A Figura 21 ilustra o espectro Raman para as amostras de pó tanto com o tratamento sob pressão quanto sem o mesmo. Podem-se verificar três modos bem definidos, o primeiro em 331 cm^{-1} referente ao modo de segunda ordem 2- $E_2(M)$, que surge a partir do limite da zona da Brillouin dos fônons. O segundo em 437 cm^{-1} , referente ao modo $E_2(\text{alto})$ é a assinatura do ZnO em espectros Raman e confirma que o óxido possui uma boa cristalinidade, sua intensidade é aumentada com o TTAP, o que condiz com estudos anteriores. O terceiro modo, em 483 cm^{-1} não aparece usualmente nas análises do óxido, mas segundo a literatura se refere ao modo de segunda ordem 2LA com simetria A_1 , ele surge devido a uma sobreposição acústica, pois a dispersão dos fônons é uniforme e leva a uma densidade muito alta [1, 85].

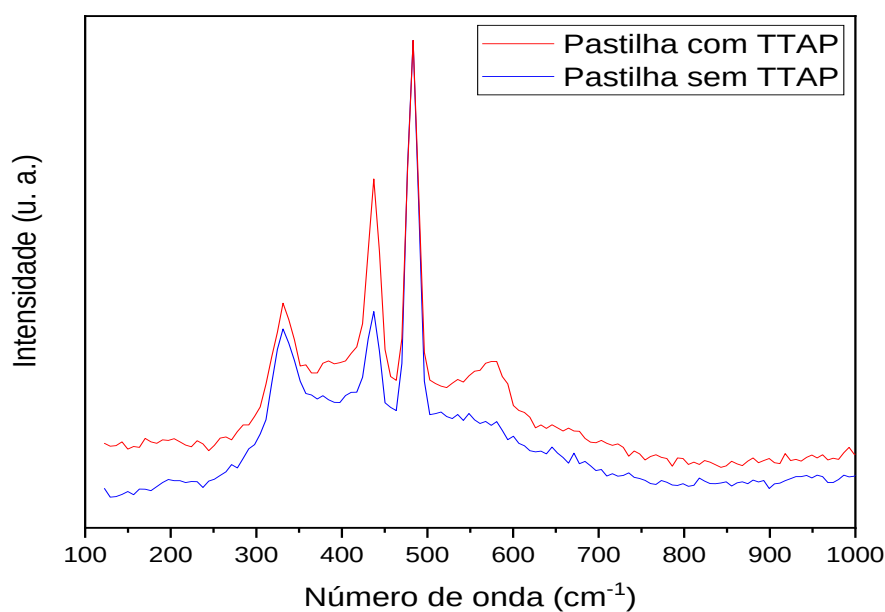
Figura 21: Espectro Raman para as amostras na forma de pó



Fonte: o autor

A Figura 22 apresenta os resultados para as amostras com e sem o tratamento assistido por pressão na forma de pastilha. Observa-se que os mesmos modos referentes ao pó estão presentes, com um modo extra na amostra com o TTAP, a 581 cm^{-1} . Este modo está associado ao modo $E_1(\text{LO})$, causado provavelmente por vacâncias de oxigênio, interstícios de zinco ou seus complexos [85].

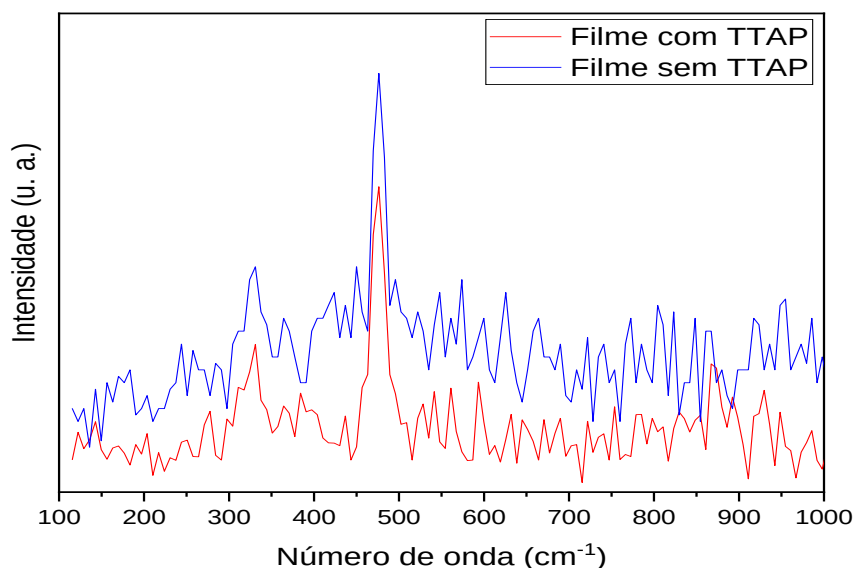
Figura 22: Espectro Raman para as amostras na forma de pastilha



Fonte: o autor

Para as amostras na forma de filme, espectro representado na Figura 23, pode-se notar um ruído intenso nas medidas, que condiz ao espectro Raman do vidro puro. Apesar do ruído observa-se um modo intenso em 476 cm^{-1} e outro menor em 331 cm^{-1} , modos estes presentes nas demais amostras vistas anteriormente.

Figura 23: Espectro Raman para as amostras na forma de filme



Fonte: o autor

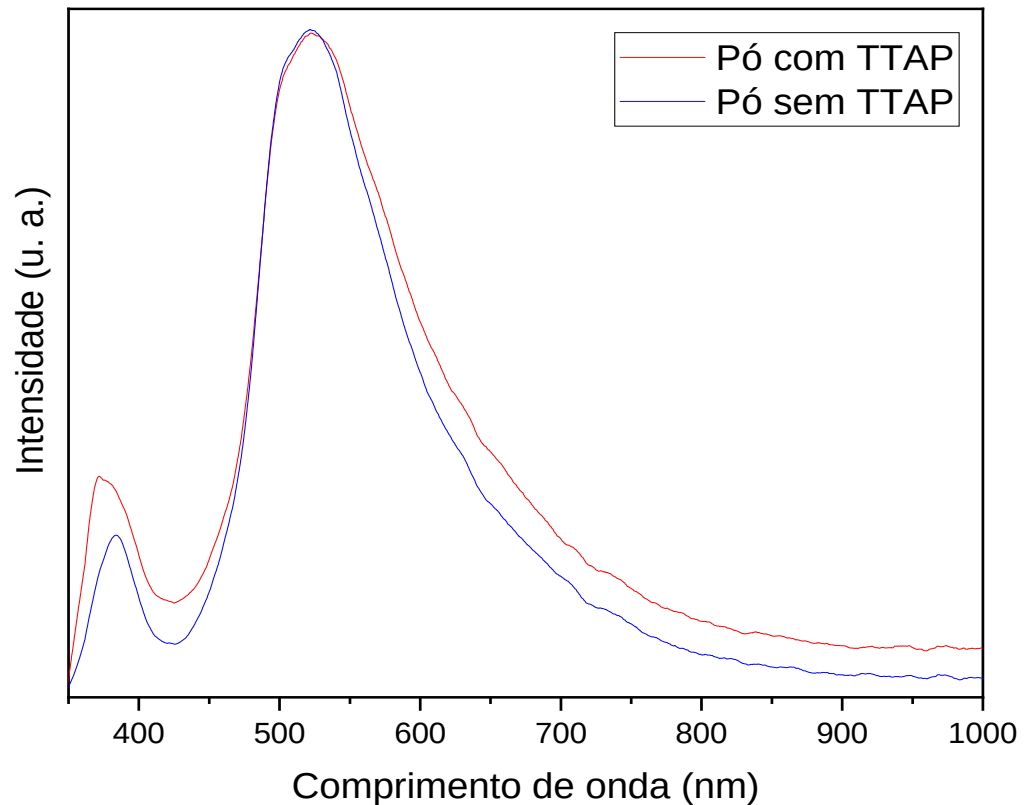
5.2.4 Fotoluminescência

O ensaio de fotoluminescência mede a energia dos fótons que retornam ao estado elementar após uma excitação por luz. Com isto, pode-se investigar e avaliar o efeito do tratamento térmico assistido por pressão nos diferentes tipos de amostra deste estudo. A Figura 24, Figura 25 e Figura 26 representam os espectros de fotoluminescência obtidos para cada uma das amostras, normalizado para seu pico de maior intensidade.

A Figura 24 ilustra o espectro fotoluminescente para as amostras de pó de óxido de zinco obtidas com e sem o TTAP, nela estão presentes dois picos característicos do óxido em questão. O primeiro é um pico fraco e estreito a 371 nm para amostra com TTAP e a 383 nm para a amostra sem TTAP, relacionado à recombinação excitônica e a emissão banda a banda. O segundo pico, em 521 nm , intenso e estreito está relacionado a defeitos intrínsecos ao material, mais especificamente a presença de vacâncias de oxigênio da estrutura do material. O

tratamento de pressão levou a picos mais intensos e mais largos quando comparado à amostra sem o TTAP [71, 81].

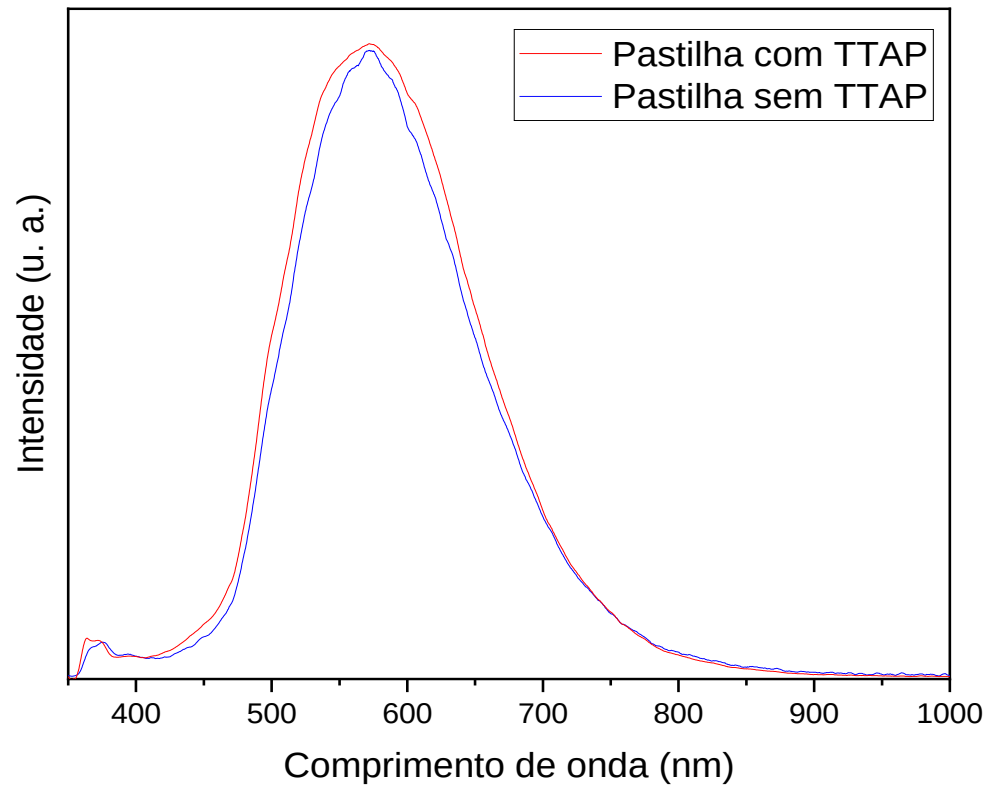
Figura 24: Espectro de fotoluminescência para as amostras na forma de pó



Fonte: o autor

A Figura 25 ilustra os espectros de fotoluminescência para as amostras com e sem o TTAP na forma de pastilha, observa-se dois picos fotoluminescentes pela figura. O primeiro pico, em aproximadamente 367 nm para amostras tratadas na pressão e a 376 para amostras sem o tratamento posterior, pouco intenso e estreito deve-se a recombinações excitônicas. O segundo pico, em aproximadamente 572 nm para ambas as amostras, muito intenso e relativamente largo quando comparado, se deve a defeitos intrínsecos do material [71].

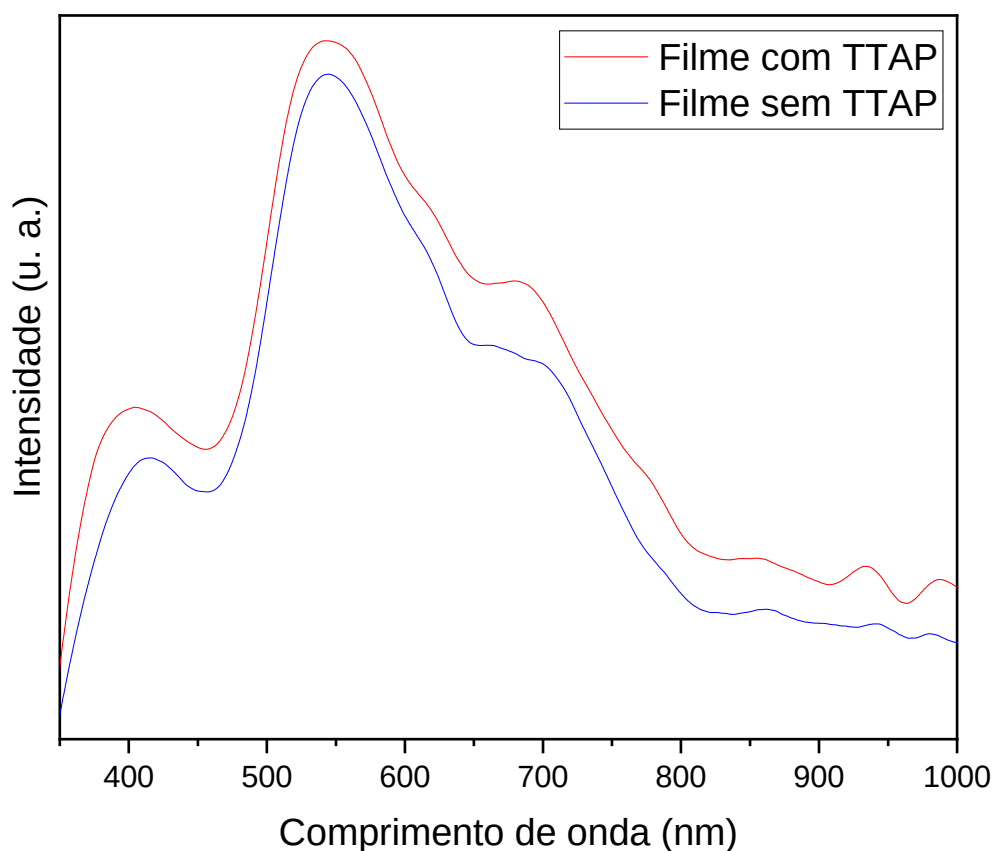
Figura 25: Espectro de fotoluminescência para as amostras na forma de pastilha



Fonte: o autor

O espectro fotoluminescente referente aos filmes com e sem o TTAP está representado pela Figura 26. Diferente das demais amostras observa-se três picos neste gráfico, o pico mais intenso está a 542 nm para as amostras tratadas na pressão e a 544 nm para as amostras sem tratamento posterior, que dizem respeito a defeitos intrínsecos no material. Observam-se também dois outros picos, um melhor definido a 404 nm para amostras com TTAP e a 414 nm para amostras sem TTAP. O terceiro pico, não muito bem definido, mas que podemos observar em 674 nm para amostras com TTAP e a 691 nm para amostras sem TTAP, é condizente com a literatura quando se trata de amostras na forma de filmes finos, em que a pressão estimula a diminuição do *band gap* e leva a emissões fotoluminescentes com comprimentos de onda maior [47, 71].

Figura 26: Espectro de fotoluminescência para as amostras na forma de filme



Fonte: o autor

Para todos os tipos de amostras percebe-se que o tratamento térmico assistido por pressão resulta em um alargamento e aumento de intensidade, mesmo que pequeno, dos picos de fotoluminescência, condizente com estudos anteriores. Além disto, estes resultados ajudam a justificar a diminuição do *band gap* nas amostras com TTAP, pois o aumento da emissão fotoluminescente é causado pela diminuição do *band gap* do material, devido à formação de defeitos estruturais. Segundo a literatura, a cristalinidade do material aumenta com o aumento da pressão de síntese do ZnO. Nos filmes foram observadas mudanças mais significativas de fotoluminescência, pelo surgimento de um novo pico e maior diferença de intensidade entre as amostras com e sem o tratamento posterior [43, 47, 48, 71].

Segundo a literatura, o óxido de zinco em temperatura ambiente possui como característica picos de emissão tanto no UV quanto na região do visível, e nesta pode incluir emissões desde o violeta até o vermelho. Estas emissões são caracterizadas de acordo com os defeitos de nível raso na região do UV e defeitos de nível profundo

na região o visível, onde cada uma das cores é relacionada com um tipo de defeito intrínseco ao material, porém estes defeitos podem coexistir visto que o pico de emissão abrange diversos comprimentos de onda. A identificação da origem das bandas no óxido de zinco é complicada devido ao fato de que as bandas são largas e sobrepostas, portanto o uso de ajuste Gaussiano para separação dos picos leva a uma posição pouco precisa, visto que as bandas de emissão são assimétricas na maioria dos casos. Por este motivo, decidiu-se não adotar o ajuste Gaussiano [2, 71, 77].

6 CONCLUSÃO

No presente estudo apresentaram-se os resultados da influência do tipo de amostra juntamente com o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) em relação às propriedades fotoluminescentes do óxido de zinco. De uma forma geral, o TTAP levou a uma melhora das propriedades óticas do material.

Conforme proposto nos objetivos, foi possível a obtenção das amostras pelo método Pechini e também pela deposição por *spin coating*, que se mostraram eficazes na síntese. Pela análise térmica diferencial estabeleceu-se como temperatura ideal para calcinação 500°C e com o ensaio de difração por raios X foi possível à identificação da formação da estrutura wurtzita, apesar de apresentar uma fase secundária relacionada ao zinco.

Através da espectroscopia na região do UV-vis foi possível concluir que o tratamento sob pressão faz com que o *band gap* das amostras diminua. As imagens obtidas pelo MEV-FEG comprovam que as amostras na forma de pó e filme apresentaram tamanha nanométrico e que as pastilhas possuem tamanho de grão na escala micrométrica. Constatou-se que o TTAP modificou parcialmente a forma do grão de esférico para placas.

A análise dos espectros Raman revelou que as amostras apresentam uma boa estabilidade estrutural e que a pressão gera tensões residuais que melhoram ainda mais a cristalinidade das amostras. Nas amostras de filme não foi possível identificar bem os picos do espectro devido à interferência do substrato de vidro.

Em relação às propriedades fotoluminescentes, o tratamento térmico assistido por pressão ocasionou um aumento de intensidade e alargamento dos picos tanto na região do UV quanto no visível. As amostras na forma de filme se mostraram como ponto ótimo do presente trabalho, visto que apresentaram maior modificação na propriedade de fotoluminescência.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- Estudar o TTAP no ZnO obtido a partir de outras formas de síntese.
- Investigar filmes finos de ZnO em diferentes tipos de substrato para avaliar a interação entre o substrato e o filme e suas possíveis mudanças nas propriedades com o TTAP
- Investigar como diferentes métodos de deposição de filmes influenciam nas propriedades de fotoluminescência do óxido de zinco.
- Estudar a possibilidade de pastilhas com tamanhos de grão nanométricos e suas propriedades.
- Testar as variáveis de tipos de amostra em outros óxidos, para compreender o comportamento da pressão em diferentes estruturas cristalinas.
- Fazer estudos com triplicatas e análises estatísticas, com objetivo de aperfeiçoamento dos dados.
- Empregar técnicas para completar os estudos estruturais das amostras e estudar a composição química das amostras e entender quais os defeitos responsáveis pelas emissões fotoluminescentes.

REFERÊNCIAS

- [1] ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, n.4, p.041-301, 2005.
- [2] DJURIŠIĆ, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. **Progress in Quantum Electronics**, v.34, n.4, p.191-259, 2010.
- [3] HAHN, Y.-B. Zinc oxide nanostructures and their applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.28, n.9, p.1797-1813, 2011.
- [4] LV, J.; LI, C.; CHAI, Z. Defect luminescence and its mediated physical properties in ZnO. **Journal of Luminescence**, v.208, p.225-237, 2019.
- [5] AKAZAWA, H. Photoluminescence studies of transparent conductive ZnO films to identify their donor species. **AIP Advances**, v.9, n.4, 2019.
- [6] CALLISTER, W. D. **Materials Science and Engineering: An Introduction**. 7 ed, 2007.
- [7] XIAO-LIN, Q.; YI-REN, Z.; ZI-CAI, S. Electrical property degradation and mechanism of aerospace white paint irradiated by space near UV irradiation. **Open Cybernetics and Systemics Journal**, v.9, n.1, p.138-141, 2015.
- [8] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v.72, n.12, p.126-501, 2009.
- [9] XU, J.; BERTKE, M.; LI, X.; MU, H.; ZHOU, H.; YU, F.; HAMDANA, G.; SCHMIDT, A.; BREMERS, H.; PEINER, E. Fabrication of ZnO nanorods and ZnO nanorods on MEMS piezoresistive self-actuating silicon microcantilever for humidity sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v.273, p.276-287, 2018.
- [10] MILANI, N. C.; SBARDELLA, M.; IKEDA, N. Y.; ARNO, A.; MASCARENHAS, B. C.; MIYADA, V. S. Dietary zinc oxide nanoparticles as growth promoter for weanling pigs. **Animal Feed Science and Technology**, v.227, p.13-23, 2017.
- [11] MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v.185-186, p.1-22, 2012.
- [12] LU, P. J.; CHENG, W. L.; HUANG, S. C.; CHEN, Y. P.; CHOU, H. K.; CHENG, H. F. Characterizing titanium dioxide and zinc oxide nanoparticles in sunscreen spray. **International Journal of Cosmetic Science**, v.37, n.6, p.620-626, 2015.

- [13] ADITYA, A.; CHATTOPADHYAY, S.; JHA, D.; GAUTAM, H. K.; MAITI, S.; GANGULI, M. Zinc Oxide Nanoparticles Dispersed in Ionic Liquids Show High Antimicrobial Efficacy to Skin-Specific Bacteria. **ACS Applied Materials and Interfaces**, v.10, n.18, p.15401-15411, 2018.
- [14] NASKAR, A.; KHAN, H.; SARKAR, R.; KUMAR, S.; HALDER, D.; JANA, S. Anti-biofilm activity and food packaging application of room temperature solution process based polyethylene glycol capped Ag-ZnO-graphene nanocomposite. **Materials Science and Engineering C**, v.91, p.743-753, 2018.
- [15] DI MAURO, A.; FRAGALÀ, M. E.; PRIVITERA, V.; IMPELLIZZERI, G. ZnO for application in photocatalysis: From thin films to nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.69, p.44-51, 2017.
- [16] JEMMELI, D.; BELHAJ, M.; BEN SALEM, B.; JABALLAH, N.; YATSKIV, R.; DRIDI, C.; GRYM, J.; MAJDOUB, M. PPV derivative/ZnO nanorods heterojunction: Fabrication, Characterization and Near-UV light sensor development. **Materials Research Bulletin**, v.106, p.28-34, 2018.
- [17] SUNDARAKANNAN, B.; KOTTAISAMY, M. ZnO:Al – A yellowish orange emitting phosphor for Blue Light -Converted White Light Emitting Diode (WLEDs). **Ceramics International**, v.44, n.12, p.14518-14522, 2018.
- [18] PEI, J.; FENG, K.; ZHAO, X.; HAO, Y.; WEI, Y.; SUN, B.; LI, Y.; CHEN, S.; LV, H. ZnO-based inverted hybrid solar cells: Technical adjustment for performance optimization step by step. **Optics Communications**, v.427, p.294-300, 2018.
- [19] FAIROSE, S.; ERNEST, S.; DANIEL, S. Effect of Oxygen Sputter Pressure on the Structural, Morphological and Optical Properties of ZnO Thin Films for Gas Sensing Application. **Sensing and Imaging**, v.19, n.1, 2018.
- [20] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B**, v.76, n.16, 2007.
- [21] YU, P. Y.; CARDONA, M. **Fundamentals of Semiconductors: Physics and Materials Properties**. 3 ed: Springer, 2005.
- [22] MCCLUSKEY, M. D.; JOKELA, S. J. Defects in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v.106, n.7, p.071101, 2009.
- [23] OBA, F.; CHOI, M.; TOGO, A.; TANAKA, I. Point defects in ZnO: an approach from first principles. **Sci Technol Adv Mater**, v.12, n.3, 2011.
- [24] KARAZHANOV, S. Z.; MARSTEIN, E. S.; HOLT, A. Hydrogen complexes in Zn deficient ZnO. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.3, p.033-712, 2009.

- [25] KIM, Y. S.; PARK, C. H. Rich variety of defects in ZnO via an attractive interaction between O vacancies and Zn interstitials: origin of n-type doping. **Phys Rev Lett**, v.102, n.8, 2009.
- [26] DANILENKO, I.; GORBAN, O.; MAKSIMCHUK, P.; VIAGIN, O.; MALYUKIN, Y.; GORBAN, S.; VOLKOVA, G.; GLASUNOVA, V.; MENDEZ-MEDRANO, M. G.; COLBEAU-JUSTIN, C.; KONSTANTINOVA, T.; LYUBCHYK, S. Photocatalytic activity of ZnO nanopowders: The role of production techniques in the formation of structural defects. **Catalysis Today**, v.328, p.99-104, 2019.
- [27] RAHEMI ARDEKANI, S.; SABOUR ROUHAGHDAM, A.; NAZARI, M. N-doped ZnO-CuO nanocomposite prepared by one-step ultrasonic spray pyrolysis and its photocatalytic activity. **Chemical Physics Letters**, v.705, p.19-22, 2018.
- [28] WIDIYANDARI, H.; KETUT UMIATI, N. A.; DWI HERDIANTI, R. Synthesis and photocatalytic property of Zinc Oxide (ZnO) fine particle using flame spray pyrolysis method. **Institute of Physics Publishing**, v.1025, 2018.
- [29] PINEDA-REYES, A. M.; OLVERA, M. D. L. L. Synthesis of ZnO nanoparticles from water-in-oil (w/o) microemulsions. **Materials Chemistry and Physics**, v.203, p.141-147, 2018.
- [30] LEE, C. P.; LI, C. T.; FAN, M. S.; LI, S. R.; HUANG, Y. J.; CHANG, L. Y.; TSENG, C. M.; SUN, S. S.; LIN, J. J.; HO, K. C. Microemulsion-assisted Zinc Oxide Synthesis: Morphology Control and Its Applications in Photoanodes of Dye-Sensitized Solar Cells. **Electrochimica Acta**, v.210, p.483-491, 2016.
- [31] SAJJAD, M.; ULLAH, I.; KHAN, M. I.; KHAN, J.; KHAN, M. Y.; QURESHI, M. T. Structural and optical properties of pure and copper doped zinc oxide nanoparticles. **Results in Physics**, v.9, p.1301-1309, 2018.
- [32] HARUN, K.; HUSSAIN, F.; PURWANTO, A.; SAHRAOUI, B.; ZAWADZKA, A.; MOHAMAD, A. A. Sol-gel synthesized ZnO for optoelectronics applications: a characterization review. **Materials Research Express**, v.4, n.12, 2017.
- [33] NISTICÒ, R.; SCALARONE, D.; MAGNACCA, G. Sol-gel chemistry, templating and spin-coating deposition: A combined approach to control in a simple way the porosity of inorganic thin films/coatings. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.248, p.18-29, 2017.
- [34] SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MÓSKUERA, A.; RODRÍGUEZ, J. E.; GÓMEZ, A.; BACA, E.; MORÁN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B: Condensed Matter**, v.405, n.17, p.3679-3684, 2010.
- [35] DANKS, A. E.; HALL, S. R.; SCHNEPP, Z. The evolution of 'sol-gel' chemistry as a technique for materials synthesis. **Materials Horizons**, v.3, n.2, p.91-112, Mar 2016.

- [36] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. 3330697
- [37] TEIXEIRA, G. F.; LUSTOSA, G. M. M. M.; ZANETTI, S. M.; ZAGHETE, M. A. Chemical synthesis and epitaxial growth methods for the preparation of ferroelectric ceramics and thin films. In: STOJANOVIC, B. D. **Magnetic, Ferroelectric, and Multiferroic Metal Oxides**: Elsevier,. cap.6. p. 121-137, 2018.
- [38] KAKIHANA, M. Invited review “sol-gel” preparation of high temperature superconducting oxides. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.6, n.1, p.7-55, 1996.
- [39] SMITH, L.; MALONEY, R.; DUNN, B. Sol-Gel Materials for Energy Storage. In: **The Sol-Gel Handbook**, v.3, ed: Wiley Blackwell, cap.36, p. 1119-1144, 2015.
- [40] SCHENELLER, T.; WASER, R.; KOSEC, M.; PAYNE, D. **Chemical solution deposition of functional oxide thin films**: Springer, 2013.
- [41] ATHAR, T. Metal Oxide Nanopowder. In: **Emerging Nanotechnologies for Manufacturing**: Elsevier, p. 325-385, 2010.
- [42] CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **Journal of Alloys and Compounds**, v.484, n.1-2, p.877-881, 2009.
- [43] SEQUINEL, T.; SCHMIDT, S.; KUBASKI, E. T.; VARELA, J. A.; TEBCHERANI, S. M. Modification of Complex Materials Using a Pressure-Assisted Heat Treatment. **Recent Advances in Complex Functional Materials**. Cham: Springer International Publishing, p. 69-82, 2017.
- [44] SEQUINEL, T.; CAVA, S.; PIMENTA, J. O.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. IR reflectance characterization of glass–ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. **Ceramics International**, v.37, n.5, p.1533-1536, 2011.
- [45] CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v.518, n.21, p.5889-5891, 2010.
- [46] SEQUINEL, T.; CAVA, S.; BERGER, D.; TEBCHERANI, S. M.; PIANARO, S. A.; SCHMIDT, S. Synthesis and characterization of microspheres composed of SnO₂ nanoparticles processed via a chemical route. **Powder Technology**, v.196, n.2, p.180-183, 2009.

- [47] SEQUINEL, T.; GARCIA, I. G.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, L. H.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.583, p.488-491, 2014.
- [48] BERGER, D.; DE MOURA, A. P.; OLIVEIRA, L. H.; BASTOS, W. B.; LA PORTA, F. A.; ROSA, I. L. V.; LI, M. S.; TEBCHERANI, S. M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Improved photoluminescence emission and gas sensor properties of ZnO thin films. **Ceramics International**, v.42, n.12, p.13555-13561, 2016.
- [49] SCHMIDT, S.; KUBASKI, E. T.; VOLANTI, D. P.; SEQUINEL, T.; BEZZON, V. D. N.; BELTRÁN, A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of Pressure-Assisted Heat Treatment on Photoluminescence Emission of α -Bi₂O₃ Needles. **Inorganic Chemistry**, v.54, n.21, p.10184-10191, 2015.
- [50] GROSSO, D.; BOISSIÈRE, C.; FAUSTINI, M. Thin Film Deposition Techniques. In: LEVY, D.; ZAYAT, M. **The Sol-Gel Handbook: Synthesis, Characterization, and Applications**, v.1, cap.9, p. 277-316, 2015.
- [51] GASPARI, F. Thin Films. In: DINCER, I. **Comprehensive Energy Systems**. Oxford: Elsevier, cap.2, p. 88-116, 2018.
- [52] HAMELMANN, F. U. Thin film zinc oxide deposited by CVD and PVD. **Institute of Physics Publishing**, In: 764, 2016.
- [53] MAMANI, N. C.; DA SILVA, R. T.; DE ZEVALLOS, A. O.; COTTA, A. A. C.; MACEDO, W. A. D. A.; LI, M. S.; BERNARDI, M. I. B.; DORIGUETTO, A. C.; DE CARVALHO, H. B. On the nature of the room temperature ferromagnetism in nanoparticulate co-doped ZnO thin films prepared by EB-PVD. **Journal of Alloys and Compounds**, v.695, p.2682-2688, 2017.
- [54] PLOCIENNIK, P.; ZAWADZKA, A.; KORCALA, A. Study of ZnO thin film deposited by PVD. **IEEE Computer Society**, 2015.
- [55] CROPPER, M. D. Thin films of AlCrFeCoNiCu high-entropy alloy by pulsed laser deposition. **Applied Surface Science**, v.455, p.153-159, 2018.
- [56] SHEWALE, P. S.; LEE, S. H.; YU, Y. S. UV sensitive pulsed laser deposited ZnO thin films: Influence of growth temperature. **Journal of Alloys and Compounds**, v.744, p.849-858, 2018.
- [57] VANARAJA, M.; MUTHUKRISHNAN, K.; BOOMADEVI, S.; KARN, R. K.; SINGH, V.; SINGH, P. K.; PANDIYAN, K. Dip coated nanostructured ZnO thin film: Synthesis and application. **Ceramics International**, v.42, n.3, p.4413-4420, 2016.

- [58] MUTHUKRISHNAN, K.; VANARAJA, M.; BOOMADEVI, S.; KARN, R. K.; SINGH, V.; SINGH, P. K.; PANDIYAN, K. Studies on acetone sensing characteristics of ZnO thin film prepared by sol-gel dip coating. **Journal of Alloys and Compounds**, v.673, p.138-143, 2016.
- [59] SABEEH, S. H.; JASSAM, R. H. The effect of annealing temperature and Al dopant on characterization of ZnO thin films prepared by sol-gel method. **Results in Physics**, v.10, p.212-216, 2018.
- [60] HASABELDAIM, E.; NTWAEABORWA, O. M.; KROON, R. E.; CRACIUN, V.; COETSEE, E.; SWART, H. C. Surface characterization and cathodoluminescence degradation of ZnO thin films. **Applied Surface Science**, v.424, p.412-420, 2017.
- [61] SAHU, N.; PANIGRAHI, S.; PARIJA, B. Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review. **Indian journal of Physics**, v.83, p.493-502, 2009.
- [62] PATIL, N. B.; NIMBALKAR, A. R.; PATIL, M. G. ZnO thin film prepared by a sol-gel spin coating technique for NO₂ detection. **Materials Science and Engineering: B**, v.227, p.53-60, 2018.
- [63] KHAN, M. I.; BHATTI, K. A.; QINDEEL, R.; ALONIZAN, N.; ALTHOBAITI, H. S. Characterizations of multilayer ZnO thin films deposited by sol-gel spin coating technique. **Results in Physics**, v.7, p.651-655, 2017.
- [64] GOLOVYNSKYI, S.; IEVTUSHENKO, A.; MAMYKIN, S.; DUSHEIKO, M.; GOLOVYNSKA, I.; BYKOV, O.; OLIFAN, O.; MYRONIUK, D.; TKACH, S.; QU, J. High transparent and conductive undoped ZnO thin films deposited by reactive ion-beam sputtering. **Vacuum**, v.153, p.204-210, 2018.
- [65] LIANG, Z.; YU, X.; LEI, B.; LIU, P.; MAI, W. Novel blue-violet photoluminescence from sputtered ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, v.509, n.17, p.5437-5440, 2011.
- [66] SCHWARTZ, R. W.; SCHNELLER, T.; WASER, R. Chemical solution deposition of electronic oxide films. **Comptes Rendus Chimie**, v.7, n.5, p.433-461, 2004.
- [67] FRANCIS, P. S.; HOGAN, C. F. Luminescence. In: **Comprehensive Analytical Chemistry**. v.54: Elsevier, cap.13, p. 343-373, 2008.
- [68] KALYANI, N. T.; SWART, H.; DHOBLE, S. J. Luminescence: Basic Principles and Applications. In: **Principles and Applications of Organic Light Emitting Diodes (OLEDs)**. Elsevier, cap.1, p. 1-37, 2017.
- [69] DRAMIĆANIN, M. Luminescence: The Basics, Methods, and Instrumentation. In: **Luminescence Thermometry**: Elsevier, cap.3, p. 33-61, 2018.

- [70] MCCLUSKEY, M. D. Defects in ZnO. In: **Defects in Advanced Electronic Materials and Novel Low Dimensional Structures**: Elsevier, cap.1, p. 1-25, 2018.
- [71] LIN, B.; FU, Z.; JIA, Y. Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. **Applied Physics Letters**, v.79, n.7, p.943-945, 2001.
- [72] GARCES, N. Y.; WANG, L.; BAI, L.; GILES, N. C.; HALLIBURTON, L. E.; CANTWELL, G. Role of copper in the green luminescence from ZnO crystals. **Applied Physics Letters**, v.81, n.4, p.622-624, 2002.
- [73] BØRSETH, T. M.; SVENSSON, B. G.; KUZNETSOV, A. Y.; KLASON, P.; ZHAO, Q. X.; WILLANDER, M. Identification of oxygen and zinc vacancy optical signals in ZnO. **Applied Physics Letters**, v.89, n.26, 2006.
- [74] ALNOOR, H.; SAVOYANT, A.; LIU, X.; POZINA, G.; WILLANDER, M.; NUR, O. An effective low-temperature solution synthesis of Co-doped [0001]-oriented ZnO nanorods. **Journal of Applied Physics**, v.121, n.21, p.215102, 2017.
- [75] WANG, M.; ZHOU, Y.; ZHANG, Y.; JUNG KIM, E.; HONG HAHN, S.; GIE SEONG, S. Near-infrared photoluminescence from ZnO. **Applied Physics Letters**, v.100, n.10, p.101-906, 2012.
- [76] LV, J.; FANG, M. Photoluminescence study of interstitial oxygen defects in ZnO nanostructures. **Materials Letters**, v.218, p.18-21, 2018.
- [77] RAOUFI, D. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v.134, p.213-219, 2013.
- [78] KABIR, A.; BOUANANE, I.; BOULAININE, D.; ZERKOUT, S.; SCHMERBER, G.; BOUDJEMA, B. Photoluminescence Study of Deep Level Defects in ZnO Thin Films. **Silicon**, v.11, n.2, p.837-842, 2019.
- [79] WANG, J.; CHEN, R.; XIANG, L.; KOMARNENI, S. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review. **Ceramics International**, v.44, n.7, p.7357-7377, 2018.
- [80] KUBELKA, P.; MUNK, F. Ein Beitrag Zur Optik Der Farbanstriche. **Techn. Phys.**, v.12, p.593-601, 1931.
- [81] TALAM, S.; KARUMURI, S. R.; GUNNAM, N. Synthesis, Characterization, and Spectroscopic Properties of ZnO Nanoparticles. **ISRN Nanotechnology**, v.2012, p.1-6, 2012.
- [82] DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide. **Physical Review**, v.142, n.2, p.570-574, 1966.

[83] KLINGSHIM, C. F.; WAAG, A.; A., H. **Zinc oxide: from fundamental properties towards novel applications**. 1 ed: Springer, 351 p, 2010.

[84] RAJALAKSHMI, M.; ARORA, A. K.; BENDRE, B. S.; MAHAMUNI, S. Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v.87, n.5, p.2445-2448, 2000.

[85] CUSCÓ, R.; ALARCÓN-LLADÓ, E.; IBÁÑEZ, J.; ARTÚS, L.; JIMÉNEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M. J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v.75, n.16, 2007.