

Tratamento térmico assistido a micro-ondas de filmes de Zn_2GeO_4

RESUMO

Victor Yuudi Suzuki
victoryuudisuzuki@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, UTFPR, Brasil

Natália Herédia de Paula
nataliah.p@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Londrina, Paraná, Brasil

Felipe de Almeida La Porta
felipelaporta@utfpr.edu.br
Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Londrina, Paraná, Brasil

OBJETIVO: Neste trabalho, investigamos o efeito do tratamento térmico assistido por micro-ondas sobre as propriedades ópticas e estruturais de filmes nanoestruturados de Zn_2GeO_4 (ZGO). **MÉTODOS:** A obtenção do pó de ZGO foi realizada via método hidrotérmico e a confecção dos filmes foi feita utilizando uma estratégia de deposição camada por camada sobre substratos de óxido de estanho dopado com flúor (FTO). Estes filmes foram tratados termicamente em um forno micro-ondas em diferentes temperaturas (250, 350 e 450 °C) por 120 minutos. As propriedades morfológicas, estruturais e ópticas destes filmes foram analisadas e caracterizadas pelos métodos de difração de raios-x (DRX) e medidas de fotoluminescência (FL). **RESULTADOS:** Nossos achados revelam a obtenção de materiais altamente cristalinos, ordenados a longo alcance e totalmente puro. Para estes filmes foram observados um aumento significativo no tamanho de cristalito e na qualidade cristalina destas amostras, em função do aumento da temperatura utilizada no tratamento térmico assistido por micro-ondas. Além disso, foram observadas deformações estruturais em ambos os *clusters* tetraédricos $[ZnO_4]$ e $[GeO_4]$. Essas modificações estruturais provocam uma nova configuração eletrônica que é responsável por promover um aumento na intensidade, bem como, um deslocamento das bandas de emissão FL na faixa do visível (isto é, *red-shift*). **CONCLUSÕES:** A qualidade cristalina destes filmes está relacionada com as melhorias realizadas no seu processo de fabricação, providenciando novos materiais com propriedades completamente novas. Portanto, os defeitos estruturais que distorcem os *clusters* levam a um processo de quebra de simetria do sistema que controla suas propriedades, ou seja, gerando novos níveis intermediários que por sua vez favorecem o processo de emissão FL.

PALAVRAS-CHAVE: Propriedade óptica. Nanopartículas. Germanato de zinco. Filmes.

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento de novos materiais semicondutores nanocristalinos é um campo de pesquisa altamente interdisciplinar. Devido à suas excelentes propriedades físicas e químicas, esses materiais semicondutores nanocristalinos exibem diversas aplicações tecnológicas e industriais. Recentemente, nanocristais baseados no germanato de zinco Zn_2GeO_4 (ZGO) tem atraído atenção de pesquisadores ao redor do mundo, pela sua grande versatilidade, bem como, sua simplicidade de fabricação que tornam este material promissor para o desenvolvimento de novas tecnologias emergentes. Em especial, o ZGO é um importante semicondutor do tipo-n, com um largo *band gap* direto de aproximadamente 4,4 eV e possui propriedades químicas e físicas interessantes para inúmeras aplicações (YUVARAJ, et al. 2016; COMIN e MANNA, 2014; LIU, et al. 2012).

Assim, o presente trabalho tem como objetivo investigar os efeitos do tratamento térmico assistido por micro-ondas nas propriedades estruturais e ópticas de filmes de nanoestruturados de ZGO. Para obtenção destes filmes, em particular, os pós de ZGO foram preparados pelo método hidrotérmico convencional e a confecção dos filmes foi realizada utilizando uma estratégia de deposição camada por camada sobre substrato de óxido de estanho dopado com flúor (FTO).

2 MÉTODOS

2.1 OBTENÇÃO DO MATERIAL

Primeiramente são preparadas duas soluções aquosas de 40 mL cada, uma com nitrato de zinco hexa-hidratado ($Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, 98%, Sigma Aldrich) e outra com dióxido de germânio (GeO_2 , 99.99%, Alfa Aesar), na razão molar de 1,33:1 (Zn:Ge). As duas soluções são misturadas e, em constante agitação, é adicionado hidróxido de amônio (NH_4OH , 30% de NH_3 , Synth) ajustando-se o pH em 8. Após 10 minutos de agitação, a mistura é transferida para um reator de teflon para o processamento hidrotérmico no forno mufla a 140 °C por 120 minutos de patamar. O produto obtido é lavado com água destilada e álcool e secado em uma estufa por 24 horas a 80 °C para a obtenção do pó.

2.2 CONFECÇÃO DE FILMES

A segunda etapa envolve a confecção de filmes sobre substratos de FTO. Foi preparada uma solução de ZGO com acetona para a deposição no substrato pela estratégia camada por camada. Após a deposição, os filmes foram tratados termicamente utilizando um forno micro-ondas a 250, 350 e 450 °C por 120 minutos neste patamar de temperatura, usando uma taxa de aquecimento de 25 °C.min⁻¹ até de 150 °C abaixo da temperatura de patamar, onde foi mantida por 5 min nesta temperatura e, novamente, foi aquecido a uma taxa de 1 °C.min⁻¹ até o patamar reacional.

2.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

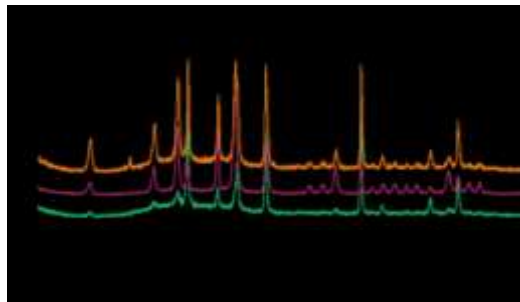
Os métodos utilizados para a caracterização dos filmes foram realizados por difração de raios-X (DRX) e fotoluminescência (FL), respectivamente.

3 RESULTADOS

A caracterização estrutural por DRX do pó e dos filmes são apresentadas na Figura 1. Todos os picos de difração foram indexados de acordo com o padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) file 11-687, que confirma a obtenção de uma estrutura cristalina romboédrica ($a=b=14,231\text{Å}$ e $c=9,530\text{Å}$) pertencente ao grupo espacial R-3 (No. 148). Nenhuma segunda fase foi detectada para estas amostras, ou seja, confirmando a obtenção de um material puro e ordenado a longo alcance. Além disso, o aumento da temperatura utilizado no tratamento térmico destes filmes tem influência significativa no aumento de sua qualidade cristalina.

Os dados de DRX dos filmes foram analisados pelo método de Williamson-Hall (W-H) (KRIPAL, et al. 2010). Em adicional, a densidade de deslocamento (δ) foi calculada pelo quadrado do inverso de T (LALITHA, et al. 2004). É possível notar o aumento do tamanho do cristalito com o tratamento térmico assistido a micro-ondas a temperaturas mais elevadas. Além do mais, é evidenciada uma diminuição no módulo dos valores de δ_{W-H} e ϵ . Isso significa que há um aumento na qualidade cristalina dos filmes com uma redução de defeitos na estrutura cristalina dos filmes.

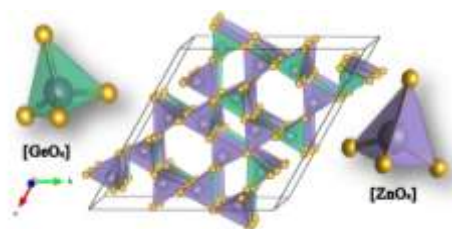
Figura 1 – DRX do pó e dos filmes de ZGO tratados termicamente em diferentes temperaturas.



Fonte: Autoria própria (2017)

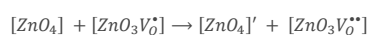
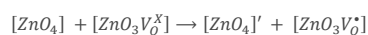
Na Figura 2, está representado a estrutura romboédrica do ZGO e seus respectivos *clusters* de zinco e germânio, ambos de coordenação tetraédrica ligados a quatro oxigênios, respectivamente. Sendo o *cluster* de germânio o formador da rede e o *cluster* de zinco o modificador de rede.

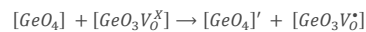
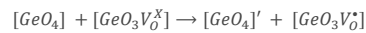
Figura 2 – Estrutura cristalina romboédrica do ZGO e clusters constituintes do cristal.



Fonte: Autoria própria (2017)

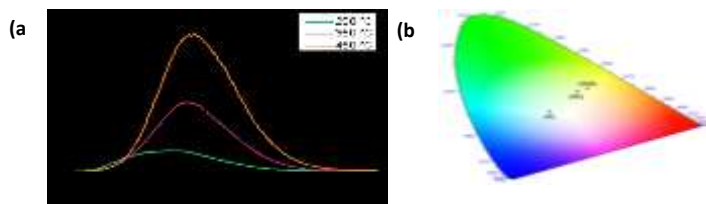
Os perfis de emissão FL destes materiais estão representados na Figura 3. Em particular, podemos evidenciar uma banda larga na região do visível que é característico de um processo multifônicos, ou seja, um sistema em que o relaxamento envolve a participação de vários estados dentro do *band gap* do material (LA PORTA, et al. 2014). Em geral, é bem conhecido que os defeitos já existentes nestas nanoestruturas, em princípio, favorecem o processo de emissão FL. Claramente, podemos observar um significativo *red-shift* na banda de emissão, bem como, um aumento da sua intensidade em função do tratamento térmico, como resposta ao aumento do tamanho do cristal de ZGO. Na emissão FL são evidenciados efeitos de ordem-desordem a médio alcance, diferentemente do DRX que evidencia uma organização estrutural a longo alcance. Portanto, as mudanças percebidas nos espectros de FL são originadas pela interação de seus *clusters* complexos, que podem ser presumidos através das seguintes equações de acordo com a notação de Kröger-Vink (KRÖGER e VINK, 1956):





onde ambos clusters $[ZnO_4]$ e $[GeO_4]$ são doadores, enquanto que os clusters $[ZnO_3V_O^*]$ e $[GeO_3V_O^*]$ podem atuar tanto como doadores/aceitadores e os clusters $[ZnO_3V_O^{**}]$ e $[GeO_3V_O^{**}]$ são aceitadores. Essas equações indicam um aumento da densidade de cargas positiva no cristal devido ao processo de quebra de simetria, associados aos efeitos de ordem-desordem, favorecendo a emissão FL destes materiais.

Figura 3 – (a) Espectros de FL e (b) CIE diagrama dos filmes de ZGO tratados termicamente em diferentes temperaturas: (I) 250 °C; (II) 350 °C e (III) 450 °C



Fonte: Autoria própria (2017)

Em adicional, uma análise do diagrama de CIE revela uma mudança na coloração, tal como descrita anteriormente, sugerindo que estes filmes podem ser utilizados na confecção de diodos emissores de luz (*LED's*) nas colorações azul, amarelo e na combinação destas levando a obtenção da luz branca (veja a Figura 3(b)). Essa concepção nos permite um melhor entendimento desse comportamento em nível microscópico, que estão relacionados ao efeito de ordem-desordem, ou seja, oferece novas oportunidades para controlar as propriedades destes novos materiais.

4 CONCLUSÕES

A propriedade óptica dos filmes de ZGO preparados teve um aumento na intensidade de emissão FL com o aumento da temperatura de tratamento. Os dados de DRX revelam um material ordenado à longo alcance. As mudanças no espectro de FL, podem ter sido causadas pelas deformações nos *clusters* tetraédricos de $[ZnO_4]$ e $[GeO_4]$. Estas distorções causam uma quebra de simetria do cristal que criam novos níveis intermediários no interior do *band gap*, mudando assim a coloração da emissão FL destes filmes nanoestruturados que são promissores para aplicações em tecnologias optoeletrônicas emergentes.

Microwave assisted thermal annealing of Zn_2GeO_4 films

ABSTRACT

OBJECTIVE: In this work, we investigated the effect of microwave assisted thermal treatment on the optical and structural properties of nanostructured films of Zn_2GeO_4 (ZGO). **METHODS:** The ZGO powder was obtained by hydrothermal method and the films were made using the layer-by-layer deposition strategy on a fluorine-doped tin oxide (FTO) substrate. These were heat treated in a microwave-assisted oven at different temperatures (250, 350 and 450 °C) for 120 minutes. The morphological, structural and optical properties of these films were analyzed and characterized by X-ray diffraction (XRD) and photoluminescence (PL) measurements. **RESULTS:** Our findings reveal the obtaining of highly crystalline materials, ordered in the long-range and totally pure. For these films, a significant increase in the crystallite size and crystalline quality of these samples was observed, due to the increase of the temperature used in the microwave-assisted heat treatment. In addition, structural deformations were observed in both tetrahedral $[ZnO_4]$ and $[GeO_4]$ clusters. These structural modifications provoke a new electronic configuration that is responsible for promoting an increase in intensity, as well as, a shift of the PL emission bands in the visible range (i.e., red-shift). **CONCLUSIONS:** The quality crystalline of these films is related to the improvements made in their manufacturing process, providing new materials with completely new properties. Therefore, the structural defects that distort the clusters lead to a process of breaking symmetry of the system that controls its properties, that is, generating new intermediate levels that in turn favor the PL emission process.

KEYWORDS: Optical properties. Nanoparticles. Zinc germanate. Films.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem as agências de fomentos: CNPq, CAPES e Fundação Araucária pelo apoio a pesquisa. Ao CNPq pela concessão da bolsa dos estudantes em auxílio a realização da pesquisa. À UTFPR, USP e UFSCar pela infraestrutura de pesquisa.

REFERÊNCIAS

YUVARAJ, S.; SELVAN, R. K.; LEE, Y.S. An overview of AB_2O_4 - and A_2BO_4 -structured negative electrodes for advanced Li-ion batteries. **Rsc Adv.**, [s.l.], v. 6, n. 26, p.21448-21474, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC).

<http://dx.doi.org/10.1039/c5ra23503k>.

COMIN, Alberto; MANNA, Liberato. New materials for tunable plasmonic colloidal nanocrystals. **Chem. Soc. Rev.**, [s.l.], v. 43, n. 11, p.3957-3975, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c3cs60265f>.

LIU, Qi et al. Zn₂GeO₄ crystal splitting toward sheaf-like, hyperbranched nanostructures and photocatalytic reduction of CO₂ into CH₄ under visible light after nitridation. **J. Mater. Chem.**, [s.l.], v. 22, n. 5, p.2033-2038, 2012. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c1jm14122h>.

KRIPAL, Ram et al. Photoluminescence and photoconductivity of ZnS: Mn²⁺ nanoparticles synthesized via co-precipitation method. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, [s.l.], v. 76, n. 5, p.523-530, set. 2010. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2010.04.018>.

LALITHA, S. Characterization of CdTe thin film—dependence of structural and optical properties on temperature and thickness. **Solar Energy Materials And Solar Cells**, [s.l.], v. 82, n. 1-2, p.187-199, 1 maio 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.solmat.2004.01.017>.

KRÖGER, F.a.; VINK, H.j.. Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. **Solid State Physics**, [s.l.], p.307-435, 1956. Elsevier. [http://dx.doi.org/10.1016/s0081-1947\(08\)60135-6](http://dx.doi.org/10.1016/s0081-1947(08)60135-6).

LAPORTA, F. A. et al. Zinc blende versus wurtzite ZnS nanoparticles: control of the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. **Phys. Chem. Chem. Phys.**, [s.l.], v. 16, n. 37, p.20127-20137, 2014. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp02611j>.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

SUZUKI, V. Y. et al. Tratamento térmico assistido a micro-ondas de filmes de Zn_2GeO_4 . In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Victor Yuudi Suzuki

Av. Rio de Janeiro, 1555, Centro, Londrina, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-NãoComercial 4.0 Internacional.

