

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
CENTRO DE CIÊNCIAS

THAÍS JORDANA VIANA DA SILVA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZnO

FORTALEZA
2011

THAÍS JORDANA VIANA DA SILVA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZnO

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará, como requisito para a obtenção do grau de Bacharel em Física.

Orientador Prof. Dr. Marcos Antonio Araújo Silva

FORTALEZA
2011

THAÍS JORDANA VIANA DA SILVA

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES FINOS DE ZnO

Esta monografia foi julgada para a obtenção do grau de Bacharel em Física, e aprovada em sua forma final pela Coordenação do Curso de Graduação em Física da Universidade Federal do Ceará.

Aprovada em ___/___/_____.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Marcos Antonio Araujo Silva (Orientador)
Universidade Federal do Ceará

Ms. Ari Clesius Alves de Lima
Universidade Federal do Ceará

Prof. Dr. João Hermínio da Silva
Universidade Federal do Ceará – Campus Cariri

Para Áurea, Vanessa e Fagundyz.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador, Professor Dr. Marcos Antonio Araújo Silva, cuja paciência, sabedoria e dedicação foram essenciais para a realização desse trabalho tão importante em minha vida acadêmica.

A minha mãe, Dr^a Áurea Maria Viana da Silva que é a razão da minha felicidade e do meu sucesso.

Ao Professor Dr. Nildo Loiola Dias, por não me deixar desistir.

Ao Professor Igor de Brito pela atenção e grande ajuda na produção desse trabalho.

Aos monitores/amigos (George Ronan, Igor Alencar, Lucas Machado, Jorge Roberto, Everton, Adriano Leal, Pedro Pereira, Wellington Neves, Thiago Moura e Felipe Câmara) do Departamento de Física da Universidade Federal do Ceará que fizeram da minha passagem pela faculdade uma época muito feliz.

Ao técnico Édipo, do Laboratório de Raios-X, por estar sempre disposto a fazer as análises de Raios-X das minhas amostras.

À doutoranda Nádia Ferreira, do Laboratório Raman, pelas medidas feitas em microscopia Raman.

Aos Professores Doutores Ramos Gonçalves, Wandemberg Paiva e Renan Landim pelos ensinamentos e demonstrações de excelência profissional e cujos exemplos levarei por toda a vida.

Muito obrigada.

RESUMO

Neste trabalho obtiveram-se filmes finos de óxido de zinco usando a técnica deposição em banho químico (CBD, Chemical Bath Deposition) sobre substrato de vidro. Os reagentes básicos foram o Sulfato de Zinco e a Trietanolamina (TEA), como fonte de Zinco e agente complexante, respectivamente. O valor do pH entre 10 e 11 da solução foi controlado usando o Hidróxido de Amônia. Utilizando a difração de Raios-X e espectroscopia Raman para caracterizar os filmes e o programa X'Peria HighScore para a análise dos resultados dos raios-X. A amostra foi submetida a um tratamento térmico no ar, cujo efeito na estrutura do ZnO foi inferido no resultado da difração de raios-X, com o melhoramento da amostra.

Palavras-chave: Óxido de Zinco, Filmes Finos, CBD, TEA, Raios-X, Espectroscopia Raman.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURA 1	Tabela periódica dos elementos	12
FIGURA 2	Figura do Zinco.....	12
FIGURA 3	Figura da estrutura tipo-rosa	15
FIGURA 4	Figura do sulfato de zinco	16
FIGURA 5	Figura da estrutura do peróxido de hidrogênio	16
FIGURA 6	Radiografia de mão.....	30
FIGURA 7	Espectro eletromagnético	32
FIGURA 8	Diagrama da Lei de Bragg	33
FIGURA 9	Interface do programa X'Peria HighScore	36
FIGURA 10	Resultados da análise de Raios-X para duas amostras feitas nos dois primeiros procedimentos	37
FIGURA 11	Resultados da análise de Raios-X para a amostra feita no terceiro procedimento	38
FIGURA 12	Ampliação da figura 11	38
FIGURA 13	Imagem da amostra usando o microscópio confocal	39
FIGURA 14	Região escura 01	40
FIGURA 15	Região limite entre o escuro e o claro	40
FIGURA 16	Região clara.....	41
FIGURA 17	Região escura 02	41
FIGURA 18	Resultados da análise de Raios-X para a amostra feita no terceiro procedimento após o tratamento térmico	42
FIGURA 19	Ampliação da figura 18	42
FIGURA 20	Gráfico do ZnO feito no ORIGIN	43
FOTOGRAFIA 1	Solução sendo aquecida e agitada no segundo procedimento	25
FOTOGRAFIA 2	Solução efervescendo no segundo procedimento vista lateral	26
FOTOGRAFIA 3	Solução efervescendo no segundo procedimento vista superior	26
FOTOGRAFIA 4	Solução sendo aquecida e agitada no terceiro procedimento	28

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Relação entre ZnO e EDA	14
TABELA 2	Relação tempo/temperatura da solução no procedimento 1	24
TABELA 3	Relação tempo/temperatura da solução no procedimento 2	25
TABELA 4	Relação tempo/temperatura da solução no procedimento 3	28
TABELA 5	Relação entre método de difração e comprimento de onda	32

SUMÁRIO

1	Introdução	10
1.1	ZnO e outros compostos	12
1.2	Filmes Finos	17
2	Métodos Experimentais	20
2.1	CBD	21
2.1.1	Processo de fabricação de filmes finos	22
2.2	Métodos para análise de dados	30
2.2.1	Raios-X	30
2.2.2	Espectroscopia Raman	34
2.2.3	X'Peria HighScore	36
3	Resultados e discussões	37
4	Conclusões	45
	Referências	46

1 Introdução

Neste trabalho, objetiva-se produzir filmes finos de óxido de zinco e analisar sua estrutura usando as técnicas de difração de raios-X e espectroscopia Raman. O óxido de zinco foi o composto escolhido por ter variadas aplicações como, por exemplo, em células solares, em restaurações dentárias (juntamente com o Eugenol, que é um forte anti-séptico). Também é usado em dispositivos emissores de luz verde ou branca, usado em transistores de filmes finos transparentes e também tem aplicações em spintrônica e espaciais (ÖZGÜR, 2005).

Introduzir-se-á este trabalho com uma explicação, sobre o composto a ser obtido em filme fino e sobre o próprio filme fino. Os filmes finos podem ser encontrados, por exemplo, em células solares, em processos de galvanização e “em revestimentos de memória de computadores (LIEC, 2011)”.

Também na introdução, fala-se sobre o processo de tratamento térmico para o melhoramento de amostras. Serão elucidados alguns dados sobre os elementos químicos utilizados na elaboração dos filmes finos.

No segundo capítulo, tem-se a descrição dos métodos experimentais utilizados para obter e analisar os filmes finos de ZnO. Começa-se com o processo de deposição de banho químico, CBD – Chemical Bath Deposition, no qual os filmes serão formados. Esse método será usado para a produção de filmes finos por causa da sua boa relação custo-benefício, já que é um método barato e de fácil implementação.

Em seguida, tem-se a descrição detalhada de todo o processo de fabricação dos filmes finos em CBD. Fala-se, ainda, dos métodos utilizados para a análise das amostras (os Raios-X, a espectroscopia Raman e o programa X'Peria HighScore), com uma breve descrição de como funcionam.

Os Raios-X foram usados porque essa radiação é capaz de difratar no filme policristalino para descrever sua composição. Os Raios-X são formados quando uma partícula com alta energia é desacelerada rapidamente. Para esse trabalho, utiliza-se a geração de Raios-X a partir de um tubo catódico. O método de difração utilizado será o de rotação do cristal (com comprimento de onda do feixe de radiação fixo e o ângulo de incidência desse feixe, variável.)

Para poder analisar os resultados obtidos com os Raios-X, é utilizado o programa de computador X'Peria HighScore, que fornece informações acerca dos picos de difração da amostra.

A espectroscopia Raman também foi usada, já que é um método de análise que fornece mais detalhes que o método dos Raios-X. Essa técnica é altamente utilizada academicamente e na indústria, fornecendo dados estruturais acerca de amostras que se queira analisar. É baseada na incidência de um LASER na amostra e no espalhamento inelástico que essa amostra produz.

No terceiro capítulo, os resultados obtidos são analisados e discutidos. O efeito de tratamento térmico em ar na amostra é evidenciado.

Por fim, tem-se o quarto capítulo com as conclusões obtidas.

1.1 ZnO e outros compostos

Alguns elementos e compostos químicos a serem usados nesse trabalho terão, nessa introdução, uma breve explanação sobre seu uso e suas propriedades. Começa-se mostrando esses elementos na tabela periódica, Figura 1:

Figura 1 - Tabela periódica dos elementos. [SEMPRETOPS, 2011]

ZINCO

É um metal de número atômico 30, com massa molar igual a 65,38 g/mol. É duro e brilhante, conforme visto na Figura 2. Está presente no papel, na porcelana branca, em ligas metálicas, em suplementos alimentares, em xampus anti-caspa, em protetores solares, galvanização (para proteger o material), tintas, entre outros.



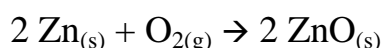
Figura 2 – Zinco metálico. [WIKIMEDIA, 2011]

ÓXIDO DE ZINCO

O Óxido de Zinco é um composto inorgânico de massa molar igual a 81,40g/mol. É um sólido cristalino de cor branca, sem odor, não inflamável.

É um semicondutor que absorve dióxido de carbono do ar, é insolúvel em água e em álcool e solúvel em ácidos diluídos (BBQUIMICA, 2011).

É formado a partir da reação química:



Esse semicondutor tem entre suas propriedades um largo bandgap (igual a aproximadamente 3,3 eV, em temperatura ambiente):

Estruturalmente, o óxido de zinco pode ser hexagonal ou cúbico. Na fase termicamente estável, ele é hexagonal (ÖZGÜR, 2005).

Num trabalho completo sobre Óxido de Zinco, Özgür, Ü, *et al.*, 2005, mostra que, “juntamente com GaN (Nitreto de Gálio), o Óxido de Zinco é usado em dispositivos emissores de luz verde ou branca. O ZnO é usado em aplicações espaciais por causa da sua grande resistividade à radiação de alta energia. Também é usado para fazer transistores de filmes finos transparentes e em aplicações em spintrônica. Possui um bandgap de 3,3eV a uma temperatura de 300K. As vantagens do largo bandgap incluem altas tensões capacidade de suportar grandes campos elétricos, menor geração de ruídos e alta temperatura e alta potencia de operação.”

É um composto encontrado em cosméticos e em produtos farmacêuticos. É um importante componente na fabricação de pneus (ZINK OXID, 2011). Na fabricação de cimento, o ZnO aumenta a resistividade d’água e prolonga o tempo de processamento (ÖZGÜR, 2005). Diodos luminosos, componentes optoeletrônicos e alguns sensores também possuem Óxido de Zinco (ZINK OXID, 2011).

Expostos na tabela 1, estão alguns resultados típicos de deposição para ZnO, em lâminas de vidro, utilizando etilenodiamina e com pH entre 9 e 12. Esses resultados foram obtidos por SAEED *et al.*, 1995.

Tabela 1 – Concentração de Zn e etilenodiamina e suas relações com o pH da solução. [SAEED, 1995].

Razão $\frac{[Zn]}{[en]}$	pH inicial	pH final	Qualidade do filme
1:2	9	9	Sem deposição
1:2	9,1	9,5	Sem deposição
1:2	9	10	Desigual e não uniforme com morfologia pobre
1:2	9	10,5	Desigual e não uniforme
1:2	9,1	11	Bom filme
1:2	8,5	11,5	Desigual e não uniforme
1:2	8,5	11,8	Desigual e não uniforme
1:2,25	9,5	9,5	Sem deposição
1:2,25	9,4	10	Sem deposição
1:2,25	9,4	10,5	Uniforme, aderente e especular
1:2,25	9,5	11	Crescimento não uniforme
1:2,25	9,5	12	Bons filmes com morfologia pobre

Observação: [en] é a concentração de etilenodiamina. As concentrações são [Zn] = 0,0188 mol cm⁻³, [en]= 0,0368 ou 0,0413 mol cm⁻³, com um tempo de deposição de 1 hora com temperatura igual a 50°C.

Desta tabela, concluímos que quando o pH final é menor que 10, não há deposição de filme.

Estrutura tipo rosa:

Filmes de ZnO podem ser formados em conjunto com diferentes compostos. Em um exemplo especial, tem-se o caso em que foi usado EDTA.

* EDTA ou ácido etilenodiamino tetra-acético (C₁₀H₁₆N₂O₈) é um composto orgânico com massa molar igual a 292,2 g/mol. Entre seus vários usos, está presente em anticoagulantes (GOLDANALISA, 2006).

Nanoestruturas de ZnO com EDTA – 2Na.2H₂O, em solução preparada a baixa temperatura, formam uma belíssima estrutura tipo-rosa, como pode ser visto pela imagem abaixo, retirada do artigo de Zhen Li et al., 2010, que foi crescida num substrato de silício.

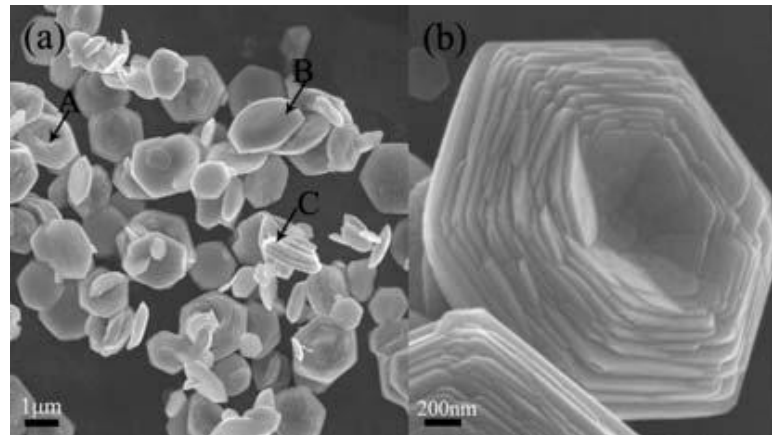


Figura 3 – micrografia da estrutura do tipo rosa (Zhen Li, 2010).

A morfologia das nanoestruturas de ZnO foram encontradas mudando de nanofios para arquiteturas do tipo rosa e do tipo torre com incremento da média molar de EDTA-2Na; Zn^{2+} (ZHEN LI, 2010).

TEA

É a abreviação de Trietanolamina, um composto orgânico de massa molar igual a 149,188 g/mol e com forma molecular $C_6H_{15}NO_3$.

De acordo com Batistuzzo (2006), é resultado de dietanolamina com o óxido de eteno e pode apresentar-se no estado sólido, depende da natureza e do grau de pureza.

É um líquido que pode ir do incolor ao amarelado, é solúvel em água, viscoso, combustível (FMAIA, 2011) e volátil. Possui reação exotérmica com ácidos, anidridos, oxidantes (FMAIA, 2011).

Tem um fraco odor de amônia (QUIMESP,2011) é usado em detergentes, lubrificantes sintéticos (BATISTUZZO, 2006), defensivo agrícola (QUIMESP,2011), entre outros.

SULFATO DE ZINCO: ZnSO₄



FIGURA 4 – *Sulfato de Zinco*. [WIKIMEDIA, 2011]

Este composto inorgânico também é chamado também de vitríolo de zinco ou sal de vitríolo. É um composto inodoro e incolor quando cristal e com coloração branca quando pó ou granulado (HBCI, 2011). É solúvel em água, por isso o usaremos nesse trabalho para obtermos o filme de óxido de zinco.

O sulfato de zinco tem massa molar igual a 161,47 g/mol. É insolúvel em álcool e tem gosto adstringente (HBCI, 2010). Não é combustível (CAMEO, 2011).

PERÓXIDO DE HIDROGÊNIO



FIGURA 5 – *Estrutura do peróxido de oxigênio*.

É um líquido bastante oxidante. Possui massa molar de 34 g/mol. É um composto exotérmico, conforme foi observado neste trabalho (quando o H₂O₂ era adicionado à solução, a mesma efervescia.).

Pode ser encontrado, em várias concentrações, em clareadores de cabelo e solventes.

1.2 Filmes finos

Um filme fino é uma camada de material proveniente da reação química de vários compostos obtido através da técnica do CBD, entre outras.

Folhas de ouro são exemplos de utilização comum de filmes finos. Esse método já era usado por egípcios para a proteção contra a corrosão (LIEC, 2011). Os filmes finos também podem ser vistos em processos de galvanização, revestimentos em memória de computadores (por causa das cerâmicas ferroelétricas e da alta constante dielétrica – são menores e tem mais capacidade de armazenamento) (LIEC, 2011) e em células solares.

Os filmes finos podem ser condutores, semicondutores ou isolantes, normalmente crescidos termicamente ou depositados a partir da fase vapor (TATSCH, 2011). Essa camada de filme deve ter menos que dez micrometros (DOS SANTOS, 2002).

Forças de atração eletrostáticas são as responsáveis pela fixação dos átomos na superfície do substrato (TATSCH, 2011).

Em relação à aderência do filme no substrato, sabe-se que certa rugosidade pode aumentar a aderência, mas se a rugosidade for excessiva, pode prejudicar a adesão (TATSCH, 2011).

Para verificar a aderência do filme, pode ser feito o seguinte teste: Coloca-se uma fita adesiva sobre a superfície do substrato e remove-a. Se ao remover a fita o filme permanecer no substrato, há boa aderência (TATSCH, 2011). Porém, isso só é válido se o filme a ser formado tiver alguma coloração como no caso dos filmes de CdS (Sulfato de Cádmio) que ficam amarelados. No caso dos filmes produzidos para este trabalho, que serão de Óxido de Zinco (que são incolores), esse teste não é satisfatório.

Para se fazer filmes finos, há métodos químicos e físicos que são exibidos no fluxograma abaixo:



O método utilizado neste trabalho é o de decomposição de organometálicos.

Deposição de filmes finos

Separando em dois grupos fundamentais, temos (TATSCH, 2011):

- 1) Crescimento do filme pela reação da superfície do substrato com as substâncias presentes para crescer o filme;
- 2) Crescimento do filme sem a reação com o substrato.

Substrato

Pode ser inorgânico (por exemplo: de vidro) ou orgânico (por exemplo: de vidro revestido de carbono). Dependendo das propriedades do substrato, pode haver influência no resultado final do filme fino produzido. De acordo com Šimurda *et al.*, 2006, “o substrato de vidro revestido de carbono resultou em filmes pouco aderentes ao substrato”.

Para esse trabalho, foi usado o substrato de vidro, em um tamanho de, aproximadamente, 1,5 cm por 1,5 cm.

▪ TRATAMENTO TÉRMICO

Depois que a amostra passa pelo processo de banho químico e seus grãos não ficam com um tamanho adequado, faz-se um tratamento térmico, para que a mesma tenha um melhoramento em seu cristal, eliminando alguns defeitos e, até mesmo, alterando algumas de suas propriedades.

Esse tratamento é feito em um forno com elevadas temperaturas – entre, aproximadamente, 400°C e 600°C – e é uma técnica que combina aquecimento e resfriamento.

O resfriamento pode ser feito no próprio forno, ao ar livre ou em meios líquidos (esses dois últimos são considerados métodos de resfriamento menos brandos por causa da grande agitação das partículas).

Para esse trabalho, o resfriamento foi feito no próprio forno.

2 Métodos Experimentais

Neste capítulo, tem-se a descrição do procedimento de fabricação de filmes finos feitos pela técnica do CBD – Chemical Bath Deposition (deposição em banho químico) e dos métodos utilizados para a análise dos próprios filmes (Raios-X, espectroscopia Raman confocal e a utilização do Software X'Peria HighScore).

Inicia-se com uma explanação sobre o que é o CBD e de como ele será usado para a fabricação dos filmes finos desejados. Segue-se com o detalhamento do processo de fabricação de filmes finos, feitos com a técnica de deposição em banho químico.

Posteriormente, tem-se a descrição dos outros métodos que serão usados para analisar o filme produzido. São eles: Raios-X – que tem sua análise observada no Software X'Peria HighScore (onde é possível verificar os picos formados nos filmes finos) – e a espectroscopia Raman confocal (que traz uma análise mais detalhada sobre o filme).

2.1 CBD

Chemical Bath Deposition, deposição em banho químico, ou simplesmente CBD, é um método barato e fácil para se fazer filmes finos. Auto-descritivo, CBD consiste numa deposição a partir de um banho químico de uma solução já conhecida. Em um béquer, colocam-se os reagentes que serão utilizados para fabricar o filme fino juntamente com uma solução aquosa, por exemplo, água deionizada. Utilizando o método, por exemplo, da gravitação, produz-se o filme após aquecimento ou aquecimento sob agitação da solução.

Para que o filme cresça, vários aspectos são de grande importância, como, por exemplo, a própria constituição da solução e sua temperatura (BUNKER, 2010).

Em um trabalho de Bruce A. Bunker e Jason B. Baxter (2010), tem-se um aperfeiçoamento dentro da técnica do CBD, onde é possível ter um maior grau de precisão.

“O CBD começa com uma solução aquosa com precursores químicos contidos nos componentes dos quais o filme desejado será formado. Por causa das espécies precursoras químicas tenderem a ser muito diluídas dentro da solução, identificá-las e isolá-las para monitorar suas atividades durante o processo de deposição tem sido um grande desafio. XANES (X-Ray Absorption Near-Edge Structure) provou ser a janela ideal dentro do processo CBD, já que dá uma maior sensibilidade na medição de espécies muito diluídas. Uma vantagem particular do XANES a boa resolução temporal com a qual se pode ver a reação durante o experimento. Em cada minuto, pode-se pegar um novo conjunto de dados e observar a cinética da reação. Você pode ver o que está acontecendo enquanto o filme está crescendo. Isso dá muita informação sobre o processo.”

2.1.1 Processo de fabricação de filmes finos

Não foi usado diretamente o ZnO porque ele é pouco solúvel em água e é sólido, logo ficariam granulados no filme.

A fonte de zinco utilizada é o ZnSO₄ (sulfato de zinco).

O uso do peróxido de oxigênio é essencial para que se obtenha um filme de ZnO policristalino, já que a ausência de H₂O₂ faz com que se cresçam filmes amorfos (não cristalinos) (KALLAF, 2009).

O agente complexante utilizado foi o TEA (trietanolamina). Ele serve para aderir, no nosso caso, o zinco ao substrato (placa de vidro).

O hidróxido, que neste trabalho será usado o hidróxido de amônio, NH₄OH, tem como principal função manter o pH da solução constante.

Todos os utensílios utilizados foram lavados com água destilada e depois com água deionizada e secados em temperatura ambiente.

O manuseio dos compostos químicos foi feito com luvas, máscara e avental de manga longa, obedecendo assim às normas de segurança.

Lembrando que:

Massa molar: é a massa em um mol. É numericamente igual à massa atômica.

Molaridade: quantidade de soluto, em mol, dividido pela solução, em litros.

Primeiro procedimento:

Em uma solução aquosa de 100 mL, foram dissolvidos:

0,40g ZnSO₄ (sulfato de zinco, cuja molaridade é de 0,014M e a massa molar é 287,56g);

Duas gotas* de TEA (trietanolamina: N(CH₂CH₂OH)₃, cuja massa molar é de 149,13g);

*foram utilizados 0,463mL de TEA porque inicialmente queríamos comparar com a molaridade utilizada para o EDTA que é de $0,9 \cdot 10^{-4}M$.

Utilizando uma molaridade de $0,9 \cdot 10^{-4}M$:

$$M = \frac{m_s}{mm \cdot V}$$

onde M é a molaridade, m_s é a massa do soluto, mm é a massa molar e V é o volume.

$$M = \frac{m_s}{mm \cdot V} \rightarrow 0,9 \cdot 10^{-4} = \frac{m}{149,13 \cdot 0,1}$$

$$m = 0,0013g$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow 1,124 = \frac{0,0013}{V} \therefore V = 0,0012 \text{ mL}$$

Esse volume foi arbitrariamente considerado o equivalente a duas gotas do viscoso TEA.

30 mL de H_2O_2 (cuja massa molar é de 34g/mol);

8,9mL de NH_4OH (que é hidróxido de amônio cuja massa molar é de 35,05g).

O H_2O_2 a ser usado inicialmente era a 34%, mas como H_2O_2 reage com a luz o que faz com que sua concentração diminua, a concentração usada é de aproximadamente 30%.

Dissolveu-se o ZnSO_4 em água deionizada e foi adicionado H_2O_2 , TEA e NH_4OH . Essa solução foi colocada em um balão volumétrico. Para completar os 100 mL, adicionou-se água deionizada.

A solução ficou efervescente a partir do momento em que foi adicionado o peróxido de hidrogênio, mesmo em temperatura ambiente (que era de aproximadamente 26°C).

A solução tinha pH = 10.

Lâminas de vidro, lavadas em água destilada e, depois, em água deionizada, foram colocadas aos pares dentro de um béquer, que já continha a solução, e esse béquer foi colocado sob o forno para agitação. O agitador utilizado foi lavado com ácido sulfúrico.

Ao ser colocado para aquecer, a solução demorou 24 minutos para alcançar 80°C, com uma temperatura ambiente de aproximadamente 27°C e a temperatura inicial da solução de 29,5°C.

A evolução da temperatura da solução pode ser acompanhada pela tabela abaixo:

Tabela 2 – relação entre horário e temperatura

Hora	Temperatura da solução
12h02min	29,5°C
12h07min	37°C
12h12min	53°C
12h14min	72°C
12h19min	75°C
12h23min	77°C
12h26min	80°C

Foram obtidos dois filmes e levados para análise em raios-X.

Segundo procedimento:

Em uma solução aquosa de 100 mL, foram dissolvidos:

0,40g ZnSO₄ – sulfato de zinco

Quatro* gotas de TEA – trietanolamina: N(CH₂CH₂OH)₃

* Foram usadas quatro gotas de TEA porque queríamos produzir e analisar um segundo filme com o dobro de TEA utilizado anteriormente.

34 mL de H₂O₂

8,9mL de NH₄OH

O H₂O₂ a ser usado inicialmente era a 34%, mas como H₂O₂ reage com a luz o que faz com que sua concentração diminua, a concentração usada é de aproximadamente 30%.

Dissolveu-se o ZnSO₄ em água deionizada e foi adicionado H₂O₂, TEA e NH₄OH. Essa solução foi colocada em um balão volumétrico. Para completar os 100 mL, adicionou-se água deionizada.

A solução efervesceu pouco a partir do momento em que foi adicionado o peróxido de hidrogênio, mesmo em temperatura ambiente (que era de aproximadamente 26°C).

A solução tinha pH = 10. Lâminas de vidro foram colocadas aos pares dentro de um béquer, que já continha a solução preparada anteriormente, e esse béquer foi colocado sob o forno para agitação. O agitador utilizado foi lavado com água deionizada.

Ao ser colocado para aquecer, a solução demorou 14 minutos para alcançar 80°C, com a temperatura ambiente de aproximadamente 26°C e a temperatura inicial da solução de 23°C. A evolução da temperatura da solução pode ser acompanhada pela tabela abaixo:

Tabela 3 – relação entre horário e temperatura

Hora	Temperatura da solução
18h30min	23°C
18h33min	26°C
18h36min	29°C
18h39min	40°C
18h42min	57,5°C
18h44min	80°C



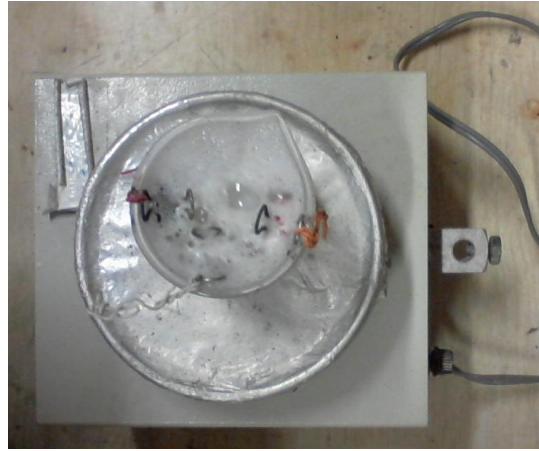
Fotografia 1

Em comparação com o primeiro experimento, em que a diferença foi o número de gotas de TEA (que dessa vez foi usado o dobro), percebe-se que a temperatura inicial da solução é menor e que possivelmente o TEA retardou a evolução da temperatura.

Porém, após atingir aproximadamente 57°C, a solução efervesceu muito e chegou a transbordar. A temperatura do forno foi abaixada em de 8 para 6 números (a temperatura do forno vai de 1 a 10) e a efervescência diminuiu. Em pouco menos que dois minutos após o início da efervescência, a temperatura da solução chegou a 80°C.



Fotografias 2 e 3 da solução quando ela começou a efervescer mais que o habitual.



Foram obtidos seis filmes dos quais apenas dois foram levados para análise por difração de Raios-X.

Terceiro processo:

Em uma solução aquosa de 100 mL, foram dissolvidos:

0,40g ZnSO₄ – sulfato de zinco

0,463mL de TEA – trietanolamina: N(CH₂CH₂OH)₃

Utilizando uma molaridade entre 0,03M e 0,04M:

$$M = \frac{m_s}{mm \cdot V}$$

onde M é a molaridade, m_s é a massa do soluto, mm é a massa molar e V é o volume.

$$M = \frac{m_s}{mm \cdot V} \rightarrow 0,035 = \frac{m}{149,13 \cdot 0,1}$$

$$m = 0,521g$$

$$d = \frac{m}{V} \rightarrow 1,124 = \frac{0,521}{V} \therefore V = 0,463 \text{ mL}$$

30 mL de H₂O₂

8,9mL de NH₄OH

O H₂O₂ a ser usado inicialmente era a 34%, mas como H₂O₂ reage com a luz o que faz com que sua concentração diminua, a concentração usada é de aproximadamente 28%, já que o recipiente onde o peróxido de hidrogênio estava armazenado não estava em condições perfeitas de armazenamento.

Dissolveu-se o ZnSO₄ em água deionizada e foi adicionado H₂O₂, TEA e NH₄OH. Essa solução foi colocada em um balão volumétrico. Para completar os 100 mL, adicionou-se água deionizada.

A solução tinha pH = 9,5.

A solução quase não efervesceu depois que foi adicionado o peróxido de hidrogênio, mesmo em temperatura ambiente (que era de aproximadamente 26°C).

Lâminas de vidro foram colocadas dentro do béquer, sendo que um par de lâminas foi colocado no mesmo prendedor, de acordo com a fotografia abaixo, e uma lâmina foi colocada sozinha no prendedor; outras três lâminas foram colocadas soltas dentro do béquer.

Nesse béquer já continha a solução preparada anteriormente e esse mesmo béquer foi colocado no forno para agitação. O agitador utilizado foi lavado com água deionizada.



Fotografia 4

Ao ser colocado para aquecer, a solução demorou 16 minutos para alcançar 80°C, com a temperatura ambiente de aproximadamente 26°C e a temperatura inicial da solução de 26,5°C. A evolução da temperatura da solução pode ser acompanhada pela tabela abaixo:

Tabela 4 – Relação entre horário e temperatura

Hora	Temperatura da solução
18h16min	26,5°C
18h19min	28,5°C
18h22min	32°C
18h25min	39,5°C
18h27min	43°C
18h29min	50°C
18h30min	59°C
18h32min	80°C

Em comparação com o segundo experimento, em que foram utilizadas apenas algumas gotas de TEA, dessa vez utilizamos 0,463mL de Trietanolamina, uma quantidade muito superior a utilizada anteriormente. Ao chegar a aproximadamente 50°C, a solução efervesceu muito. A efervescência não diminuiu imediatamente após o desligamento do forno, o que fez com que um pouco de solução chegasse a transbordar. Nos dois minutos seguintes ao início da súbita efervescência, a temperatura da solução passou de aproximadamente 60°C para 80°C.

Foram obtidos seis filmes dos quais dois (um que estava sozinho no prendedor e um que estava solto no béquer) foram levados para análise em raios-X.

Observações adicionais:

- Todas as lâminas utilizadas nos três processos de fabricação de filmes finos deste trabalho (exceto as que foram livremente colocadas dentro do béquer) foram postas verticalmente na solução com a ajuda de “pregadores artesanais”. Esses pregadores são feitos de metal e, na parte superior de cada um deles, há a presença de tinta preta ou vermelha para coloração dos mesmos. A composição desse material pode influenciar de alguma forma os resultados obtidos. Porém, acredita-se que sua influência seja pequena o suficiente para não interferir de modo significativo no resultado final dos experimentos.
- Nos três experimentos, o forno usado para aquecer e agitar a solução é um equipamento AGITADOR-AQUECEDOR Mod.258 da fabricante FANEM®.

2.2 – Métodos para análise de dados

Nesse trabalho, foram utilizados três métodos para a análise de dados: difração de raios-X, espectroscopia Raman e o programa de computador X'Peria HighScore. Esses métodos serão descritos em seguida.

2.2.1 Raios-X

Sua descoberta data do final de 1895, quando o físico alemão Wilhelm Rontgen, que após vários estudos sobre tubos de raios catódicos, pediu para que sua esposa posasse sua mão por alguns minutos sobre um papel que estava em cima de um desses tubos (CSIC, 2011). Ele, então, percebeu o desenho da mão de sua esposa nesse papel (que continha platinocianeto de bário). A descoberta dos raios-X deu a Wilhelm Rontgen o primeiro Prêmio Nobel de Física da história da premiação (BUELGA, 2011). Abaixo, pode-se ver a radiografia da mão da esposa de Wilhelm Rontgen:



Figura 6 – Primeira radiografia feita: nela, vê-se a mão da esposa de Rontgen. [WIKIMEDIA, 2011]

“A receptividade (dos raios-x) foi tão grande que foram instalados, por exemplo, equipamentos de Raios-X em sapatarias para que os clientes pudessem examinar os seus pés dentro dos sapatos (DISCOVERY, 2011)”.

Os Raios-X são formados quando uma partícula com alta energia é rapidamente desacelerada.

Formas de se produzir Raios-X:

- 1) Em um tubo catódico, onde os elétrons de alta energia colidem com um alvo metálico;
- 2) Em aceleradores Sicroton, onde os elétrons são acelerados a grandes velocidades, por campos magnéticos, e, ao serem desacelerados, produzem Raios-X em vários comprimentos de onda (BLEICHER, 2000).

Por possuírem muita energia (a energia é inversamente proporcional ao comprimento de onda), os Raios-X passam através de alguns corpos. Os Raios-X têm energia máxima igual à energia dos elétrons incidente (DOS SANTOS, 2002).

Raios-X são amplamente utilizados na medicina (na produção de radiografias) e em consultórios odontológicos, porém seu uso pode ser observado, também, para a segurança de locais com grande circulação de pessoas (por exemplo: em aeroportos e em bancos), em indústrias (para verificar a integridade de grandes materiais) e em estudos de cristalografia com a difração dos Raios-X.

Propriedades dos raios-X:

- Interferência
- Reflexão
- Difração
- Refração
- Polarização
- Dualidade onda-partícula

Ou seja, as mesmas propriedades de qualquer outra onda eletromagnética, como a luz, já que essas ondas somente diferem em seu comprimento de onda (ou energia).

A importância dos Raios-X para a análise desse trabalho é para a caracterização do filme obtido. Com os Raios-X incidentes no filme, é possível obter informações a respeito do filme (ou seja, sobre sua composição).

Pela figura a seguir, percebe-se que a diferença entre raios-X e luz visível ou micro-ondas está no comprimento de onda (ou energia) de cada um.

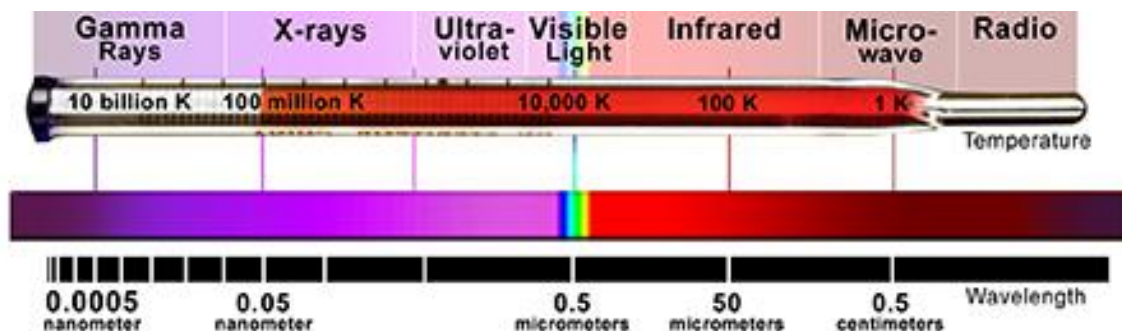


Figura 7 – Espectro eletromagnético. [CHANDRA, 2010]

Difração de raios-X

A difração de Raios-X é feita quando se quer caracterizar um material, visualizando sua estrutura interna. A difração ocorre quando uma onda interage com um objeto cuja dimensão é da ordem do seu comprimento de onda (ESCANHOELA, 2008).

Foi o professor alemão Laue quem iniciou os estudos de difração de Raios-X por cristais. De acordo com Kittel, 2006, “o estudo da física do estado sólido começou pra valer com a descoberta da difração de raios-X por cristais”.

Na tabela abaixo estão três dos mais utilizados métodos de difração de Raios-X. Eles estão expostos de acordo com seu comprimento de onda e ângulo de incidência:

TABELA 5 – Relação entre o método de difração e seu comprimento de onda e ângulo de incidência.

Método	λ	θ
Laue	Variável	Fixo
Rotação do cristal	Fixo	Variável
Pó	Fixo	Variável

Para observar o efeito da difração matematicamente, utiliza-se a Lei de Bragg. Quando a lei de Bragg não é satisfeita, as ondas estão fora de fase (IF/UFRGS, 2011).

*Lei de Bragg: é com ela que calculamos o ângulo incidente desde que conheçamos o comprimento de onda e o espaçamento dentre os planos. Para d (espaço entre planos difratados), θ (ângulo incidente), n (um número inteiro) e λ (comprimento de onda do feixe incidente, no nosso caso, dos Raios-X), tem-se, matematicamente:

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

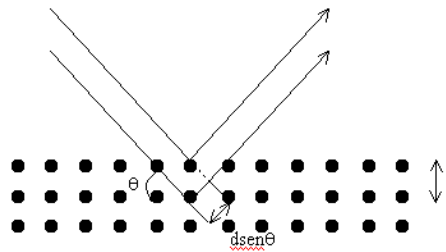


Figura 8 – Diagrama geométrico da Lei de Bragg.

A Cristalografia de Raios-X é a difração de Raios-X para materiais não amorfos, como os cristais – que são arranjos atômicos cuja estrutura se repete numa forma periódica tridimensional (BLEICHER, 2000).

É difratando os Raios-X que o difratômetro irá revelar a estrutura do material que está em análise.

Difratometro: é o aparelho usado na difração dos Raios-X (com comprimento de onda conhecido).

Para esse trabalho, utilizamos um difratômetro de Raios-X da marca Panalytical, modelo Xpert Pro MPD, operação: 40kV x 40mA, com tubo de Cobre. Esse difratômetro tem comprimento de onda 1,78896 Å. Velocidade de varredura: 0,000001° à 1,27°/s, velocidade de posicionamento: 12°/s e raio difratométrico: 240mm.

Para fazer a medida, a amostra é girada num ângulo θ , enquanto o detector é girado num ângulo de 2θ . “Quando a condição de Bragg é satisfeita, tem-se um pico no sinal do detector: cada pico corresponde à difração por um plano cristalino” (UFV, 2011).

2.2.2 Espectroscopia Raman

Descoberta experimentalmente pelo físico indiano Chandrasekhar Raman, a espectroscopia Raman é usada tanto acadêmica quanto industrialmente: ela pode ser vista na análise de fármacos, de objetos de arte e de gemas, em nanotecnologia, entre outros.

“Um espectro Raman é obtido incidindo a luz monocromática de um LASER numa amostra: a luz espalhada é dispersa por uma rede de difração no espectrômetro e suas componentes são recolhidas em um detector que converte a intensidade da luz em sinais elétricos” (GUEDES, 2011).

A luz espalhada pode ser com o mesmo comprimento de onda – espalhamento elástico – ou com comprimento de onda diferente – espalhamento inelástico (que é o da Espectroscopia Raman)

A Espectroscopia Raman, que é baseada no efeito Raman (que é a mudança no comprimento de onda da luz quando um feixe de luz é defletido por moléculas.), “dá informações sobre as vibrações das moléculas na forma de um espectro” (RENISHAW, 2011). Ela fornece informações a respeito estrutura e da composição química da amostra.

Com a Espectroscopia Raman, pode-se verificar

- Propriedades vibracionais da amostra
- Estados eletrônicos do sistema
- Propriedades elásticas
- Propriedades de transição de fase

No espalhamento Raman de primeira ordem, ou seja, apenas um espalhamento, elástico ou inelástico, “o fóton com frequência ω_1 e momentum \vec{k}_1 excita um elétron de banda de valência para a banda de condução, criando um par elétron-buraco. O elétron excitado é espalhado emitindo ou absorvendo fônons e então o elétron relaxa para a banda de valência e o par elétron-buraco recombina-se e um fóton é criado ou emitido.” (PASCHOAL, 2011)

Existem várias técnicas de espectroscopia Raman. Dentre elas, citam-se:

- A Espectroscopia de Ressonância Raman Ultravioleta: “Usado na análise molecular de sistemas biológicos complexos” (ANDOR, 2011);
- O efeito Raman Ressonante – que “é observado quando se utiliza uma linha laser que coincida com uma banda de absorção intensa da espécie de interesse (de FARIA, 2011)”.

Sabendo-se que polarizabilidade é uma medida de distorção da nuvem eletrônica quando há efeito de um campo elétrico externo, para haver efeito Raman, a polarizabilidade α deve variar:

$$\vec{p} = \alpha \cdot \vec{E}_{local},$$

onde \vec{p} é o momento de dipolo e \vec{E} é o campo elétrico: “se não gera dipolo – ou a polarizabilidade não varia –, então não absorve luz e o efeito Raman não se aplica” (GUEDES, 2011).

A espectroscopia Raman foi utilizada na análise dos filmes finos desse trabalho por causa da sua maior precisão, podendo revelar detalhes que a técnica da difração de Raios-X não revelaria.

Componentes importantes do Espectrômetro Raman:

- LASER (Light Amplification by Stimulated Emission Radiation) é uma radiação monocromática, com trem de ondas quase que completamente em fase, altamente colimada (ANDOR, 2011);
- Detectores: a maioria dos detectores atuais têm detectores de multicanal bidimensional CCD, porém também existem os quânticos (ANDOR, 2011).
 - CCD é um dispositivo de carga acoplada que pode ser descrito como um sensor capaz de converter luz em cargas elétricas.

2.2.3 X'Peria HighScore

X'Peria HighScore é o programa utilizado neste trabalho para a análise de dados provenientes da análise dos Raios-X (porque é o software do difratômetro de Raios-X que foi usado).

De acordo com a página da Internet do software (PANALYTICAL, 2011), “o programa é uma ferramenta completa para análise de padrões. Une identificação de fase, análise cristalográfica, montagem de perfil e cálculo de estrutura em um pacote de software sob uma interface comum.

O programa X'Peria HighScore tem uma poderosa identificação de fase: o algoritmo de pesquisa no HighScore combina picos e dados de perfil numa única busca que usualmente produz a maioria dos resultados confiáveis.”

Com a utilização deste programa, faremos a análise dos dados experimentais das medidas de Raios-X dos filmes finos produzidos. Identificaremos os picos da amostra e teremos dados sobre a sua estrutura.

Sua interface pode ser vista pela figura abaixo:

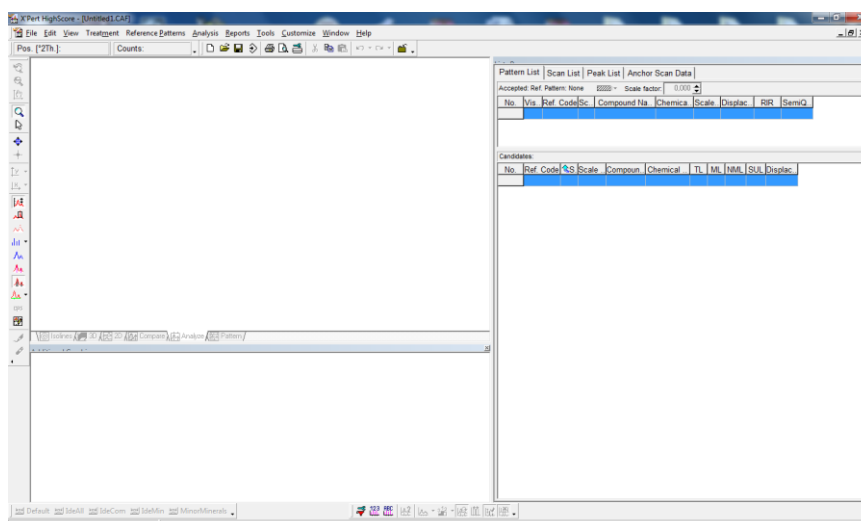


FIGURA 9 – Interface do programa X'Peria HighScore. [Philips Analytical]

3 – Resultados e discussões

Neste capítulo, serão vistos e analisados os resultados obtidos para os filmes finos através dos métodos de Raios-X (e sua leitura no Software X'Peria HighScore) e de microscopia Raman.

Para os filmes resultantes do primeiro e do segundo processos de fabricação de filmes finos:

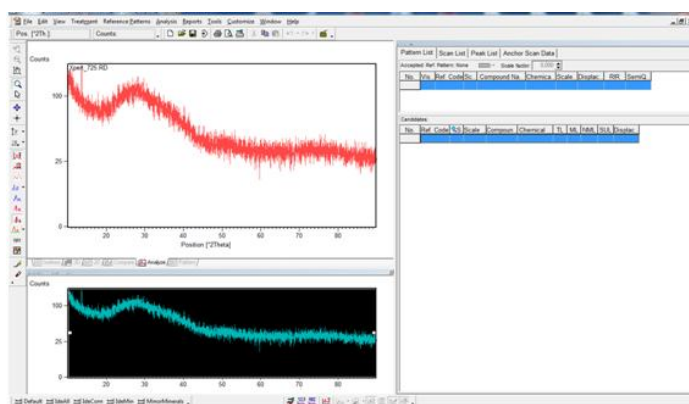


FIGURA 10 – Resultados da análise de Raios-X para duas amostras feitas nos dois primeiros procedimentos.
[Philips Analytical]

Utilizando o programa X'Peria HighScore, não foi possível detectar nenhum pico relativo ao filme preparado.

Esse que parece ser um “pico” que aparece no início do gráfico deve-se ao substrato de vidro utilizado para suportar os filmes.

Supõe-se que a quantidade de TEA foi insuficiente para a formação de um filme no substrato.

Para o filme resultante do terceiro processo de fabricação de filmes finos (amostra TI009):

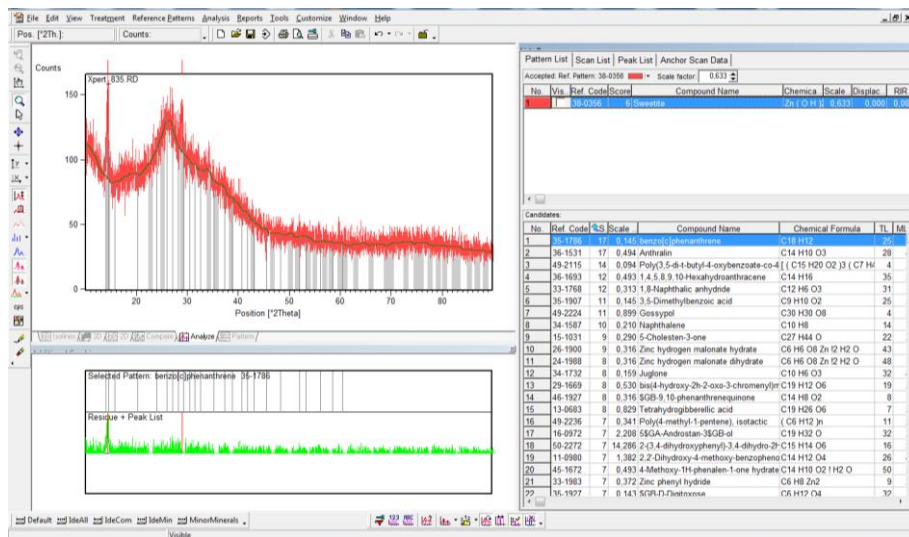


FIGURA 11 – Resultados da análise de Raios-X para a amostra feita no terceiro procedimento. [Philips Analytical]

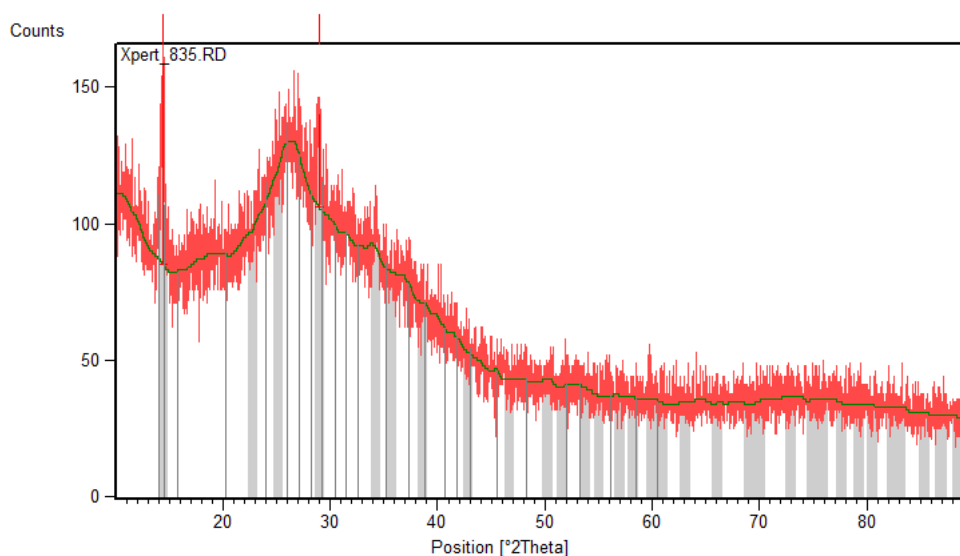


Figura 12 – Ampliação da Figura 11.

Utilizando o programa X'Peria HighScore, foi possível detectar dois picos, porém o mais intenso deles se revelou ser Hidróxido de Zinco, evidenciando que o filme obtido não foi o esperado Óxido de Zinco. Esse resultado também foi observado em algumas referências, onde a obtenção de filmes de ZnO somente é obtido após um tratamento térmico em atmosfera de oxigênio (WEI, 2006).

Foi feita uma análise em Espectroscopia Raman da amostra TI009 obtida durante o terceiro processo de fabricação de filmes finos. No entanto, sob microscópio a amostra apresenta regiões claras e escuras, conforme é mostrado na Figura 12. Foram realizadas medidas Raman nessas duas regiões da amostra, conforme veremos abaixo.

A potência utilizada para as medidas Raman foi de 5mW, com lente objetiva que aumenta em 20 vezes. Foram feitas 10 acumulações de 30 segundos para cada espectro. O resultado pode ver visto pelas figuras abaixo.

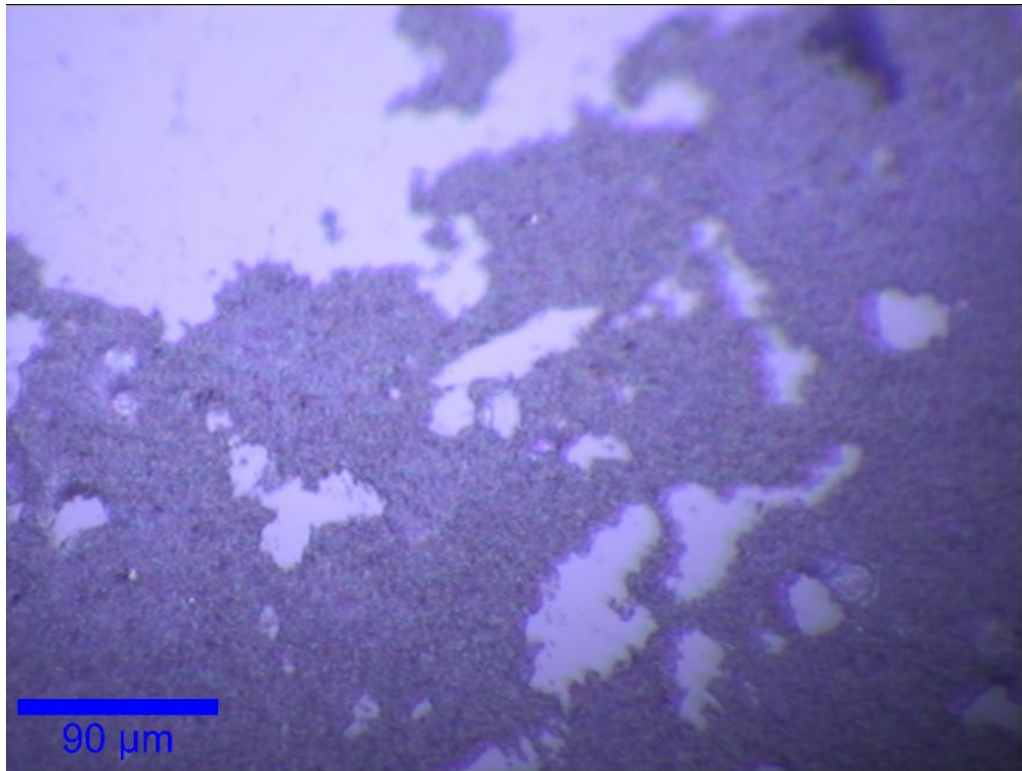


FIGURA 13 – *Imagem da amostra usando o microscópio confocal onde foram realizadas as medidas Raman.*

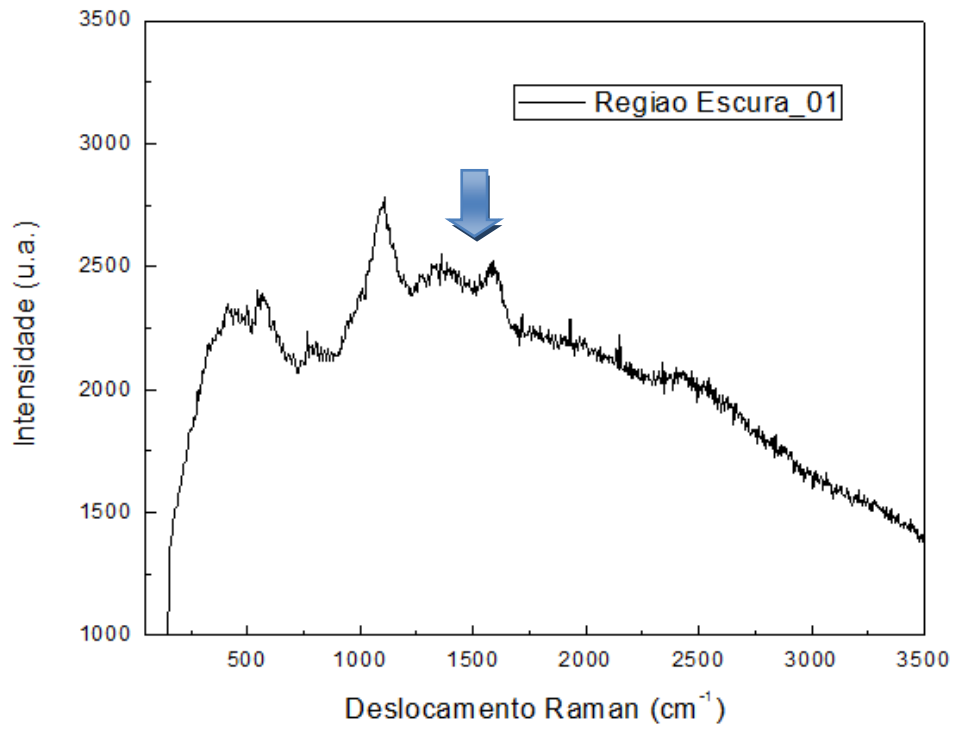


Figura 14 – Espectro Raman da Região escura 01 da amostra.

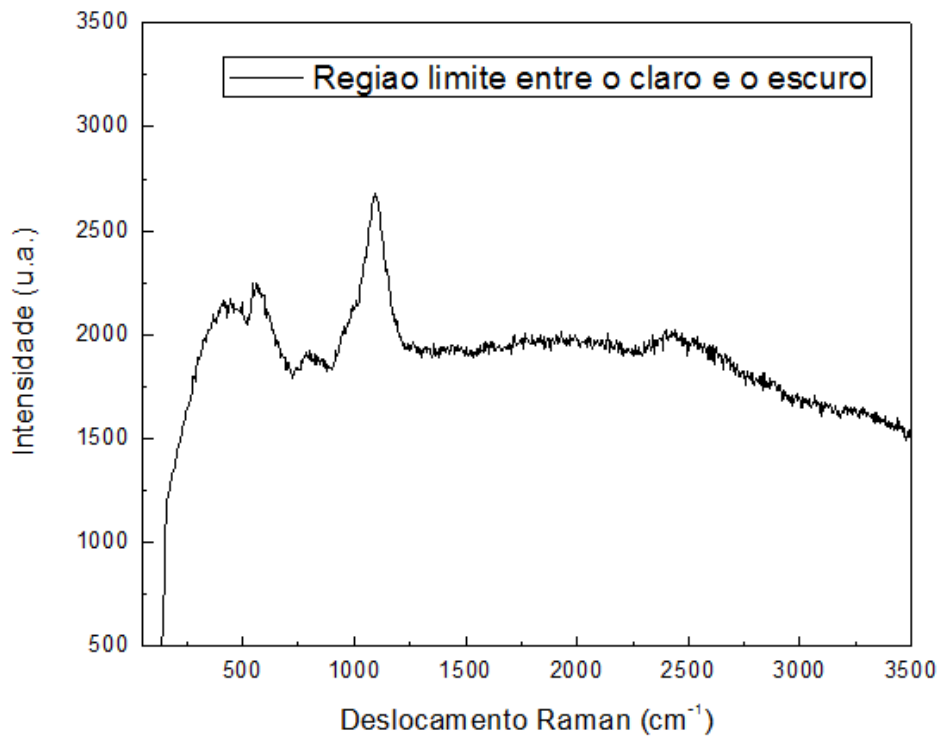


Figura 15 – Região limite entre o claro e o escuro.

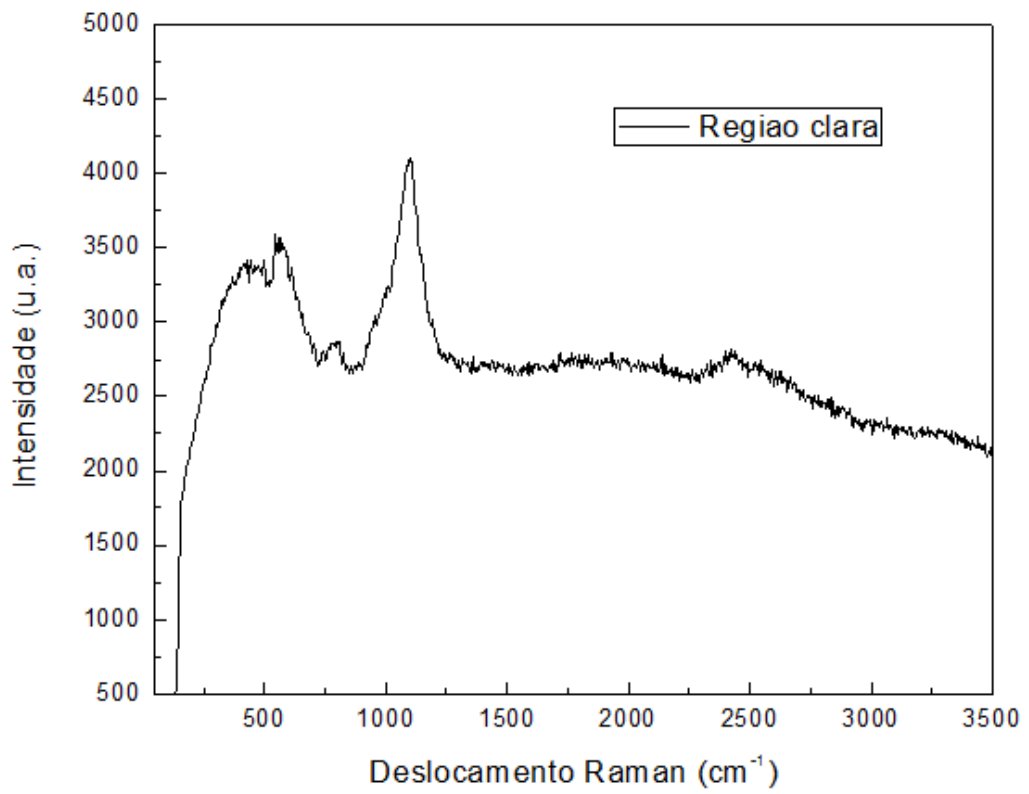


Figura 16 – Região clara.

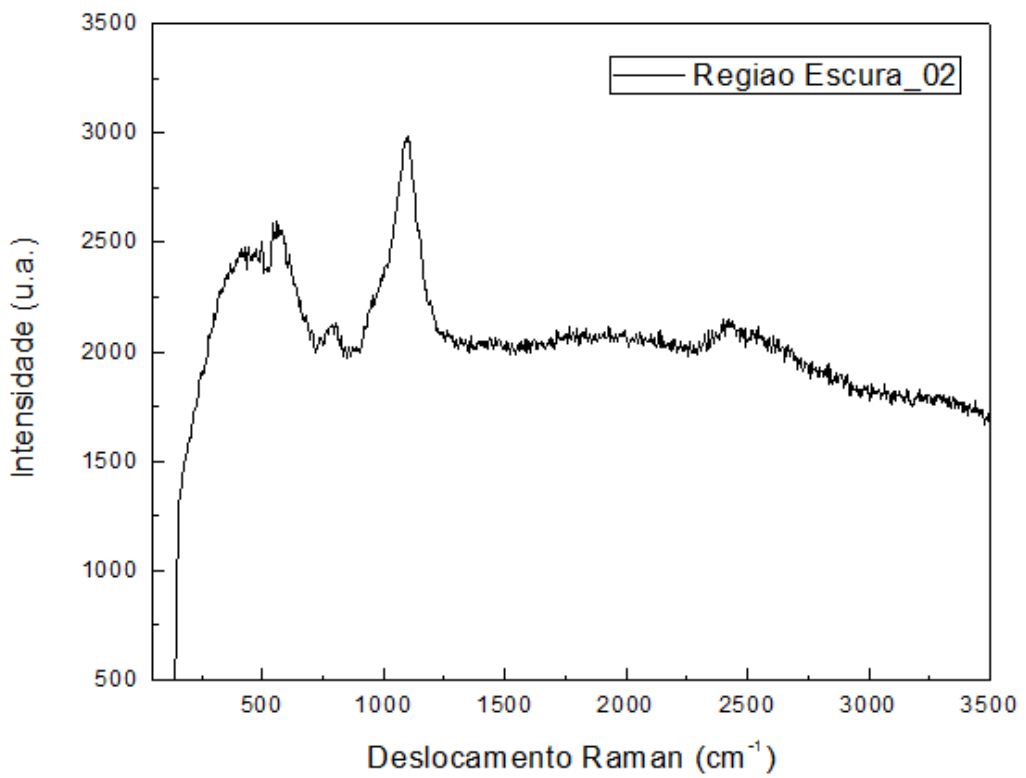


Figura 17 – região escura – 02.

- TRATAMENTO TÉRMICO

Para um melhoramento do filme obtido na amostra TI 009, foi feito um tratamento térmico.

O filme foi submetido a um tratamento térmico a temperaturas que variaram entre 453°C e 448°C por 1 hora, ao ar. O forno utilizado foi o Forno Mufla, da marca Quimis®.

Após o tratamento térmico, obtiveram-se os seguintes resultados:

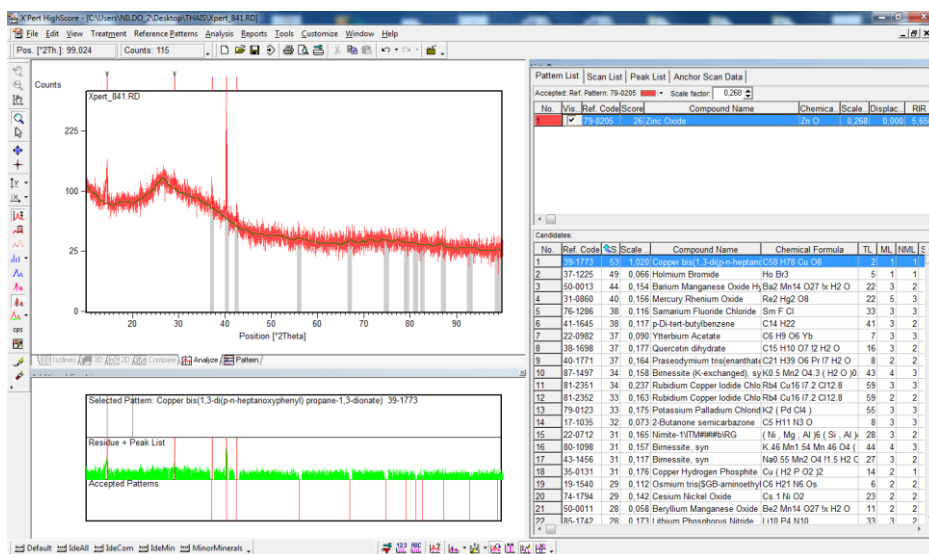


FIGURA 18 - Resultados da análise de Raios-X para a amostra feita no terceiro procedimento após o tratamento térmico. [Philips Analytical]

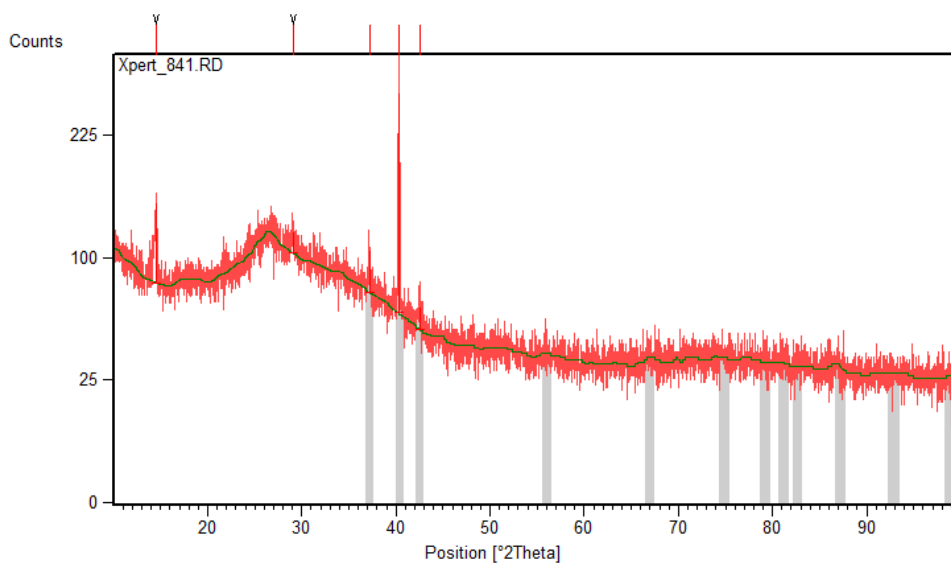


FIGURA 19 Figura 18 ampliada [Philips Analytical]

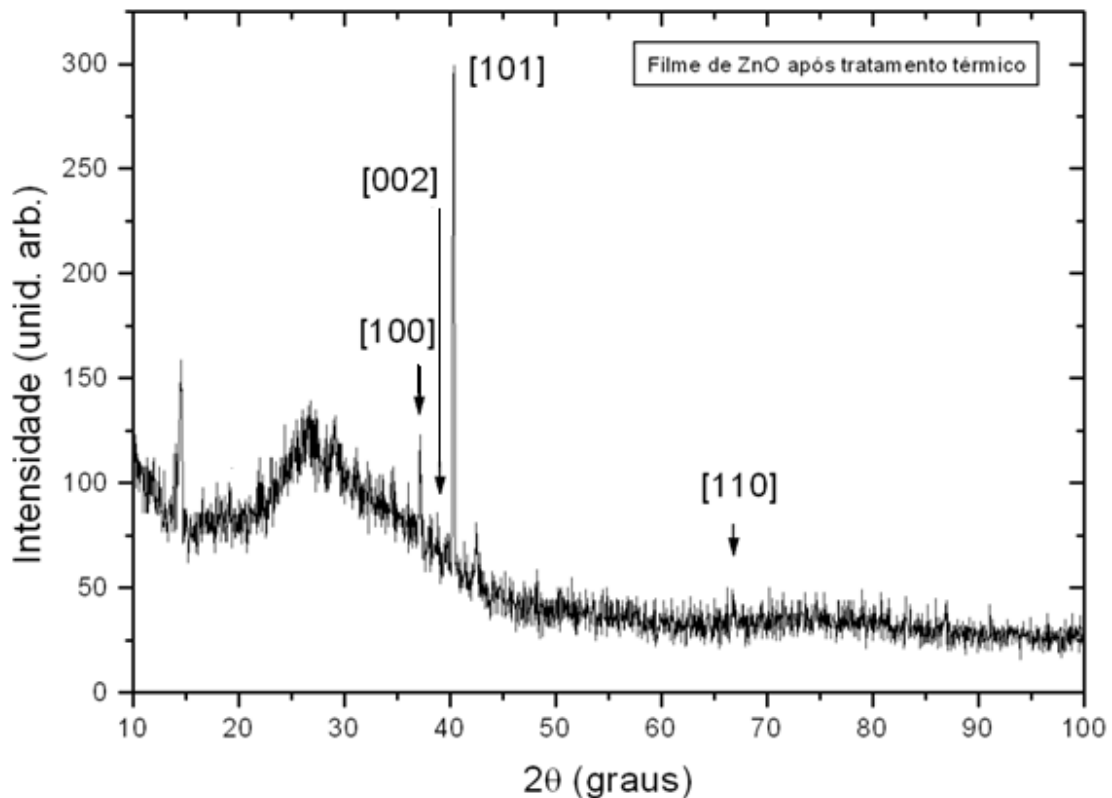


FIGURA 20 – Gráfico do ZnO feito no ORIGIN.

Vê-se que, após o tratamento térmico, é possível verificar o Óxido de Zinco no filme, cuja estrutura é hexagonal e com densidade igual a 5,72, de acordo com sua ficha de dados (PHILIPS ANALYTICAL, 2001). Ainda aparecem alguns picos acentuados, porém acredita-se que são remanescentes do Hidróxido de Zinco.

O ângulo θ para cada um dos quatro picos (planos cristalográficos) destacados na figura acima é dado por (com λ igual ao do Raio-X do difratômetro usado):

$$2d\text{sen}\theta = \lambda, \quad \text{com } n = 1$$

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

- Para o pico (101)

$$\text{sen } \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\text{sen}\theta = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 2,46 \cdot 10^{-10}}$$

$$\text{sen}\theta = 0,36 \therefore \theta = 21,10^\circ$$

Logo, $2\theta = 42,2^\circ$

- Para o pico (100)

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\text{sen}\theta = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 2,80 \cdot 10^{-10}}$$

$$\text{sen}\theta = 0,31 \therefore \theta = 18,06^\circ$$

Logo, $2\theta = 36,12^\circ$

- Para o pico (002)

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\text{sen}\theta = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 2,59 \cdot 10^{-10}}$$

$$\text{sen}\theta = 0,34 \therefore \theta = 19,87^\circ$$

Logo, $2\theta = 39,74^\circ$

- Para o pico (110)

$$\text{sen}\theta = \frac{\lambda}{2d}$$

$$\text{sen}\theta = \frac{1,78 \cdot 10^{-10}}{2 \cdot 1,62 \cdot 10^{-10}}$$

$$\text{sen}\theta = 0,54 \therefore \theta = 32,68^\circ$$

Logo, $2\theta = 65,36^\circ$

4 – Conclusões

Foram avaliados filmes finos de ZnO feitos a partir da técnica de CBD. Nos dois primeiros processos, verificou-se que, devido a insuficiente quantidade de TEA na solução, não foi possível haver o depósito de ZnO no substrato para que fossem formados os filmes desejados.

No terceiro processo de fabricação de filme fino, obteve-se, inicialmente, um Hidróxido de Zinco.

Por causa do aparecimento de um Hidróxido de Zinco na amostra e não de um Óxido de Zinco, como esperado, resolveu-se fazer um tratamento térmico. Esse tratamento foi feito ao ar, por uma hora, com temperaturas que variaram entre 453°C e 448°C.

Após o tratamento térmico, foi possível obter um filme fino de Óxido de Zinco.

Essas conclusões são apoiadas em resultados experimentais de difração de raios-X e espalhamento Raman, todos realizados na temperatura ambiente.

Algumas perspectivas para este trabalho são: Crescimento de mais filmes finos de ZnO estudando melhor a variação da concentração dos reagentes, principalmente o agente complexante (TEA); Realizar tratamento térmico em outras temperaturas/atmosferas/tempo; Melhorar a análise das medidas de raios-X e melhorar a análise das medidas de espalhamento Raman.

REFERÊNCIAS

- (ANDOR, 2011) Espectroscopia Raman. Andor Technology – Learnig Center - Espectroscopia Raman. Disponível em http://www.andor.com/learning/applications/Raman_Spectroscopy/ acesso em 20 nov. 2011
- (BATISTUZZO, 2006) BATISTUZZO, JOSÉ A. de O., **Formulário Médico Farmaceutico**, 3ª Ed. São Paulo: Pharmabooks, 2006. Disponível em http://www.mapric.com.br/anexos/boletim542_14112007_184731.pdf>. Acesso em 16 nov. 2011 às 20h01min
- (BBQUIMICA, 2011) Óxido de Zinco. Disponível em http://www.bbquimica.com.br/bbq/produtos/content/oxido_zinco.pdf>. Acesso em: 8 out. 2011 às 19h48min
- (BUELGA, 2011) BUELGA, Juan Fernández. **Los rayos X y su difracción por los cristales**. Disponível em <http://www.spanishminerals.com/articlelosrayosxysudifraccionporloscristales.htm> Acesso em 14 nov.2011
- (BLEICHER, 2000) BLEICHER, Lucas e SASAKI, José M., **Introdução à difração de Raios-X em cristais**, 2000. Disponível em <http://www.fisica.ufc.br/raiosx/download/apostila.pdf>>. Acesso em 11 nov. 2011 às 16h13min.
- (BUNKER, 2010) BUNKER, Bruce A., et al, **Revealing the secrets of chemical bath deposition**, 2010. Disponível em http://www.aps.anl.gov/Science/Highlights/Content/APS_SCIENCE_20101123.php>. Acesso em: 14 nov. 2011 às 18h44min
- (CAMEO, 2011) Sulfato de zinco. Disponível em <http://cameochemicals.noaa.gov/chemical/4826>. Acesso em 13 nov. 2011 às 22h45min
- (CHANDRA, 2010) Figura do espectro eletromagnético disponível em http://chandra.harvard.edu/resources/illustrations/elec_mag_spec.html#xlightScale >. Acesso em 2 out. 2011 às 03h40min
- (CSIC, 2011) Departamento de Cristalografia e Estruturas Biológicas. **Cristalografia de Raios-X**. Disponível em <http://www.xtal.iqfr.csic.es/Cristalografia/index-en.html> acesso em 16 nov. 2011 às 22h42min

(DISCOVERY, 2011) Tecnologia médica, enxergando dentro do corpo. Disponível em <http://discoverybrasil.uol.com.br/guia_tecnologia/tecnologia_medica/raiosx/index.shtml>. Acesso em 14 nov. 2011 às 11h42min

(de FARIA, 2011) Professora Dr^a Dalva L. A. de Faria, **Entenda o que é Espectroscopia Raman**. Laboratório de Espectroscopia Molecular – Instituto de Química da USP. Disponível em www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf Acesso em 22 nov. 2011

(DOS SANTOS, 2002) DOS SANTOS, Prof. C. A.. **Conceitos elementares de Raios-X**. Texto revisado em 02/04/2002. Disponível em <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/raiosx/rxconc.html>. Acesso em 17 nov. 2011 as 08h47min.

(ESCANHOELA, 2008) ESCANHOELA, Felipe M., **Como funciona a cristalografia por difração de raios-x**, 2008. Disponível em <http://cbme.usp.br/cbme/index.php/news_site/como_funciona/como_funciona_a_cristalografia_por_difracao_de_raios_x>. Acesso em 17 nov. 2011 às 8h56min

(FMAIA, 2011) TRIETANOLAMINA. Disponível em <http://www.fmaia.com.br>. Acesso em 16 nov. 2011

(GOLDANALISA, 2006) GoldAnalisa Produtos. EDTA. Disponível em <http://www.goldanalisa.com.br/produtos/edta.pdf> . Acesso em 17 nov. 2011

(GUEDES, 2011) GUEDES, ILDE; MOREIRA, J.E., **O efeito Raman**. Seara da ciência. Disponível em <http://www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raman/raman.htm>. Acesso em 17 nov. 2011 às 21h55min

(HBCI, 2010) Sulfato de Zinco. Disponível em <<http://www.hbci.com/~wenonah/hydro/zns0.htm>>. Acesso em: 5 nov. 2011 às 11h20min

(IF/UFRGS, 2011) Física Moderna, difração de raios-x. Disponível em <http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s03.html>. Acesso em 4 nov. 2011 as 18h02min

(KALLAF, 2009) KALLAF et al., **Investigation of chemical bath deposition of ZnO thin films using six different complexing agents**. Disponível em: <<http://www.physics.ucf.edu/~lc/Khallaf-4.pdf>>. Acesso em: 25 out. 2011.

(Kittel, 2006) KITTEL, Charles. **Introdução à Física do Estado Sólido**. 8ª ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2006.

(LIEC, 2011) Laboratório Interdisciplinar de eletroquímica & cerâmica da Universidade Federal de São Carlos. Laboratório de cerâmica – Pesquisa – **Filmes Finos**. Disponível em

<http://www.liec.ufscar.br/ceramica/pesquisa/filmesfinos/>. Acesso em 10 nov. 2011 às 22h59min

(ÖZGÜR, 2005) Özgür, Ü, et al., **A comprehensive review of ZnO materials and devices**, 2005. Journal of Applied Physics, volume 98. APPLIED PHYSICS REVIEWS. Disponível em <http://w3.balikesir.edu.tr/~ateke/english/1.pdf>. Acesso em 10 nov. 2011

(PANALYTICAL, 2011) Panalytical – X’Peria HighScore. Disponível em <http://www.panalytical.com/index.cfm?pid=547>. Acesso em 26/10/11 às 18h23min

(PASCHOAL, 2011) Paschoal, Alexandre Rocha, **A microscopia Raman de alta resolução e suas aplicações na ciência dos materiais**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará, 2011.

(PHILIPS ANALYTICAL, 2001) X’PeriaHighScore, versão 1.0, 4 jul. 2001. Produzido por Philips Analytical B.V. Amelo, the Netherlands. ©2001 Koninklijke Philips Electronics N.V. All Rights Reserved. License number: 20001037.

(QUIMESP, 2011) TRIETANOLAMINA - QUIMESP Química. Disponível em http://www.quimesp.com/index.php?page=shop.product_details&category_id=6&flypage=flypage.tpl&product_id=243&option=com_virtuemart&Itemid=71. Acesso em 16 nov. 2011 às 20h20min

(RENISHAW, 2011) Renishaw – Apply Innovation - Espectroscopia Raman. Disponível em <http://www.renishawdiagnostics.com/en/10371.aspx>. Acesso em 19 nov. 2011

(SAEED, 1995) SAEED, T.; O’BRIEN, P. **Deposition and characterisation of ZnO thin films grown by chemical bath deposition**, 1995. Thin Solid Films, volume 271, páginas 35-38. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0040609095068260>>. Acesso em: 4 out. 2011 às 18h30min

(SEMPRETOPS, 2011) Tabela periódica disponível em <<http://www.sempretops.com/estudo/tabela-periodica-completa/attachment/tabela-periodica-completa/>>. Acesso em 13 out. 2011 às 10h51min

(ŠIMURDA, 2006) ŠIMURDA et al., **Morphology of CdSe films prepared by chemical bath deposition: The role of substract**, 2006. Thin Solid Films, volumes 511-512, páginas 71-71. Disponível em <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0040609005023096>>. Acesso em: 14 nov. 2011 às 18h40min

(TATSCH, 2011) TATSCH, Peter J., **Deposição de Filmes Finos**, capítulo 11. Disponível em <http://www.ccs.unicamp.br/cursos/fee107/download/cap11.pdf>. Acesso em 24 out. 2011 às 12h45min

(UFV, 2011) Raios-X. Difratoômetro. Disponível em <http://www.ufv.br/dpf/320/RaiosX.pdf> acesso em 19 nov. 2011

(WEI, 2006) Wei, X. Q., et al., **Blue luminescent centers and microstructural evaluation by XPS and Raman in ZnO thin films annealed in vacuum, N₂ and O₂**. 2006. Disponível em Acesso em 10 nov. 2011

(WIKIMEDIA, 2011) Radiografia de mão. Disponível em http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/e/e3/First_medical_X-ray_by_Wilhelm_R%C3%B6ntgen_of_his_wife_Anna_Bertha_Ludwig%27s_hand_-_18951222.gif >. Acesso em 3 de out. de 2011 às 14h58min

_____ Figura do sulfato de zinco disponível em http://pt.wikipedia.org/wiki/Sulfato_de_zinco >. Acesso em 14 nov. 2011 às 21h18min

_____ Figura do Zinco metálico disponível em <http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/7/7e/Zinkgranalien.JPG> >. Acesso em 10 out. 2011 às 16h06min

(ZHEN LI, 2010) ZHEN LI et al, **EDTA-assisted synthesis of the rose-like ZnO architectures**, 2010. Disponível em <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/crat.201000299/pdf>>. Acesso em: 10 out. 2011 às 14h50min

(ZINK OXID, 2011) Óxido de zinco – materiais. Disponível em <http://www.nanopartikel.info/cms/lang/en/Wissensbasis/Zinkoxid>. Acesso em 14 nov. 2011