

# Eclética Química

*Print version* ISSN 0100-4670 *On-line version* ISSN 1678-4618

**Eclet. Quím. vol.27 no.special São Paulo 2002**

**<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-46702002000200025>**

**Óxido de zinco dopado com gálio preparado pelo método Pechini**

**Gallium-doped zinc oxide prepared by the Pechini method**

**Aginaldo de Souza Gonçalves; Sergio Antonio Marques de Lima; Marian Rosaly Davolos**

Departamento de Química Geral e Inorgânica - Instituto de Química - UNESP - 14801-970 - Araraquara - SP - Brasil

---

## RESUMO

Óxido de zinco dopado com gálio (ZnO:Ga) foi preparado pelo método Pechini a partir de citrato de zinco e hidróxido de gálio. Utilizando este método, foi possível obter ZnO:Ga cristalino pela calcinação do precursor polimérico em ar a 900°C por 4 horas. A resina homogênea contendo 2% de dopante só pôde ser obtida com a adição de ácido etilendiaminotetracético (edta). A adição do edta, também, ocasionou a diminuição de tamanho de partícula do óxido.

**Palavras-chave:** ZnO:Ga, edta, método Pechini

---

## ABSTRACT

Gallium-doped zinc oxide (ZnO:Ga) was prepared by the Pechini method from zinc citrate and gallium hydroxide. By this method, it is possible to synthesize crystalline ZnO:Ga by firing the polymeric precursor in air at 900°C for four hours. The homogeneous resin containing 2% of dopant could be obtained only with the addition of the ethylenediaminetetraacetic acid (edta). The size of oxide particles, also, was diminished by the addition of edta.

**Keywords:** ZnO:Ga, edta, Pechini method

---

## Introdução

Óxido de zinco é um semicondutor intrínseco do tipo n que cristaliza no sistema cristalino hexagonal tipo wurtzita, sendo um material relativamente barato e pouco tóxico. Tem encontrado aplicações em dispositivos eletroluminescentes<sup>11</sup>, fotovoltaicos<sup>7</sup>, catodoluminescentes<sup>11</sup>, entre outros. Suas propriedades podem ser potencializadas se dopado com determinados íons, especialmente a condutividade, com íons dos elementos do grupo 13: Al<sup>14,18,22</sup>, Ga<sup>9,20,21</sup> e In<sup>1,17</sup>. A dopagem com gálio é escolhida em alguns trabalhos devido aos comprimentos de ligação covalente de Ga-O e Zn-O serem próximos, 1,92 e 1,97Å, respectivamente, sendo esperada uma menor deformação da rede de ZnO quando dopado com gálio do que com índio, (In-O = 2,1 Å)<sup>10</sup>. Assim, algumas das razões de gálio ter sido escolhido como dopante tipo n em ZnO se devem às semelhanças das eletronegatividades e dos raios iônicos de Zn<sup>+2</sup> e Ga<sup>+3</sup>.

Óxido de zinco tem sido dopado com gálio por várias técnicas. Fathollahi e Amini<sup>3</sup> apresentaram a preparação de filmes de ZnO dopado com Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pelo método sol-gel. Acetato de zinco di-hidratado foi dissolvido em 2-metoxietanol e monoetanolamina. A dopagem com gálio foi feita pela adição de quantidades calculadas de nitrato de gálio nono-hidratado à solução do precursor. Reddy *et al.*<sup>20</sup>, prepararam ZnO:Ga pela técnica *spray pyrolysis* usando solução precursora de acetato de zinco em álcool isopropílico e água desionizada. Para a dopagem com gálio, solução de tricloreto de gálio foi adicionada à solução de partida.

ZnO:Ga com partículas finas pode ser obtido utilizando-se o método Pechini e algumas variações do mesmo. Este método<sup>19</sup> baseia-se na capacidade de certos ácidos fracos formarem quelatos com vários cátions. Estes quelatos podem, então, sofrer poliesterificação sob aquecimento com um álcool poli-hidroxilado, formando uma resina polimérica de alta viscosidade<sup>12</sup>. Esta resina, por tratamento térmico, possibilita a obtenção de partículas finas de óxidos e óxidos dopados<sup>8,12</sup>.

O objetivo deste trabalho é comparar algumas características morfológicas de partículas finas de óxido de zinco dopado com gálio obtidas utilizando-se reagentes convencionais do método Pechini ou com adição de edta.

## Materiais e Métodos

### Síntese do precursor do dopante

A dopagem com gálio foi realizada usando-se hidróxido de gálio. O hidróxido de gálio foi obtido dissolvendo-se Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (ALDRICH, 99,999%) em ácido clorídrico fumegante (MERCK P.A.). O pH da solução obtida foi ajustado em 4,5<sup>16</sup> pela adição de hidróxido de amônio 2% (Mallinckrodt P.A.). O precipitado gelatinoso foi submetido à centrifugação, sendo lavado até teste negativo para íons

cloreto (usando-se  $\text{AgNO}_3$   $0,2 \text{ molL}^{-1}$ ). O precipitado foi posteriormente filtrado à pressão reduzida e padronizado por gravimetria.

### **Obtenção do ácido etilenodiaminotetracético**

A obtenção do ácido etilenodiaminotetracético (que passará a ser chamado simplesmente edta) foi feita através da precipitação do mesmo a partir de solução saturada de edta dissódico (MERCK P.A.), ajustando-se o pH desta solução em torno de 1,0 com ácido clorídrico  $3 \text{ molL}^{-1}$ . O precipitado obtido foi lavado até teste negativo para íons cloreto, usando-se  $\text{AgNO}_3$   $0,2 \text{ molL}^{-1}$ .

### **Obtenção da solução de citrato de zinco**

Acetato de zinco di-hidratado (ACS-QEEL P.A.) foi dissolvido em água desionizada sob agitação e aquecimento a  $60^\circ\text{C}$ . Em seguida foi adicionado ácido cítrico mono-hidratado (VETEC P.A.) na proporção 1:1,2, respectivamente. A solução de citrato de zinco obtida foi então padronizada por gravimetria.

### **Obtenção de óxido de zinco dopado com gálio**

A dopagem com gálio foi realizada pela adição de hidróxido de gálio em água desionizada sob agitação e aquecimento. Posteriormente, foram adicionados ácido cítrico e ácido etilenodiaminotetracético (exceto para uma das amostras contendo 1% de  $\text{Ga}^{3+}$ ). Após várias horas de agitação e aquecimento foi adicionada solução de citrato de zinco, obtendo-se solução límpida. Posteriormente foi adicionado monoetilenoglicol (CHEMCO, P. A.). A relação utilizada para a preparação destas amostras foi calculada pela proporção 1:3:16 em mol do citrato do metal: ácido cítrico: monoetilenoglicol. A quantidade de edta utilizada foi a necessária para complexar o número total de moles de cátions metálicos presentes na solução. Após evaporação de parte do solvente, o pH da solução foi ajustado em torno de 5,0 pelo uso de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2%. A solução ficou sob agitação e aquecimento até obtenção de uma resina viscosa.

Três diferentes amostras de ZnO:Ga na forma de pó foram obtidas por tratamento térmico da resina sob atmosfera estática de ar a  $900^\circ\text{C}$  por quatro horas. As amostras obtidas foram: ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta.

### **Caracterização das amostras**

Os óxidos obtidos foram caracterizados por: difratometria de raios X (XRD), espectroscopia vibracional de absorção na região do infravermelho (IR), microscopia eletrônica de varredura (SEM), análise por energia dispersiva de elétrons (EDS) e mapeamento por EDS.

Os difratogramas de raios X das amostras de ZnO:Ga na forma de pó foram obtidos utilizando um difratômetro Siemens D5000 com radiação  $\text{K}\alpha_1$  do cobre ( $1,5418\text{\AA}$ ), ângulo de incidência variando de  $30^\circ$  a  $70^\circ$  a  $0,02^\circ/10\text{s}$  e monocromador de grafite.

Para o IR, utilizou-se um espectrômetro Perkin Elmer FT-IR Spectrum 2000 na região de  $4000$  a  $400\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas na forma de pastilhas diluídas, sempre na mesma proporção em massa de 1:200, em brometo de potássio, por homogeneização e prensagem sob pressão de

aproximadamente 10 kbar.

Para medidas de SEM utilizou-se um microscópio JEOL JSM T330A, sendo as amostras dispersas em água e recobertas com ouro, através de um metalizador EDWARDS 150B. As energias utilizadas para o mapeamento de Zn e de Ga por EDS foram escolhidas como sendo referentes ao pico mais intenso de zinco ou de gálio, respectivamente. Desta forma, fez-se o mapeamento por EDS de zinco e gálio em pastilhas, não metalizadas, das amostras de ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta.

## Resultados e discussão

A obtenção de ZnO:Ga 1% utilizando os reagentes convencionais de método Pechini somente foi possível mediante adição de uma grande quantidade de ácido cítrico, devido a baixa solubilidade do hidróxido de gálio. No caso da dopagem com 2% de gálio substituiu-se o excesso de ácido cítrico pela utilização do edta na forma ácida para dissolver o precursor de gálio. A estabilidade do complexo de gálio com edta é maior em pH aproximadamente 3, que é o pH utilizado para análise de gálio por complexação<sup>2</sup>. Já o complexo de zinco com edta é mais estável em pH em torno de 10<sup>5</sup>. Para manter os íons zinco e gálio solubilizados, o pH da solução resultante foi ajustado em torno de 5. Portanto a adição do edta na forma ácida facilita a manutenção dos íons metálicos em solução tornando possível a obtenção de ZnO:Ga 2%, além de ZnO:Ga 1%.

Os difratogramas de raios X das amostras de ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta estão na [Figura 1](#), e indicam unicamente a fase tipo wurtzita do óxido de zinco (Zincita, JCPDS 36-1451). Nestas proporções de dopante e nas condições da medida não foram observadas outras fases.

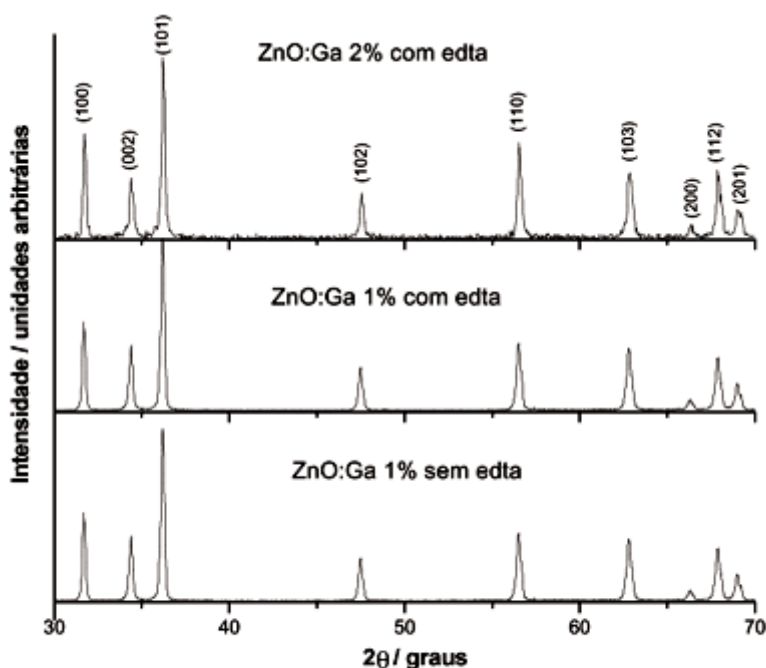


Figura 1—Difratogramas de raios X das amostras de ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta.

Na [Figura 2](#) estão os espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta. Observa-se a presença de uma banda intensa característica de Zn-O, além de outras bandas pouco intensas referentes à água e ao carbonato, para as três amostras. Algumas das bandas pouco intensas podem estar relacionadas com grupos restantes da decomposição do precursor. Quando o edta foi utilizado é mais evidente a presença desses resíduos. As atribuições das bandas referentes à [Figura 2](#) estão na [Tabela 1](#). Como os espectros de absorção na região do infravermelho das três amostras são semelhantes, os valores que estão na [Tabela 1](#) foram obtidos da amostra ZnO:Ga 1% com uso de edta.

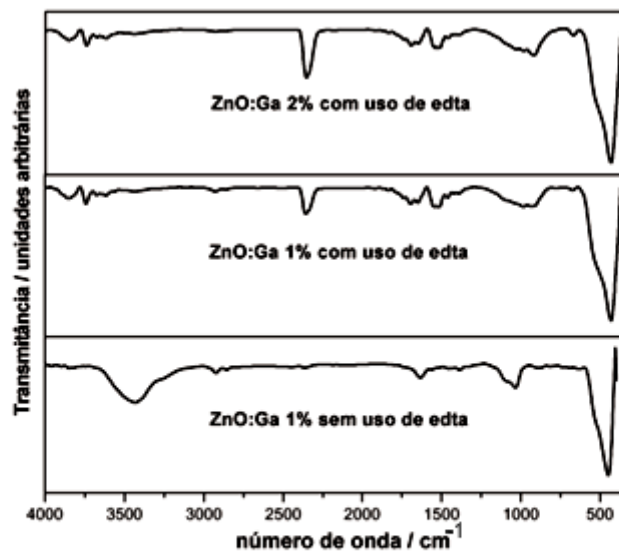
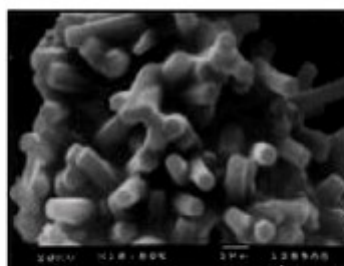


Figura 2—Espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta.

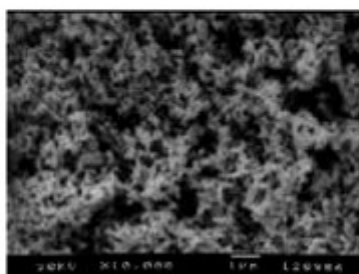
Tabela 1– Atribuições das bandas referentes aos espectros vibracionais de absorção na região do infravermelho das amostras de ZnO:Ga 1% sem uso de edta, ZnO:Ga 1% com uso de edta e ZnO:Ga 2% com uso de edta.

Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ (literatura) <sup>4,6,13,15</sup>	Número de onda / $\text{cm}^{-1}$ (deste trabalho)	Atribuição
~450	~438	Zn-O
712-686	677	$\delta(\text{CO}_3)$ no plano
2350-1100	2350	$\nu(\text{CO})$
1425-1325	1387	$\nu_{\text{as}}(\text{CO}_3^{-2})$
3600-3000	3443	$\nu_{\text{as}}(\text{OH})$ da água
1660-1590	1636	$\delta(\text{HOH})$
1021-969	968	$\nu(\text{CO})$ e/ou $\delta(\text{OCO})$

As fotomicrografias de SEM das amostras em pó contendo 1% em mol do dopante estão na [Figura 3](#), sendo **a** e **b** relativas às amostras obtidas sem e com edta, respectivamente. Na fotomicrografia **a** observa-se partículas na forma de bastonetes hexagonais, enquanto que na fotomicrografia **b** a forma das partículas não é bem definida e muito menores do que em **a**. A comparação do tamanho de partícula das amostras sem e com a presença de edta pode ser feita diretamente através das fotomicrografias que foram obtidas na mesma escala e aumento. No caso da amostra sem edta os hexágonos apresentam a base de aproximadamente 1000 nm enquanto que na amostra preparada com edta as partículas são menores que 100 nm.



a)



b)

Figura 3–Fotomicrografias de SEM das amostras de óxido de zinco contendo: a) 1% de gálio obtido sem utilização de edta, b) 1% de gálio com utilização de edta.

Para verificar a distribuição do dopante nos sólidos obtidos, na [Figura 4](#) estão os espectros de EDS das amostras de ZnO:Ga 1% e ZnO:Ga 2%, ambas com uso de edta. Nota-se a presença de somente Zn, Ga e O nas pastilhas analisadas. As fotomicrografias de mapeamento por EDS das referidas amostras estão na [Figura 5](#). Observa-se que as pastilhas das três amostras apresentam homogeneidade em distribuição de gálio no óxido de zinco. Portanto, a distribuição do dopante na proporção de 1% parece ser independente da utilização de aditivo.

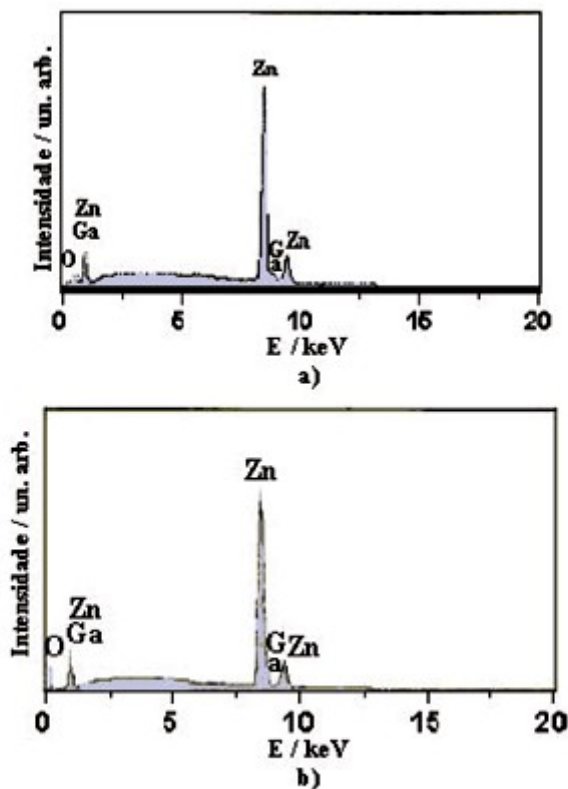


Figura 4—Análise por EDS das amostras: a) ZnO:Ga 1% com edta e b) ZnO:Ga 2% com edta.

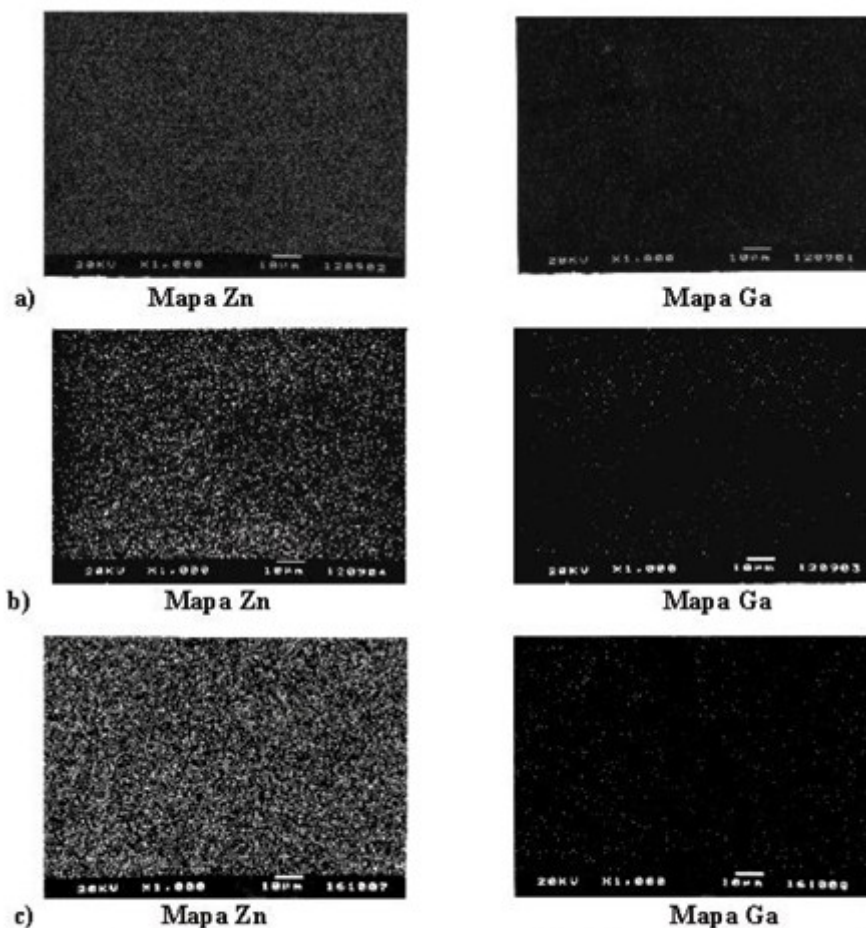


Figura 5–Fotomicrografias do mapeamento por EDS de Zn e Ga das amostras de óxido de zinco contendo: a) 1% de gálio obtido sem utilização de edta, b) 1% de gálio com utilização de edta, c) 2% de gálio com edta.

## Conclusões

A utilização do aditivo, edta na forma ácida, facilita a manutenção dos íons metálicos em solução durante o processo e proporciona obtenção de partículas menores. Através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho observou-se que nos produtos obtidos usando-se edta parece estar presente resíduo de matéria orgânica. A análise por difração de raios X não evidenciou a formação de outras fases que não a do óxido de zinco. O dopante, gálio, está distribuído homogeneamente pela amostra, verificado através de mapeamento por energia dispersiva de elétrons.

A obtenção de partículas finas de ZnO:Ga com a utilização de edta, como uma adaptação do método Pechini, possibilita o uso deste em aplicações que requerem partículas pequenas, como em dispositivos catodoluminescentes, eletroluminescentes, entre outros

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP o apoio financeiro. ASG agradece à FAPESP a bolsa de iniciação científica.



## Referências

- 1 ATAEV, B. M.; BAGAMADOVA, A. M.; MAMEDOV, V. V.; OMAEV, A. K. Thermally stable, highly conductive, and transparent ZnO layers prepared in situ by chemical vapor deposition. *Mat. Sci. Engin.*, v.B65, p.159-163, 1999. [ [Links](#) ]
- 2 DOWNS, A. S. *Chemistry of aluminium, gallium, indium and thalium*. 1st ed. Great Britain: Chapman & Hall, 1993. 526p. [ [Links](#) ]
- 3 FATHOLLAHI, V.; AMINI, M. M. Sol-gel preparation of highly oriented gallium-doped zinc oxide thin films. *Mat. Let.*, v.50, p.235-239, 2001. [ [Links](#) ]
- 4 FERRARO, J. R. *Low frequency vibrations of inorganic and coordination compounds*. New York: Plenum Press, 1971. 309p. [ [Links](#) ]
- 5 FLASCHKA, A. A. *EDTA titrations*. 2nd ed. Oxford: Pergamon Press, 1964. 144p. [ [Links](#) ]
- 6 GATEHOUSE, B. M.; LIVINGSTONE, S. E.; NYHOLM, R. S. The infrared spectra of some simple and complex carbonates. *J. Chem. Soc.*, p.3137-3142, 1958. [ [Links](#) ]
- 7 GORDILLO, G.; CALDERÓN, C. Properties of ZnO thin films prepared by reactive evaporation. *Solar Energ. Mater. Solar Cells*, v.69, p.251-260, 2001. [ [Links](#) ]
- 8 GOUVEA, D.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; SMITH, A.; BONNET, J. P. Chemical synthesis of homogeneous SnO<sub>2</sub> powders doped with manganese. *Eur. J. Solid State Inorg. Chem.*, v.30, p.915-927, 1993. [ [Links](#) ]
- 9 HIRATA, G. A.; MCKITTRICK, J.; CHEEKS, T.; SIQUEIROS, J. M.; DIAZ, J. A.; CONTRERAS, O.; LOPEZ, O. A. Synthesis and optoelectronic characterization of gallium doped zinc oxide transparent electrodes. *Thin Solid Films*, v.288, p.29-31, 1996. [ [Links](#) ]
- 10 KO, H. J.; CHEN, Y. F.; HONG, S. K.; WENISCH, H.; YAO, T.; LOOK, D. C. Ga-doped ZnO films on GaN templates by plasma-assisted molecular-beam epitaxy. *Appl. Phys. Lett.*, v.77, p.3761-3763, 2000. [ [Links](#) ]
- 11 KRYSHTAB, T. G.; KHOMCHENKO, V. S.; PAPUSHA, V. P.; MAZIN, M. O.; TZYRKUNOV, Y. A. Thin ZnS : Cu, Ga and ZnO : Cu, Ga film phosphors. *Thin Solid Films*, v.403, p.76-80, 2002. [ [Links](#) ]
- 12 LIU, W.; FARRINGTON, G. C.; CHAPUT, F.; DUNN, B. Synthesis and electrochemical studies of spinel phase LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> cathode materials prepared by the Pechini process. *J. Electrochem. Soc.*, v.143, p.879-884, 1996. [ [Links](#) ]
- 13 LUTZ, H. D. Bonding and structure of water molecules in solid hydrates. *Strut. bond.*, v.69, p.97-125, 1988. [ [Links](#) ]
- 14 MA, J.; JI, F.; MA, H.; LI, S. Electrical and optical properties of ZnO:Al films prepared by an evaporation method. *Thin Solid Films*, v.279, p.213-215, 1996. [ [Links](#) ]
- 15 NAKAMOTO, K. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. 4th

ed. New York: Wiley, 1986. 484p. [ [Links](#) ]

16 NAZARENKO, V. A.; ANTONOVICH, V. P.; NEVESKAYA, E. M. Spectrophotometric determination of the hydrolysis constants of gallium ions. *Zh. Neorg. Khim.*, v.13, p.1574-1580, 1968. [ [Links](#) ]

17 OHYA, Y.; SAIKI, H.; TAKAHASHI, Y. Preparation of transparent, electrically conducting ZnO film from zinc acetate and alkoxide. *J. Mater. Sci.*, v.29, p.4099-4103, 1994. [ [Links](#) ]

18 PARK, K. C.; MA, D. Y.; KIM, K. H. The physical properties of Al-doped zinc oxide films prepared by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, v.305, p.201-209, 1997. [ [Links](#) ]

19 PECHINI, M. P. *Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor*. U.S. Patent 3,330,697, 1967. [ [Links](#) ]

20 REDDY, K. T. R.; GOPALASWAMY, H.; REDDY, P. J.; MILES, R. W. Effect of gallium incorporation on the physical properties of ZnO films by spray pyrolysis. *J. Cryst. Growth*, v.210, p.516-520, 2000. [ [Links](#) ]

21 REDDY, K. T. R.; MILES, R. W. Growth and characterization of sprayed ZnO:Ga thin films. *J. Mater. Sci.Lett.*, v.17, p.279-281, 1998. [ [Links](#) ]

22 SCHULER, T.; AEGERTER, M. A. Optical, electrical and structural properties of sol gel ZnO:Al coatings. *Thin Solid Films*, v.351, p.125-131, 1999. [ [Links](#) ]

Recebido em 18.02.2002

Aceito em 28.03.2002