



**Universidade Federal de Uberlândia**  
**Instituto de Física**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

Elisson Andrade Batista

**Sínteses e caracterizações de  
nanocristais de óxido de zinco**

Uberlândia

2015

Elisson Andrade Batista

**Sínteses e caracterizações de  
nanocristais de óxido de zinco**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

Área de concentração: Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas.

Uberlândia

2015



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL  
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO  
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



ELISSON ANDRADE BATISTA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Uberlândia, 23 DE Fevereiro de 2015.

**BANCA EXAMINADORA**

Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior  
Universidade Federal de Goiás- UFG

Prof. Dr. José Roberto Tozoni  
Universidade Federal de Uberlândia - UFU

Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas  
Universidade Federal de Uberlândia – UFU

## AGRADECIMENTOS

Agradeço, primeiramente, a Deus que tem providenciado todo o sustento espiritual e material necessário para que eu possa alcançar meus objetivos.

À Heloisa Fernanda, minha esposa, que tem me incentivado e ajudado em todos os aspectos da minha vida.

Em especial, ao Prof. Dr. Noelio Oliveira Dantas pela oportunidade de aprofundar meus conhecimentos, lealdade, excelente orientação, dedicação, competência, paciência e amizade durante a realização deste trabalho.

Aos Professores Tozoni e Raimundo por participarem da banca de defesa do Exame de Qualificação, pelas excelentes observações e sugestões.

Aos Professores Adolfo e Tozoni por participarem da banca de defesa da Dissertação, pelas excelentes observações e sugestões.

À Anielle Christine pela relevante contribuição científica, com relação ao auxílio em praticamente todos os procedimentos experimentais realizados, discussões proporcionadas, dicas e observações.

À Alessandra pela relevante contribuição científica, pelas discussões proporcionadas, dicas e observações.

Aos amigos conquistados no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores: Alessandra, Anielle, Ernesto, Guilherme Lima, Marlon, Valdeir, João Paulo, Luismar, Fernando, Rodrigo Ferreira, Franciellen, Rodrigo Moraes, Elias, Ricardo, Luís, Giovanni e Wender. Aos amigos conquistados no Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, em especial, a Nilmar Camilo, pelo auxílio nas medidas de Difração de Raios-X e excelentes dicas.

Aos meus pais, Suely e Eli, e aos meus irmãos, Sueny e Júnior, pela paciência, dedicação, conselhos, preocupação, carinho, compreensão, apoio e companheirismo.

Aos professores que ministraram disciplinas na pós-graduação: Noelio, Raimundo, José Maria, Vernek, Fabrício, Boselli, Xavier e Raigna.

Aos professores que tive na graduação, pelo incentivo e dedicação, em especial, Luis Genovese e José Ricardo.

Aos funcionários do Instituto de Física da UFU: Rui, Camila, Tassiana, Fernanda, Rosália, Flávia, Dilza, Lúcia, Jussara, Euzébio, Edmar, André, Alessandro e Agrenor.

Ao CNPq, CAPES e FAPEMIG quanto às colaborações oferecidas à pós-graduação do Instituto de Física e às pesquisas do LNMIS.

*“O mundo mudou muito mais no século XX do que em qualquer século anterior. A razão não foram novas doutrinas políticas ou econômicas, mas os imensos desenvolvimentos tecnológicos possibilitados pelos avanços em ciência básica.” (HAWKING, 2012)*

## RESUMO

Neste trabalho, foram sintetizados nanocristais (NCs) de óxido de zinco (ZnO) pelo método de precipitação química via solução aquosa, adotando três temperaturas de síntese (0°C, 25°C e 100°C). Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. Com a finalidade de estudar os efeitos das temperaturas de síntese e de tratamento térmico nas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas desses NCs, foram realizadas as seguintes caracterizações: análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), espalhamento Raman (Raman), microscopia eletrônica de varredura (MEV), absorção óptica (AO) e fluorescência (FL). Os termogramas de DTA deram indícios que tanto a temperatura de síntese quanto a de tratamento térmico influenciaram na densidade de  $\text{Zn(OH)}_2$ , cristalinidade, densidade de defeitos e morfologia dos NCs de ZnO. Os difratogramas de DRX deram fortes indícios da formação majoritária de NCs de ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451). Logo, o  $\text{Zn(OH)}_2$ , presente nas amostras, de acordo com os termogramas de DTA, provavelmente encontra-se na fase amorfa. Verificou-se que tanto a temperatura de síntese quanto a de tratamento térmico não alteraram a estrutura cristalina dos NCs de ZnO, contudo, influenciaram na cristalinidade e no tamanho médio. Os espectros Raman reforçaram os resultados obtidos por DRX, em relação à estrutura cristalina dos NCs de ZnO, e observou-se que tanto a temperatura de síntese quanto a de tratamento térmico influenciaram no grau de desordem e na densidade de vacâncias de oxigênio. Observou-se nas imagens de MEV que tanto a temperatura de síntese quanto a de tratamento térmico alteraram a morfologia e influenciaram tanto na dispersão de tamanhos quanto no tamanho dos NCs de ZnO. O comportamento do tamanho dos NCs está em acordo com os resultados de DRX. Os espectros de AO deram indícios que os NCs de ZnO apresentaram propriedades de confinamento quântico, estando em acordo com os resultados de DRX e MEV. Os espectros de FL reforçaram os inícios, dados a partir dos espectros de AO, que os NCs apresentaram propriedades de confinamento quântico e que tanto a temperatura de síntese quanto a de tratamento térmico influenciaram nas densidades de  $\text{Zn(OH)}_2$ , de acordo com os termogramas de DTA, e de vacâncias de oxigênio, de acordo com os espectros Raman. Além disso, foi possível estabelecer a relação entre as temperaturas de síntese e de tratamento térmico com as densidades dos níveis de energia devido aos vários tipos de defeitos na estrutura dos NCs. Portanto, de acordo com esses resultados, foi possível controlar as propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas dos NCs de ZnO, sintetizados pelo método de precipitação química via solução aquosa, a partir da variação das temperaturas de síntese e de tratamento térmico. Acredita-se que esses resultados possam despertar grande interesse na pesquisa científica, quanto à síntese e processamento de NCs de ZnO a partir da metodologia adotada neste trabalho, possibilitando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas.

## PALAVRAS-CHAVE

Nanocristais. Óxido de zinco. Precipitação química. Solução aquosa. Análise térmica diferencial. Difração de raios-X. Espectroscopia Raman. Microscopia eletrônica de varredura. Absorção óptica. Fluorescência.

## ABSTRACT

In this work, Zinc oxide (ZnO) nanocrystals (NCs) were synthesized by chemical precipitation method by way of aqueous solution, adopting three synthesis temperatures (0°C, 25°C, and 100°C). After, the samples were annealed at 250°C, 500°C, and 750°C, for two hours. In order to study the effects of synthesis and annealing temperatures in the thermal, structural, morphological, and optical properties of these NCs were performed following characterizations: Differential thermal analysis (DTA), X-ray diffraction (XRD), Raman spectroscopy (Raman), scanning electron microscopy (SEM), optical absorption (OA), and fluorescence (FL). The DTA thermograms gave evidence that both the synthesis temperature as the annealing temperature influenced on the density of Zn(OH)<sub>2</sub>, crystallinity, density of defects, and morphology of ZnO NCs. The XRD patterns gave strong indications of the majority formation of ZnO NCs with wurtzite structure (JCPDS 36-1451). Next, the Zn(OH)<sub>2</sub>, in the samples, according to the DTA thermograms, probably was in the amorphous phase. It was found that both the synthesis temperature as the annealing temperature did not change the crystalline structure of the ZnO NCs, however, influenced the crystallinity and the size. The Raman spectra reinforced the results obtained by XRD, with respect to the crystal structure of ZnO NCs, and it was observed that both the synthesis temperature as the heat treatment influenced the degree of disorder and density of oxygen vacancies. It was observed in the SEM pictures that both the synthesis temperature as the annealing temperature changed the morphology and influenced both the size dispersion as the size of the NCs ZnO. The behavior of NCs size is according with the XRD results. The AO spectra gave indications that the ZnO NCs presented quantum confinement properties, being in agreement with the results of XRD and SEM. The FL spectra reinforced the indications, given from the AO spectra, that the NCs showed quantum confinement properties and that both the synthesis temperature as the annealing temperature influenced the densities of Zn(OH)<sub>2</sub>, according to the DTA thermograms, and oxygen vacancies, according to the Raman spectra. Moreover, it was possible to establish the relationship between the synthesis and annealing temperatures with the density of energy levels due to various defects in the structure of the NCS. Thus, according to these results, it was possible to control the thermal, structural, morphological, and optical properties of ZnO NCs, synthesized by chemical precipitation method in aqueous solution, from the varying the synthesis and annealing temperatures. It is believed that these results can arouse great interest in scientific research, as the synthesis and processing of ZnO NCs from the methodology adopted in this work, enabling their use in various technological applications.

## KEYWORDS

Nanocrystals. Zinc oxide. Chemical Precipitation. Aqueous solution. Differential thermal analysis. X-ray diffraction. Raman spectroscopy. Scanning electron microscopy. Optical absorption. Fluorescence.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Estruturas cristalinas de ZnO. (a) Cúbica tipo Sal de Rocha, (b) Cúbica tipo Blenda de Zinco e (c) Hexagonal Wurtzita (STATE, 2008). .....	17
Figura 2.2: Rede recíproca para uma estrutura hexagonal simples (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010). .....	18
Figura 2.3: Estrutura de bandas para o ZnO calculada com o método <i>tight-binding</i> . As linhas tracejadas mostram resultados obtidos a partir do método do pseudo-potencial por (CHELIKOWSKY, 1977) a partir de (KOBAYASHI <i>et al.</i> , 1983) (ADACHI, 2004).....	19
Figura 2.4: Modelo de LaMer que descreve a nucleação e crescimento de nanocristais como função do tempo de reação e concentração de átomos precursores (SUN, 2013).....	20
Figura 2.5: Representação da formação de um éxciton: (A) estado fundamental e (B) estado excitado.....	23
Figura 2.6: Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ● o gap do “BULK”, em ▲ o gap de nanocristais com raio de 10 nm e em ▼ o gap de nanocristais com raio de 3 nm. As setas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON <i>et al.</i> , 2000). .....	27
Figura 2.7: Variação do gap de energia em função do diâmetro de nanocristais de óxido de zinco, em um regime de confinamento forte, calculado a partir da equação (2.16), considerando os dados da Tabela 2.1. A linha tracejada indica $\Delta E = 0$ , ou seja, quando os nanocristais não apresentam mais confinamento quântico.....	28
Figura 2.8: Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento quântico devido ao efeito do tamanho, onde $R1 < R2 < R3 < R4$ (NETO, 1992). .....	28
Figura 3.1: Aparato experimental utilizado na síntese de nanopós de ZnO.....	31
Figura 3.2: Esquema representativo do processo de síntese.....	32
Figura 3.3: (a) Equipamento utilizado para análise térmica diferencial (DTA-50 Shimadzu). (b) Esquema ilustrativo da parte interna do forno do analisador (“ <a href="http://www.hitachi-hitec-science.com">http://www.hitachi-hitec-science.com</a> ,” 2015). (c) Exemplo representando fenômenos endo/exotérmicos para NCs de ZnO sintetizados neste trabalho, com temperatura de síntese em 0°C, sem tratamento térmico adicional. ....	34
Figura 3.4: Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância $d_{hkl}$ (BORGES, 1980). .....	35
Figura 3.5: Esquema ilustrativo de picos de difração de raios-X por um cristal (a) ideal e (b) real (BORGES, 1980).....	36



Figura 3-6: Difratoograma típico do poli (tereftalato de etileno), indicando a área correspondente à fração amorfa (área abaixo da linha vermelha) e a área correspondente à fração cristalina (acima da linha vermelha) (DENARDIN, 2004). ..... 37

Figura 3.7: Espalhamento Raman de um fóton com emissão ou absorção de um fônon (KITTEL, 2006). ..... 38

Figura 3.8: Espectro Raman mostrando as contribuições Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes. Foi utilizado um laser verde (514,5 nm) como fonte de excitação. O valor da intensidade é proporcional ao número de fótons detectados de determinada frequência. O deslocamento Raman é a diferença de número de onda entre a luz espalhada inelasticamente e a radiação monocromática incidente. Como indicado, o espalhamento Rayleigh (com cerca 99,9% da intensidade) é o processo dominante (SCHUMM, 2008). ..... 39

Figura 3.9: Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na fotoluminescência de semicondutores (ROGACH, 2008). ..... 40

Figura 3.10: (a-d) Processos de recombinação radiativa de portadores. (a) Recombinação banda a banda; (b) Recombinação através de um nível doador; (c) Recombinação através de um nível aceitador; (d) Recombinação entre um nível doador e um nível aceitador (FILHO, 1993; TRIBOULET; SIFFERT, 2010). ..... 41

Figura 3.11: Determinação do gap de energia a partir do método Tauc para NCs de ZnO sintetizados neste trabalho, com temperatura de síntese em 0°C, sem tratamento térmico adicional. (a) Espectro de absorção. (b) Gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ . A equação de reta da linha tracejada é dada pela relação de Tauc. .... 42

Figura 4.1: Termogramas de DTA dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Os índices indicam os processos termodinâmicos que ocorrem com as amostras. .... 45

Figura 4.2: Difratoogramas de DRX a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. Cartões padrões de ZnO (JCPDS 36-1451), Na(NO<sub>3</sub>) (JCPDS 36-1474) e Zn(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 38-0385). .... 46

Figura 4.3: Espectros Raman a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais. O *inset* mostra a intensidade relativa dos modos E<sub>2</sub>high e E<sub>1</sub>LO em função da temperatura de síntese. 48

Figura 4.4: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a (a) 0°C, (b) 25°C e (c) 100°C, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes. .... 49

Figura 4.5: (a) Espectros de AO a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. A linha pontilhada indica a posição do gap de ZnO BULK (PEARTON *et al.*, 2005; PUNNOOSE *et al.*, 2014). O *inset* mostra os valores de gap de energia calculados a partir do método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966). (b) Ampliação dos

espectros de AO de 350 nm a 400 nm. As linhas pontilhadas indicam as posições do gap de energia dos NCs das amostras sintetizadas. .... 51

Figura 4.6: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra. .... 52

Figura 4.7: Diagrama de energia mostrando as emissões radiativas observadas nos espectros de FL da Figura 4.6 (a). .... 53

Figura 4.8: Termogramas de DTA dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Os índices indicam os processos termodinâmicos que ocorrem com as amostras. .... 56

Figura 4.9: Difractogramas de DRX a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. Cartões padrões de ZnO (JCPDS 36-1451), Na(NO<sub>3</sub>) (JCPDS 36-1474) e Zn(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 38-0385). .... 57

Figura 4.10: Espectros Raman a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais. O *inset* mostra a intensidade relativa entre os modos E<sub>2</sub>high e E<sub>1</sub>LO. .... 60

Figura 4.11: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, (a) sem tratamento térmico e tratadas a (b) 250°C, (c) 500°C e (d) 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes. .... 62

Figura 4.12: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 25°C, (a) sem tratamento térmico e tratadas a (b) 250°C, (c) 500°C e (d) 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes. .... 63

Figura 4.13: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 100°C, (a) sem tratamento térmico e tratadas a (b) 250°C, (c) 500°C e (d) 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes. .... 64

Figura 4.14: (a) Espectros de AO a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. A linha pontilhada indica a posição do gap de ZnO BULK (PEARTON *et al.*, 2005; PUNNOOSE *et al.*, 2014). O *inset* mostra os valores de gap de energia calculados a partir do método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966). (b) Ampliação dos espectros de AO de 350 nm a 400 nm. As linhas pontilhadas indicam as posições do gap de energia dos NCs das amostras sintetizadas. .... 66

Figura 4.15: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra. .... 68

Figura 4.16: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 25°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra. .... 69

Figura 4.17: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra. .... 70

Figura 4.18: Diagrama de energia mostrando as emissões radiativas observadas nos espectros de FL das Figuras 4.15, 4.16 e 4.17..... 71

## LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Alguns parâmetros para o ZnO: massa efetiva de elétrons ( $m_e^*$ ), massa efetiva de buracos ( $m_b^*$ ), ambas dadas em unidades da massa do elétron livre ( $m_0$ ), permissividade relativa ( $\epsilon$ ), energia de ligação do éxciton ( $E_{exc}$ ) e raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ) (PEARTON <i>et al.</i> , 2005).....	25
Tabela 2.2: Relação entre a dimensão do nanocristal e o raio de Bohr do éxciton para os três regimes de confinamento quântico (EFROS; EFROS, 1982; GAPONENKO, 1998). ....	26
Tabela 4.1: Grau de cristalinidade (GC), tamanho médio ( $\tau$ ), parâmetros de rede ( $a_0$ e $c_0$ ) e razão axial ( $c_0/a_0$ ) dos nanocristais de ZnO. ....	47
Tabela 4.2: Grau de cristalinidade (GC), tamanho médio ( $\tau$ ), parâmetros de rede ( $a_0$ e $c_0$ ) e razão axial ( $c_0/a_0$ ) dos nanocristais de ZnO. ....	58

# SUMÁRIO

<b>CAPÍTULO 1.....</b>	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>14</b>
1.1 NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO.....	14
1.2 OBJETIVOS.....	15
<b>CAPÍTULO 2.....</b>	<b>17</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....</b>	<b>17</b>
2.1 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO .....	17
2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA .....	17
2.1.2 ESTRUTURA DE BANDAS .....	18
2.2 TEORIA DA PRECIPITAÇÃO.....	19
2.2.1 NUCLEAÇÃO.....	21
2.2.2 CRESCIMENTO .....	22
2.3 MATERIAIS SEMICONDUTORES.....	23
2.3.1 CONCEITOS BÁSICOS .....	23
2.3.2 CONFINAMENTO QUÂNTICO.....	25
<b>CAPÍTULO 3.....</b>	<b>30</b>
<b>3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS.....</b>	<b>30</b>
3.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO .....	30
3.1.1 REAGENTES.....	30
3.1.2 SÍNTESE E PROCESSAMENTO.....	30
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	33
3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA) .....	33
3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) .....	34
3.2.3 ESPALHAMENTO RAMAN .....	38
3.2.4 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL) .....	40
3.2.5 ABSORÇÃO ÓPTICA (AO).....	41
3.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	43
<b>CAPÍTULO 4.....</b>	<b>44</b>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>44</b>
4.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO .....	44
4.1.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	44
4.1.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS.....	45
4.1.3 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS .....	48
4.1.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	50
4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO .....	54

4.2.1	PROPRIEDADES TÉRMICAS .....	55
4.2.2	PROPRIEDADES ESTRUTURAIS .....	56
4.2.3	PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS .....	61
4.2.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS .....	65
<b>CAPÍTULO 5.....</b>		<b>74</b>
<b>5 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS.....</b>		<b>74</b>
5.1	<i>CONCLUSÕES</i> .....	74
5.2	<i>FUTUROS TRABALHOS</i> .....	76
<b>REFERÊNCIAS .....</b>		<b>77</b>

# CAPÍTULO 1

## 1 INTRODUÇÃO

A Nanociência e a Nanotecnologia têm atraído considerável atenção da comunidade científica nos últimos anos, com a investigação de novos materiais e fenômenos associados às dimensões em escala nanométrica. Nesse contexto, o Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores (LNMIS) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU) vêm desenvolvendo pesquisas com compostos nanoestruturados, resultando em várias publicações e concretizações de projetos de iniciação científica, mestrado, doutorado e pós-doutorado.

Esta Dissertação teve por objeto de interesse compostos nanoestruturados de óxido de zinco (ZnO), um material semicondutor promissor em diversas áreas do conhecimento. O LNMIS possui relevantes publicações que compreendem esse objeto de interesse (DANTAS *et al.*, 2005; DANTAS; DAMIGO; QU; CUNHA; *et al.*, 2008; DANTAS; DAMIGO; QU; SILVA; *et al.*, 2008; QU *et al.*, 2004; SOUSA *et al.*, 2013).

### 1.1 NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO

ZnO é um material semicondutor de elevadas energia de gap direto (3,37 eV) e energia de ligação excitônica (~ 60 meV), a temperatura ambiente (HUANG, WEN *et al.*, 2010; RASHID *et al.*, 2009; SEPULVEDA-GUZMAN *et al.*, 2009; VAISHAMPAYAN; MULLA; JOSHI, 2011), calor específico e condutibilidade térmica relativamente altos, baixo coeficiente de expansão e condutividade elétrica que depende de sua estequiometria e temperatura. Além disso, devido à sua estrutura não centro-simétrica, os cristais de ZnO apresentam propriedade de piroeletricidade, que é a capacidade de gerar temporariamente uma diferença de potencial elétrico pela variação da temperatura, e piezoeletricidade, que é a capacidade de gerar sinal elétrico a partir da deformação mecânica e vice-versa (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012).

Essas propriedades dependem diretamente de diversos parâmetros, tais como pureza, forma e tamanho dos nanocristais (NCs) que compõem o material (GUPTA *et al.*, 2009). Os parâmetros citados podem ser controlados a partir do processo de síntese, possibilitando a produção de NCs de ZnO com alta qualidade para diversas aplicações tecnológicas, tais como materiais de proteção ultravioleta (RANA *et al.*, 2010), células solares (SURI; MEHRA,

2007), fotocatalisadores (YANG, J. L. *et al.*, 2004), dispositivos luminescentes (IRIMPAN *et al.*, 2007), dentre outras.

Nesse contexto, vários métodos de síntese, tais como deposição por evaporação (DJELLOUL; RABADANOV, 2004), hidrotérmico (DEM'YANETS; LI; UVAROVA, 2006), crescimento epitaxial (GÓMEZ *et al.*, 2013) e solvotérmico (TONTTO *et al.*, 2008), têm sido utilizados para sintetizar NCs de ZnO de alta qualidade com características específicas. Neste trabalho, utilizou-se um método químico, via solução aquosa, que tem se mostrado muito eficaz e viável, por ser um método relativamente simples, reproduzível em larga escala (RANA *et al.*, 2010), com custo relativamente baixo, ambientalmente benigno, que permite o controle sobre os parâmetros de síntese e, consequentemente, sobre a pureza, forma e tamanho dos NCs (JANET *et al.*, 2010). Esse método será discutido na seção 3.1.

## 1.2 OBJETIVOS

O objetivo geral dessa pesquisa foi sintetizar nanopós de ZnO por uma rota via solução aquosa e estudar as suas propriedades físicas, com maior enfoque nos estudos das suas propriedades luminescentes, como o comportamento das emissões radiativas em função das temperaturas de síntese e de tratamento térmico. Para isso, foram propostos os seguintes objetivos específicos quanto à síntese, processamento, caracterização e estudo de nanopós de ZnO:

- Sintetizar ZnO na forma de nanopó, via solução aquosa, em diferentes temperaturas;
- Realizar caracterizações térmicas por análise térmica diferencial (DTA) das amostras sintetizadas para identificar os processos endo e exotérmicos;
- A partir dos resultados de DTA, escolher temperaturas de tratamentos térmicos adequadas;
- Realizar tratamento térmico em diferentes temperaturas, com a finalidade de eliminar impurezas e favorecer o crescimento de nanocristais nas amostras sintetizadas;
- Realizar caracterizações estruturais e morfológicas por difração de raios-X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV) das amostras sintetizadas, antes e após o tratamento térmico, para obter informações sobre estrutura cristalina, tamanho médio dos cristalitos, grau de cristalinidade, forma e dispersão de tamanhos;



- Realizar caracterizações vibracionais por espectroscopia Raman das amostras para identificar estrutura cristalina, avaliar seu grau de desordem e verificar a existência de defeitos estruturais;
- Determinar o gap de energia a partir dos espectros de absorção óptica (AO) para estudar o efeito de confinamento quântico e acompanhar a cinética de crescimento dos NCs;
- Realizar caracterizações ópticas por espectroscopia de fluorescência (FL) das amostras para acompanhar a cinética de crescimento dos NCs e verificar a existência de níveis de energia devido a defeitos;
- Correlacionar os dados obtidos a partir das caracterizações térmicas, estruturais, morfológicas, vibracionais e ópticas com a finalidade de estudar a influência das temperaturas de síntese e de tratamento térmico nas propriedades físicas dos NCs.

## CAPÍTULO 2

### 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1 PROPRIEDADES DO ÓXIDO DE ZINCO

##### 2.1.1 ESTRUTURA CRISTALINA

ZnO é um material semiconductor do grupo II-VI da tabela periódica, que pode apresentar três diferentes estruturas cristalinas (Figura 2.1): (a) Cúbica (tipo NaCl), obtida a uma pressão relativamente alta, (b) cúbica (tipo Blenda de Zinco), que pode ser estabilizada por crescimento epitaxial em substratos cúbicos e (c) hexagonal (tipo Wurtzita), que é a fase termodinamicamente mais estável em condições ambiente (MOEZZI; MCDONAGH; CORTIE, 2012; ÖZGÜR *et al.*, 2005).

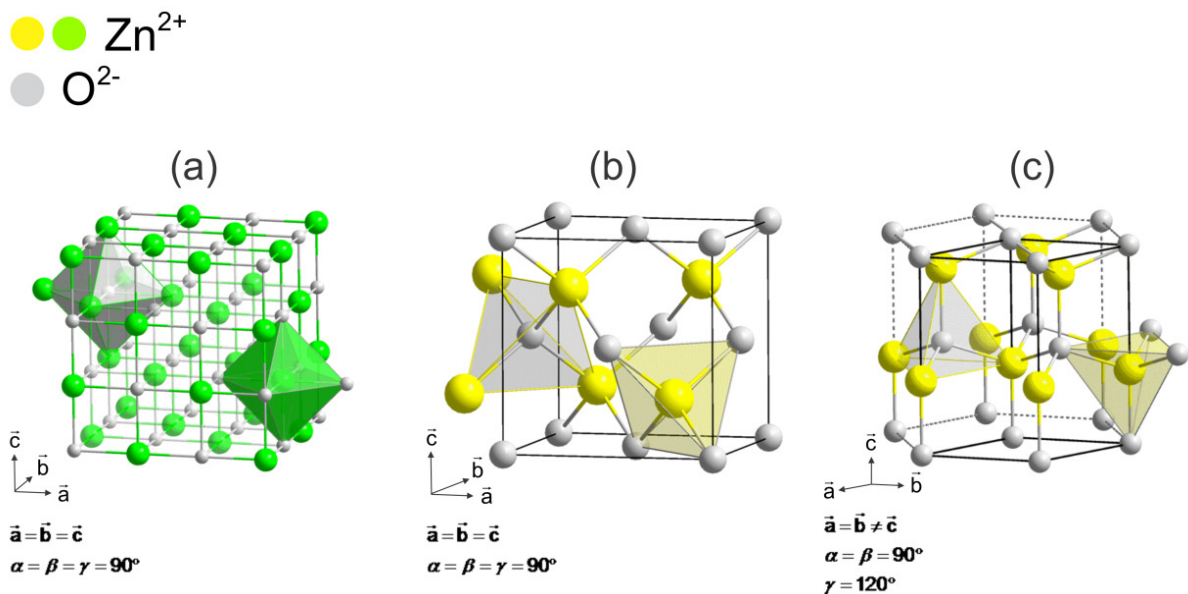


Figura 2.1: Estruturas cristalinas de ZnO. (a) Cúbica tipo Sal de Rocha, (b) Cúbica tipo Blenda de Zinco e (c) Hexagonal Wurtzita (STATE, 2008).

Neste trabalho serão detalhados os aspectos referentes somente à estrutura Wurtzita, apesar de ser possível a obtenção de ZnO nos demais tipos de estrutura, apresentados na Figura 2.1. A estrutura Wurtzita é uma rede hexagonal compacta (hcp), composta por duas redes hexagonais simples interpenetrantes, deslocadas uma da outra por  $a/3$ ,  $b/2$  e  $c/2$  (ASHCROFT; MERMIN, 2011). Adjacente à estrutura hcp há uma rede de Bravais hexagonal simples, com parâmetros de rede  $a = b \neq c$ ,  $\alpha = \beta = 90^\circ$  e  $\gamma = 120^\circ$ , pertencente ao grupo

espacial  $C_{6v}^4$  ou  $P6_3mc$  e classe cristalográfica 6mm (MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009). A estrutura hcp é considerada ideal quando  $c/a = \sqrt{8/3}$  (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

Em um cristal de ZnO real, a estrutura wurtzita sofre algumas alterações, apesar das distâncias entre os átomos permanecerem praticamente constantes, com uma distorção dos ângulos tetraédricos devido a interações polares de longo alcance (ÖZGÜR *et al.*, 2005).

### 2.1.2 ESTRUTURA DE BANDAS

A estrutura de bandas de um semiconductor contém informações importantes para o estudo de transições ópticas, como os valores do gap de energia e das massas efetivas de elétrons e buracos do material (KITTEL, 2006). Esses parâmetros são essenciais para a caracterização do material e, conseqüentemente, para a fabricação de dispositivos eletrônicos feitos a partir deste. A estrutura de bandas descreve os níveis de energia permitidos para os portadores de cargas no espaço dos momentos, que é chamado de rede recíproca (OLIVEIRA, 2010).

A rede recíproca referente à estrutura cristalina Wurtzita é uma rede hexagonal simples (Figura 2.2) com constantes de rede  $2\pi/c$  e  $4\pi/a\sqrt{3}$ , que sofre uma rotação de  $30^\circ$  em torno do eixo  $\vec{c}$  em relação à rede direta (ASHCROFT; MERMIN, 2011).

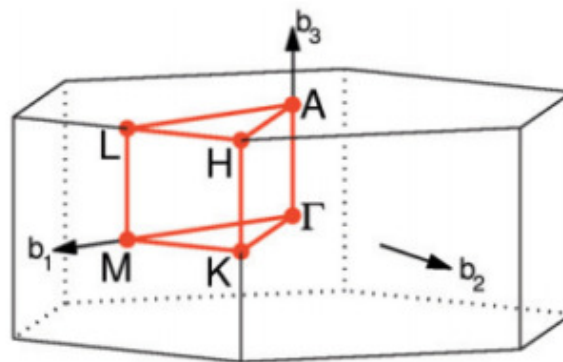


Figura 2.2: Rede recíproca para uma estrutura hexagonal simples (SETYAWAN; CURTAROLO, 2010).

A Figura 2.3 apresenta a estrutura de bandas de ZnO com estrutura wurtzita, calculada por Chelikowsky (CHELIKOWSKY, 1977) e Kobayashi (KOBAYASHI *et al.*, 1983), utilizando o método *tight-binding*. Observa-se que o gap de energia ocorre no ponto  $\Gamma$ , centro da primeira zona de Brillouin, e o seu valor, a temperatura ambiente, é  $E_g = 3,37$  eV

(HUANG, WEN *et al.*, 2010). O valor do gap corresponde à diferença de energia entre o topo da banda de valência ( $\Gamma_{1'V}$ ,  $\Gamma_{6V}$ ) e o vale da banda de condução ( $\Gamma_{1C}$ ).

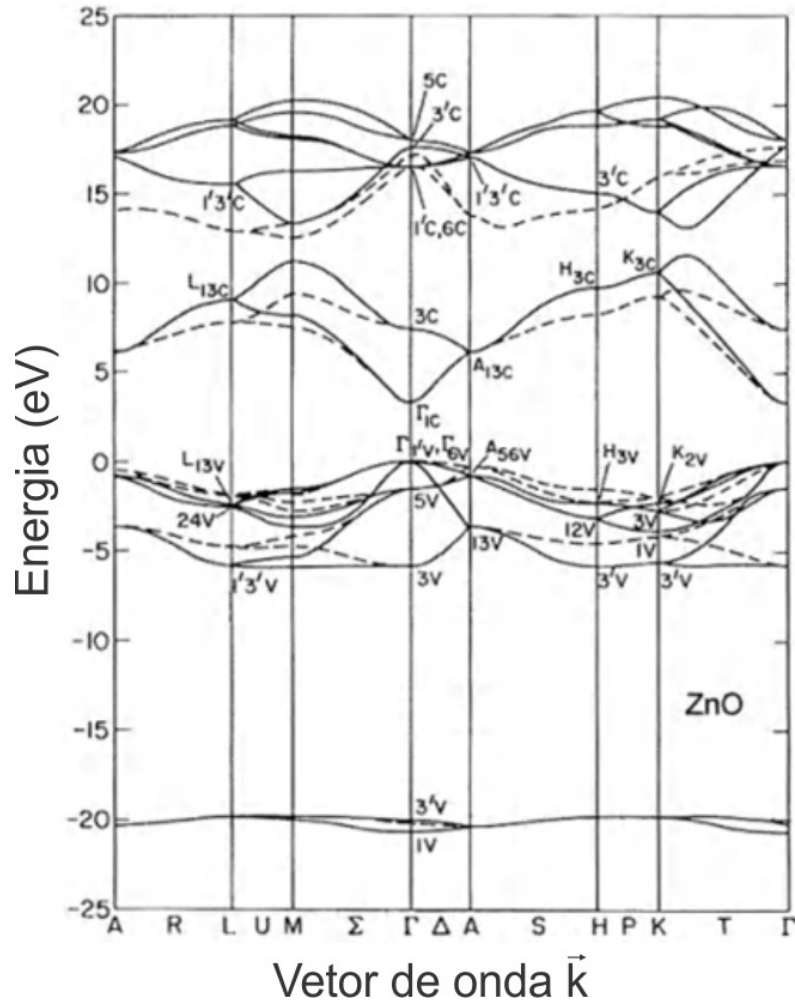
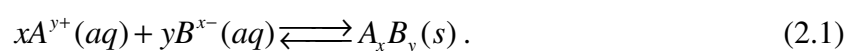


Figura 2.3: Estrutura de bandas para o ZnO calculada com o método *tight-binding*. As linhas tracejadas mostram resultados obtidos a partir do método do pseudo-potencial por (CHELIKOWSKY, 1977) a partir de (KOBAYASHI *et al.*, 1983) (ADACHI, 2004).

## 2.2 TEORIA DA PRECIPITAÇÃO

Esta seção apresenta uma visão geral sobre processos de nucleação e crescimento de cristais com base na teoria clássica de formação de cristais em solução (CUSHING; KOLESNICHENKO; O'CONNOR, 2004).

As reações químicas utilizadas para induzir a precipitação podem assumir inúmeras formas. Considerando o caso de uma reação de adição simples para a formação de um eletrólito,  $A_xB_y$ :



A relação de equilíbrio entre o produto e seus reagentes é expressa como a constante de produto de solubilidade ( $K_{sp}$ ), dada por:

$$K_{sp} = (a_A)^x (a_B)^y, \quad (2.2)$$

onde  $a_A$  e  $a_B$  são as atividades do cátion A e do ânion B em solução aquosa. Os valores de  $K_{sp}$  e, conseqüentemente, a solubilidade tendem a ser muito baixos para muitos hidróxidos, carbonatos, oxalatos e calcogenetos em soluções aquosas.

O pré-requisito para qualquer processo de precipitação é a supersaturação (S), definida pela equação:

$$S = \frac{a_A a_B}{K_{sp}} = \frac{C}{C_{eq}}, \quad (2.3)$$

onde C e  $C_{eq}$  são, respectivamente, as concentrações do soluto na supersaturação e no equilíbrio. O soluto, denominado monômero, é gerado pelos precursores da reação e corresponde à menor unidade crescida do cristal.

A Figura 2.4 representa o diagrama de LaMer, que descreve a cinética de nucleação e crescimento de cristais em solução com base na formação de sois (partículas sólidas muito pequenas presentes na solução) de enxofre a partir da decomposição de tiosulfato de sódio em ácido clorídrico (LAMER; DINEGAR, 1950).

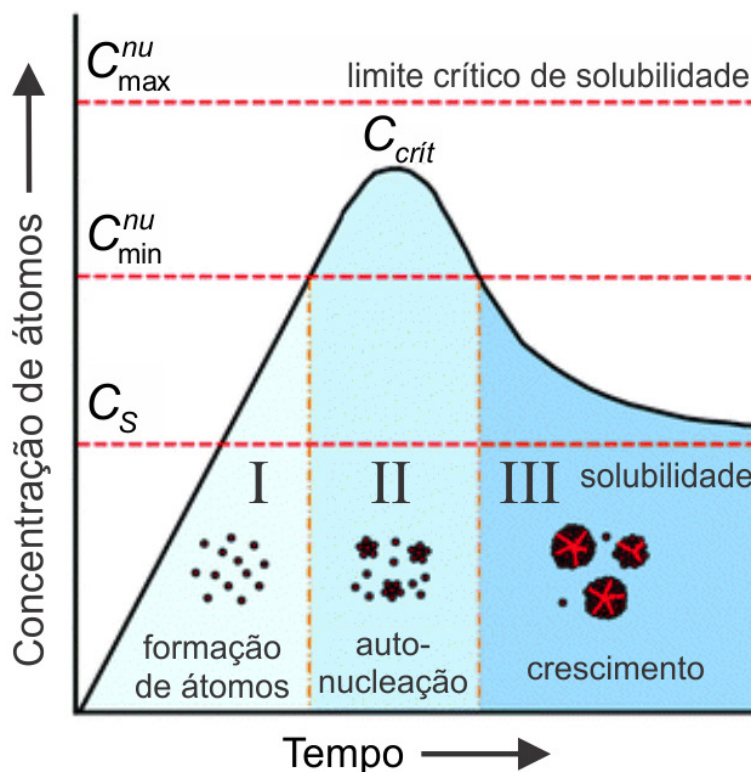


Figura 2.4: Modelo de LaMer que descreve a nucleação e crescimento de nanocristais como função do tempo de reação e concentração de átomos precursores (SUN, 2013).

O diagrama de LaMer é dividido em três fases. Na fase I a concentração de monômeros aumenta constantemente, porém não há formação de cristais. Quando uma concentração crítica  $C_{\text{crít}}$  é alcançada, na fase II, ocorre a supersaturação e, conseqüentemente, uma explosão de núcleos, diminuindo a concentração da solução. Há um limite natural para a supersaturação, em que a concentração de monômeros atinge seu valor máximo, e a posterior adição de monômeros só conduz a um aumento na taxa de nucleação. Quando a concentração de monômeros, constantemente consumida pela nucleação, diminui abaixo de  $C_{\text{min}}^{\text{nu}}$  não ocorre mais a formação de núcleos e os cristais começam a se formar na fase III. A taxa de crescimento chega a zero quando não há mais precursores na solução.

Os processos de nucleação e de crescimento regulam o tamanho das partículas e a morfologia dos produtos de reações de precipitação. Quando inicia-se a precipitação, numerosos pequenos cristalitos formam-se inicialmente (nucleação), mas tendem a agregar (crescimento) rapidamente para formar partículas maiores e termodinamicamente mais estáveis.

### 2.2.1 NUCLEAÇÃO

Nucleação é o processo de formação de uma nova fase dentro de outra, já existente. Ao atingir um tamanho crítico, as aglomerações atuam como ponto de partida para o desenvolvimento de uma nova fase cristalina, formando um núcleo.

A nucleação inicia-se numa solução supersaturada, em que existe um raio crítico de equilíbrio ( $R^*$ ), que depende das condições de síntese. Após a nucleação as partículas com  $R > R^*$  vão continuar crescendo, enquanto que aquelas com  $R < R^*$  irão dissolver. A energia de ativação da formação de cristais é dada por:

$$\Delta G^* = \frac{4\pi\sigma_{SL}R^{*2}}{3} = \frac{16\pi\sigma_{SL}^3v^2}{3k^2T^2\ln^2 S}, \quad (2.4)$$

onde  $\sigma_{SL}$  é a tensão superficial na interface sólido-líquido,  $v$  é o volume atômico de soluto,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura.

Dessa forma, para as condições estacionárias, a velocidade de nucleação homogênea,  $R_N$ , é dada por:

$$R_N = \left( \frac{dN}{dt} \right) \frac{1}{V} = A \exp \left[ \frac{-(\Delta G^*)}{kT} \right], \quad (2.5)$$

onde  $N$  é o número de núcleos formados por unidade de tempo por unidade de volume ( $V$ ) e  $A$  é um fator pré-exponencial que varia entre  $10^{25} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$  e  $10^{56} \text{ s}^{-1} \text{ m}^{-3}$ .

Combinando as equações (2.4) e (2.5), temos:

$$R_N = A \exp\left(\frac{-16\pi\sigma_{SL}^3 V^2}{3k^3 T^3 \ln^2 S}\right). \quad (2.6)$$

Portanto,  $R_N$  é uma função exponencial de  $S$ . Dessa forma,  $R_N$  continua a ser insignificante até certa supersaturação crítica ( $S^*$ ) ser alcançada.

## 2.2.2 CRESCIMENTO

O crescimento de nanopartículas pode ser limitado tanto pela difusão de átomos como pela reação química. A evidência experimental sugere que a maioria das reações de precipitação são limitadas pela difusão. Dessa forma, o gradiente de concentração e a temperatura tornam-se fatores predominantes na determinação da taxa de crescimento, conforme o material é incorporado na superfície das partículas através de transferência de massa a longa distância. A taxa de crescimento para um cristalito esférico em relação ao tempo é dada pela equação:

$$\frac{dr}{dt} = D\Omega\left(\frac{1}{\delta} + \frac{1}{r}\right)(C_b - C_i), \quad (2.7)$$

onde  $r$  é o raio do cristal,  $D$  é a difusividade,  $\Omega$  é o volume molar e  $\delta$  é a espessura da camada sobre a qual há diferença de concentração de soluto na solução ( $C_b$ ) e na vizinhança da superfície do cristal ( $C_i$ ).

A relação entre a concentração de soluto e o tamanho do cristal é estabelecida pela equação de Gibbs-Thomson:

$$C_e(r) \cong C_\infty \left( \frac{1 + 2\Omega\gamma}{R_G T r} \right), \quad (2.8)$$

onde  $\gamma$  é a tensão interfacial,  $R_G$  é a constante universal dos gases,  $T$  é a temperatura, e  $C_\infty$  é uma constante. Por fim, a relação entre a taxa de crescimento ( $G$ ) e a razão de sobressaturação ( $S$ ) pode ser expressa como uma equação de lei de potência:

$$G = \frac{dr}{dt} = k_G S^g, \quad (2.9)$$

onde  $k_G$  é a constante da taxa decrescimento e  $g$  determina o crescimento. Além disso, a relação dada pela equação (2.9) estabelece que a solubilidade de partículas aumenta com a diminuição do tamanho da partícula.

As equações apresentadas fornecem várias informações úteis sobre a precipitação de nanopartículas. Para produzir nanopartículas, o processo de nucleação deve ser relativamente

rápido, enquanto o processo de crescimento continua a ser relativamente lento. A formação de partículas com uma pequena distribuição de tamanhos exige ainda que os núcleos de todas as espécies sejam formados simultaneamente e sem nucleação posterior de partículas menores.

## 2.3 MATERIAIS SEMICONDUTORES

### 2.3.1 CONCEITOS BÁSICOS

Um material semiconductor pode ser definido como um sólido que apresenta energia de gap finita, geralmente abaixo de 4 eV, que resulta em moderadas densidades de carga e condutividade, quando a temperatura ambiente (GRAHN, 1999). Ao estudar as propriedades físicas de cristais semicondutores, necessita-se de um breve conhecimento a respeito de alguns conceitos usuais à sua descrição, como éxciton, raio de Bohr e massa efetiva.

Quando um material semiconductor absorve radiação eletromagnética, um elétron pode ser promovido da banda de valência para a banda de condução, deixando um buraco na banda de valência, como mostrado na Figura 2.5. O elétron pode permanecer ligado ao buraco pela ação de uma interação eletrostática atrativa, da mesma forma que um elétron permanece ligado a um próton. Esse par elétron-buraco denomina-se éxciton, que pode modificar os espectros de absorção óptica, a baixas temperaturas, criando níveis energéticos no interior do gap do material, onde se esperaria não haver absorção (KITTEL, 2006).

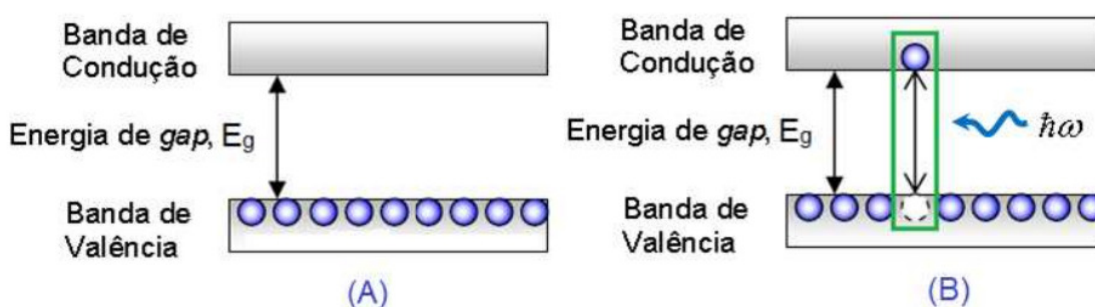


Figura 2.5: Representação da formação de um éxciton: (A) estado fundamental e (B) estado excitado.

Pode-se adotar o modelo de Bohr para o éxciton, onde o elétron se move em torno do buraco enquanto os dois transladam na estrutura cristalina do material semiconductor. A distância média entre o elétron e o buraco, enquanto se movem na rede cristalina, é denominada raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ), dado por (BÁNYAI; KOCH, 1993):



$$a_B = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_0e^2} \left( \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*} \right) = \frac{4\pi\epsilon_0\epsilon\hbar^2}{m_0e^2} \frac{1}{\mu^*}, \quad (2.10)$$

onde  $\epsilon$  é a permissividade relativa do meio que se encontra o elétron e o buraco,  $\epsilon_0$  é a permissividade do vácuo,  $m_e^*$  e  $m_b^*$  são as massas efetivas do elétron e do buraco, relativas à massa do elétron livre ( $m_0$ ), e  $\mu^*$  é a massa reduzida.

Um elétron se movendo entre os íons positivos da rede cristalina estará sob a influência de um potencial cristalino. Esse potencial se refere, basicamente, à interação coulombiana entre o elétron e os íons positivos da rede. Se houvesse apenas um íon, a interação seria dada pela lei de Coulomb. Porém, tem-se um arranjo periódico de íons, cuja periodicidade é refletida no potencial cristalino. Assim, o potencial torna-se uma função periódica da posição dos íons (OLIVEIRA, 2010).

A periodicidade do potencial é uma propriedade muito importante ao se estudar os sólidos cristalinos. Assim, não há necessidade de se conhecer a dependência do potencial cristalino com a posição do elétron na rede, mas apenas que essa relação seja periódica. Se o elétron fosse livre, seu espectro de energia seria contínuo e ele poderia possuir qualquer valor de energia. Ao considerar o potencial cristalino, como efeito da sua periodicidade, o espectro de energias permitidas para o elétron é desdobrado em regiões permitidas e proibidas (KITTEL, 2006).

Ao descrever o movimento de um elétron em uma banda, utiliza-se a descrição de um elétron livre, substituindo a sua massa  $m$  por uma quantidade chamada de massa efetiva  $m^*$ . Assim, a energia é dada pela equação (GAPONENKO, 1998):

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}. \quad (2.11)$$

Dessa forma, a massa efetiva refletirá as propriedades do cristal, ou seja, nela estão embutidas as interações do portador de carga com o meio no qual se move. A massa efetiva é uma característica de cada banda de energia e está associada à curvatura da banda e pode ser definida por (KITTEL, 2006):

$$m^* = \frac{\hbar^2}{\left( \partial^2 E / \partial k^2 \right)_{\bar{k}=k_0}}, \quad (2.12)$$

onde  $k_0$  corresponde a um máximo ou a um mínimo de uma banda. As massas efetivas do elétron ( $m_e^*$ ) e do buraco ( $m_b^*$ ) são usadas nos cálculos teóricos. Na Tabela 2.1 são listadas algumas propriedades para o ZnO.

Tabela 2.1: Alguns parâmetros para o ZnO: massa efetiva de elétrons ( $m_e^*$ ), massa efetiva de buracos ( $m_b^*$ ), ambas dadas em unidades da massa do elétron livre ( $m_0$ ), permissividade relativa ( $\epsilon$ ), energia de ligação do éxciton ( $E_{exc}$ ) e raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ) (PEARTON *et al.*, 2005).

$m_e^*$	$m_b^*$	$\epsilon$	$E_{exc}(\text{meV})$	$a_B(\text{nm})$
0,24	0,59	8,656	60	2,7

### 2.3.2 CONFINAMENTO QUÂNTICO

Em semicondutores, o comprimento de onda de de Broglie do elétron e do buraco ( $\lambda_e$  e  $\lambda_b$ ), assim como o raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ), podem ser consideravelmente maiores do que seu parâmetro de rede ( $I_C$ ). Portanto, é possível desenvolver estruturas que possuem uma, duas ou três dimensões comparáveis, ou até mesmo menores, a  $\lambda_e$ ,  $\lambda_b$  e  $a_B$ , mas ainda maiores que  $I_C$ . Essas estruturas apresentam confinamento quântico (GAPONENKO, 1998), que pode alterar significativamente as propriedades ópticas dos materiais, modificando a estrutura eletrônica de estados “quase contínuos”, presentes em semicondutores com propriedades de BULK, para estados discretos, assemelhando-se aos de átomos e moléculas (EFROS; EFROS, 1982). Por terem o movimento limitado a uma região reduzida, os portadores sofrem um aumento da energia cinética, fazendo com que os estados permitidos de energia sofram deslocamentos entre si, deslocando o gap de absorção para maiores energias (PRIERO, 1998).

Um NC semiconductor esférico de raio  $R$  possui confinamento quântico se a relação dada pela equação:

$$I_c \ll R \approx a_B \quad (2.13)$$

for satisfeita, onde  $I_C$  é o parâmetro de rede do semiconductor. A principal consequência da relação dada pela equação (2.13) é que os estados desse sistema podem ser descritos como estados de Bloch, onde as funções de onda de uma partícula são dadas por:

$$\psi(\vec{r}) = \varphi(\vec{r})u(\vec{r}), \quad (2.14)$$

onde  $\varphi(\vec{r})$  é a função envelope e  $u(\vec{r})$  é a função de Bloch que descreve a periodicidade da rede, isto é  $u(\vec{r} + \vec{n}) = u(\vec{r})$ .

Portanto, a dimensão de alguns parâmetros de rede é suficiente para que sua estrutura seja considerada cristalina e semelhante àquela de um semiconductor com propriedades de BULK. Mesmo que os estados eletrônicos sejam perturbados pelo confinamento quântico, a extensão do NC é suficiente para que os núcleos atômicos se mantenham essencialmente nas mesmas posições da rede cristalina que um semiconductor com propriedades de BULK

(EFROS; EFROS, 1982). Dessa maneira, a aproximação da massa efetiva se torna válida, simplificando o problema. Assim, para encontrar as autofunções e os respectivos autovalores, deve-se resolver o Hamiltoniano que governa a função envelope, dada pela equação:

$$H = -\frac{\hbar^2}{2m_e^*} \nabla_e^2 - \frac{\hbar^2}{2m_b^*} \nabla_b^2 + V(\vec{r}_e) + V(\vec{r}_b) - \frac{e^2}{\epsilon |\vec{r}_e - \vec{r}_b|}, \quad (2.15)$$

onde os dois primeiros termos representam a energia cinética do elétron (e) e do buraco (b), os dois termos seguintes representam o potencial (V) experimentado pelo elétron e pelo buraco e o último termo representa a interação coulombiana entre o elétron e o buraco, sendo  $\epsilon$  a permissividade relativa do semicondutor.

Três regimes de confinamento quântico são definidos a depender da relação entre o raio do NC (R) e o raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ), como mostrado na Tabela 2.2.

Tabela 2.2: Relação entre a dimensão do nanocristal e o raio de Bohr do éxciton para os três regimes de confinamento quântico (EFROS; EFROS, 1982; GAPONENKO, 1998).

	Regime de confinamento	Portadores com movimento confinado
$R \ll a_B$	Forte	Elétrons e Buracos
$R \approx a_B$	Intermediário	Elétrons
$R \gg a_B$	Fraco	Éxcitons

O confinamento quântico em NCs é fortemente dependente do tamanho e das características de cada material, conforme apresentado na Tabela 2.2. Como consequência do aumento da dimensionalidade, o gap de energia dos NCs diminui. Esse comportamento pode ser observado tanto a partir de espectros de absorção quanto a partir de espectros de emissão, pelo deslocamento de suas correspondentes bandas para menores energias. Contudo, a partir de determinado raio, muito maior que o raio de Bohr do éxciton ( $a_B$ ), o confinamento quântico torna-se cada vez mais fraco e, assim, o NC começa a exibir propriedades de BULK (sem confinamento quântico).

A variação do gap de energia ( $\Delta E$ ), em função do tamanho do NC, depende de  $a_B$  de cada material. Essa variação para um NC, em um regime de confinamento forte, é dada por:

$$\Delta E = \frac{\hbar^2 \pi^2}{2\mu^* R^2}, \quad (2.16)$$

onde R é o raio do NC e  $\mu^*$  é a massa efetiva reduzida, dada pela relação:

$$\frac{1}{\mu^*} = \frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_b^*}, \quad (2.17)$$

onde  $m_e^*$  e  $m_b^*$  são, respectivamente, as massas efetivas do elétron e do buraco. Como  $a_B$  é inversamente proporcional às massas efetivas dos portadores (elétrons e buracos), de acordo com a equação (2.10), então será diretamente proporcional a  $\Delta E$ . Portanto, quanto maior  $a_B$ , maior será  $\Delta E$  em função de  $R$ . A Figura 2.6 mostra essa variação do gap de energia de uma grande variedade de semicondutores para a região ultravioleta ao infravermelho.

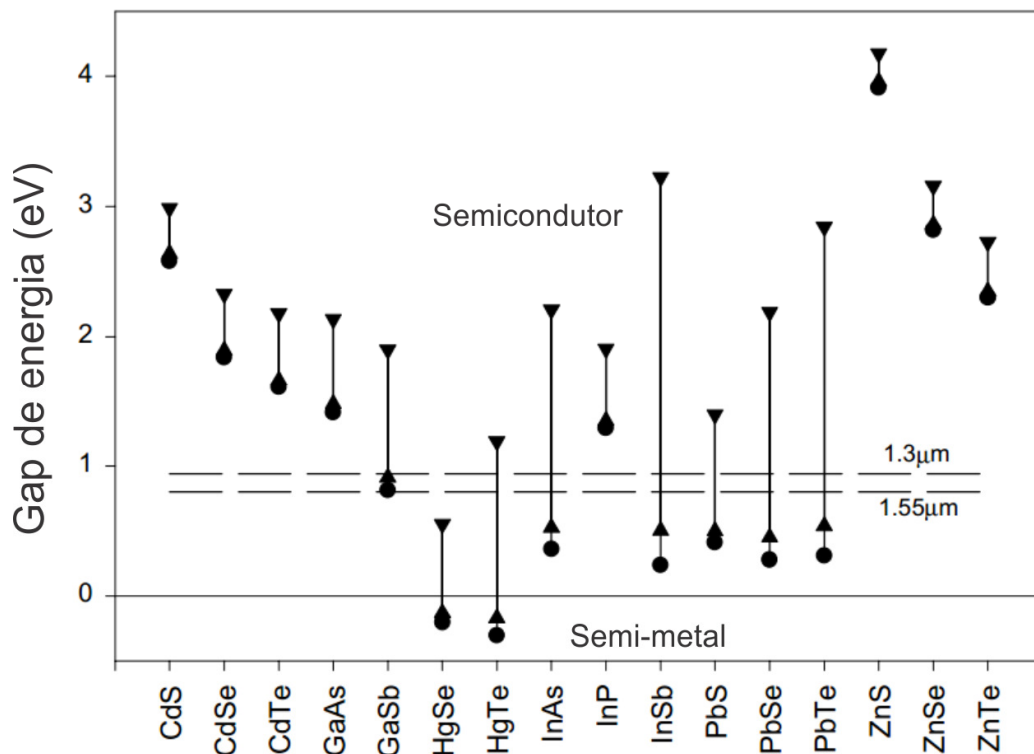


Figura 2.6: Região de controle do gap de energia de vários semicondutores em função do tamanho do nanocristal. Em ● o gap do “BULK”, em ▲ o gap de nanocristais com raio de 10 nm e em ▼ o gap de nanocristais com raio de 3 nm. As setas tracejadas horizontais compreendem a região de comunicação óptica (HARRISON *et al.*, 2000).

Para os semicondutores ZnS ( $a_B = 1,7$  nm e  $E_g = 3,68$  eV) e ZnSe ( $a_B = 2,8$  nm e  $E_g = 2,7$  eV),  $\Delta E$  é relativamente pequena quando comparada a de outros semicondutores, como o InSb ( $a_B = 67,5$  nm e  $E_g = 0,18$  eV) (GRAHN, 1999). Para o semicondutor ZnO, o comportamento dessa variação de energia em função do tamanho do NC é semelhante ao dos semicondutores ZnS e ZnSe, uma vez que apresenta  $a_B$  relativamente pequeno e  $E_g$  relativamente grande. A Figura 2.7 mostra o comportamento da variação do gap de energia em função do diâmetro de NCs de ZnO, em um regime de confinamento forte. Observa-se que

a variação do gap de energia é muito pequena para NCs de ZnO, com diâmetros acima de 10 nm. Nesse contexto, espera-se que a partir desse diâmetro, o deslocamento das bandas de absorção e emissão excitônica de NCs de ZnO seja relativamente pequeno.

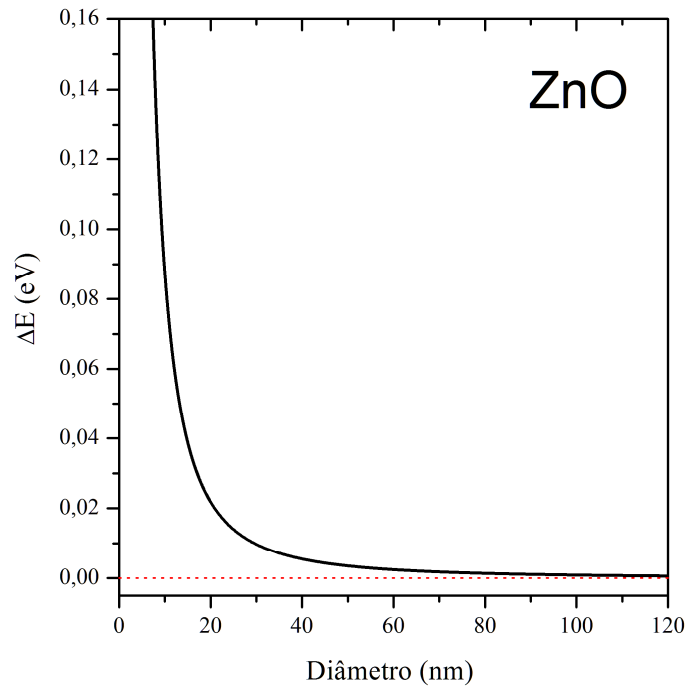


Figura 2.7: Variação do gap de energia em função do diâmetro de nanocristais de óxido de zinco, em um regime de confinamento forte, calculado a partir da equação (2.16), considerando os dados da Tabela 2.1. A linha tracejada indica  $\Delta E = 0$ , ou seja, quando os nanocristais não apresentam mais confinamento quântico.

A Figura 2.8 mostra uma representação simplificada das modificações introduzidas nos diagramas de níveis de energia devido ao efeito do tamanho. Quanto menor o tamanho do NC, maior será o afastamento entre os níveis de energia, tornando-os discretos.

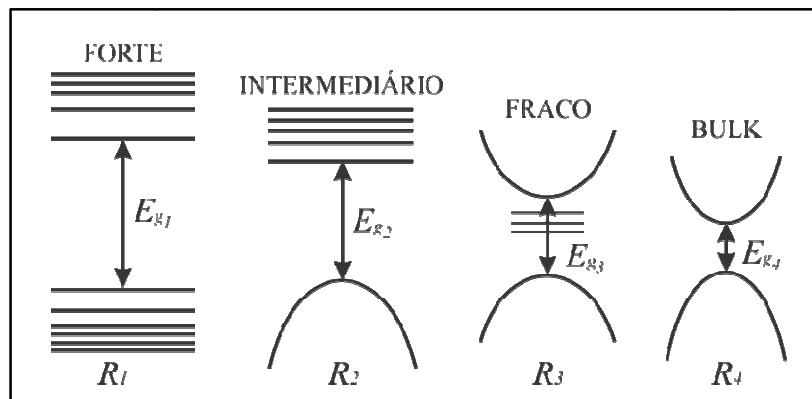


Figura 2.8: Representação do diagrama de energia para os diferentes regimes de confinamento quântico devido ao efeito do tamanho, onde  $R_1 < R_2 < R_3 < R_4$  (NETO, 1992).

Verifica-se a presença dos níveis de éxciton logo abaixo da banda de condução para o regime de confinamento fraco. O aparecimento desses níveis é causado pela absorção de um fóton com a criação de um éxciton (KITTEL, 2006). Esses níveis não ocorrem para os regimes de confinamento forte e intermediário, devido à alta energia cinética dos portadores, impedindo que fiquem em um estado ligado.

No caso de restrição de tamanho em uma direção, temos uma estrutura bidimensional, chamadas de poços quânticos. No caso de confinamento em duas dimensões, a estrutura unidimensional é chamada de fio quântico. Se o movimento dos elétrons, buracos e excitons é restrito nas três direções, temos sistemas com dimensões quase nulas, que são chamamos de pontos quânticos (GAPONENKO, 1998).

## **CAPÍTULO 3**

### **3 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS**

Neste capítulo, são descritos os procedimentos experimentais quanto à síntese, processamento e caracterizações de nanopós de ZnO.

#### **3.1 METODOLOGIA DE SÍNTESE E PROCESSAMENTO**

Nanopós de ZnO foram sintetizados pelo método de precipitação química via solução aquosa, adotando três temperaturas de síntese (0°C, 25°C e 100°C), e submetidos a tratamentos térmicos de 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas.

##### **3.1.1 REAGENTES**

Todos os reagentes químicos empregados foram utilizados sem purificação adicional. Nitrato de zinco hexahidratado ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 99%) e hidróxido de sódio (NaOH, 99%) foram adquiridos de Sigma-Aldrich e preparados em água ultrapura.

##### **3.1.2 SÍNTESE E PROCESSAMENTO**

A Figura 3.1 mostra o aparato experimental utilizado na síntese de nanopós de ZnO a partir de duas soluções aquosas ( $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 M) e NaOH (4 M)), utilizando basicamente um rotor para agitar a solução, um banho de glicerina (ou gelo) para estabilizar a temperatura da solução de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  e uma bureta para adicionar a solução de NaOH, gota a gota. Isso, com o intuito de manter a temperatura constante durante a síntese dos nanopós de ZnO e favorecer a uniformidade de tamanho dos NCs.

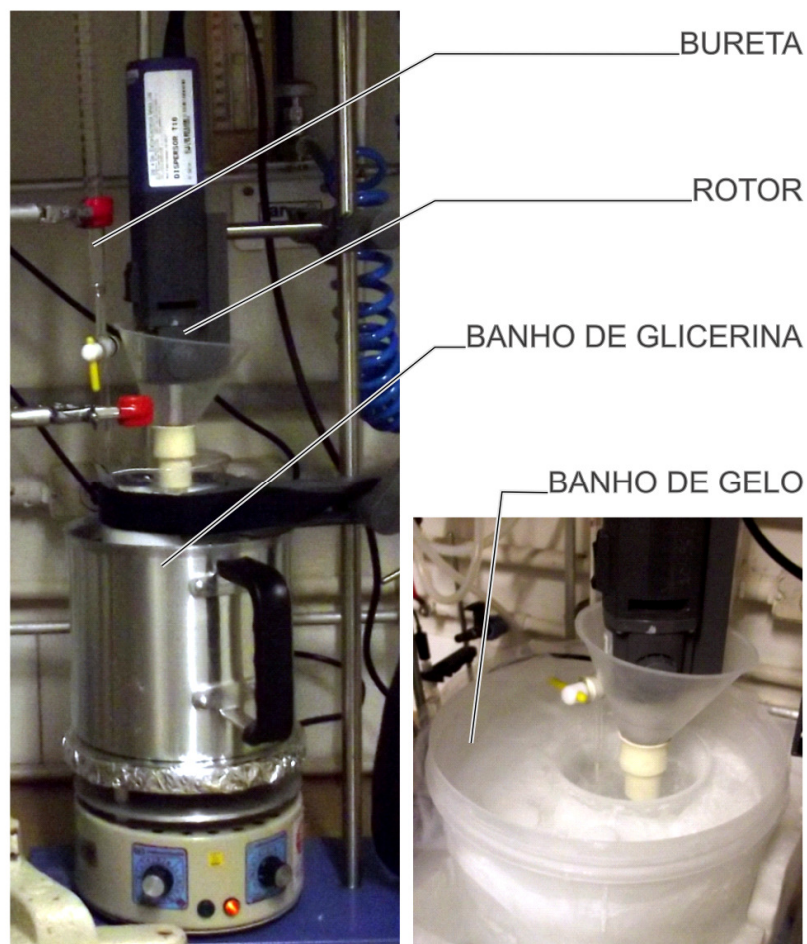
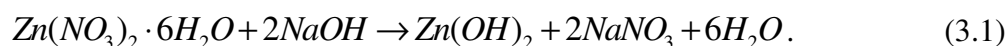
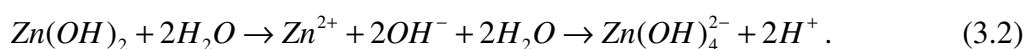


Figura 3.1: Aparato experimental utilizado na síntese de nanopós de ZnO.

O processo de síntese dos NCs de ZnO é esquematizado na Figura 3.2. Neste trabalho, preparou-se uma solução aquosa de 500 mL de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (2 M), sob três temperaturas de síntese (0°C, 25°C e 100°C), na etapa (a). Quando a temperatura da solução se estabilizou, adicionou-se 500 mL de solução aquosa de NaOH (4 M) gota a gota, sob agitação, até alcançar o pH 13, na etapa (b), produzindo uma solução que contém hidróxido de zinco ( $\text{Zn}(\text{OH})_2$ ), nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) e água ( $\text{H}_2\text{O}$ ), de acordo com a reação química:



À medida que NaOH é adicionado,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  se decompõe em íons de zinco ( $\text{Zn}^{2+}$ ) e de hidróxido ( $\text{OH}^-$ ), favorecendo a formação de íons zincato ( $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ ) e de hidrogênio ( $\text{H}^+$ ), de acordo com a reação química:

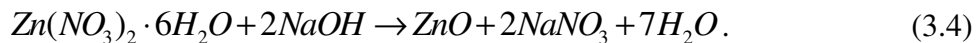


Quando a solução alcança o grau de supersaturação, são formados núcleos de ZnO a partir de  $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$ , de acordo com a reação química:





obtendo-se uma solução final, composta por ZnO, NaNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>O, de acordo com a reação química:



Essa solução foi agitada por 5 min, na etapa (c), mantida em repouso por 24 horas e purificada várias vezes, visando retirar NaNO<sub>3</sub> da solução. Os nanopós de ZnO foram centrifugados e, posteriormente, submetidos aos seguintes tratamentos térmicos: 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas em atmosfera ambiente (no ar). Obteve-se rendimento de material produzido em torno de 70%, em relação à quantidade esperada, de acordo com a reação química (equação (3.4)).

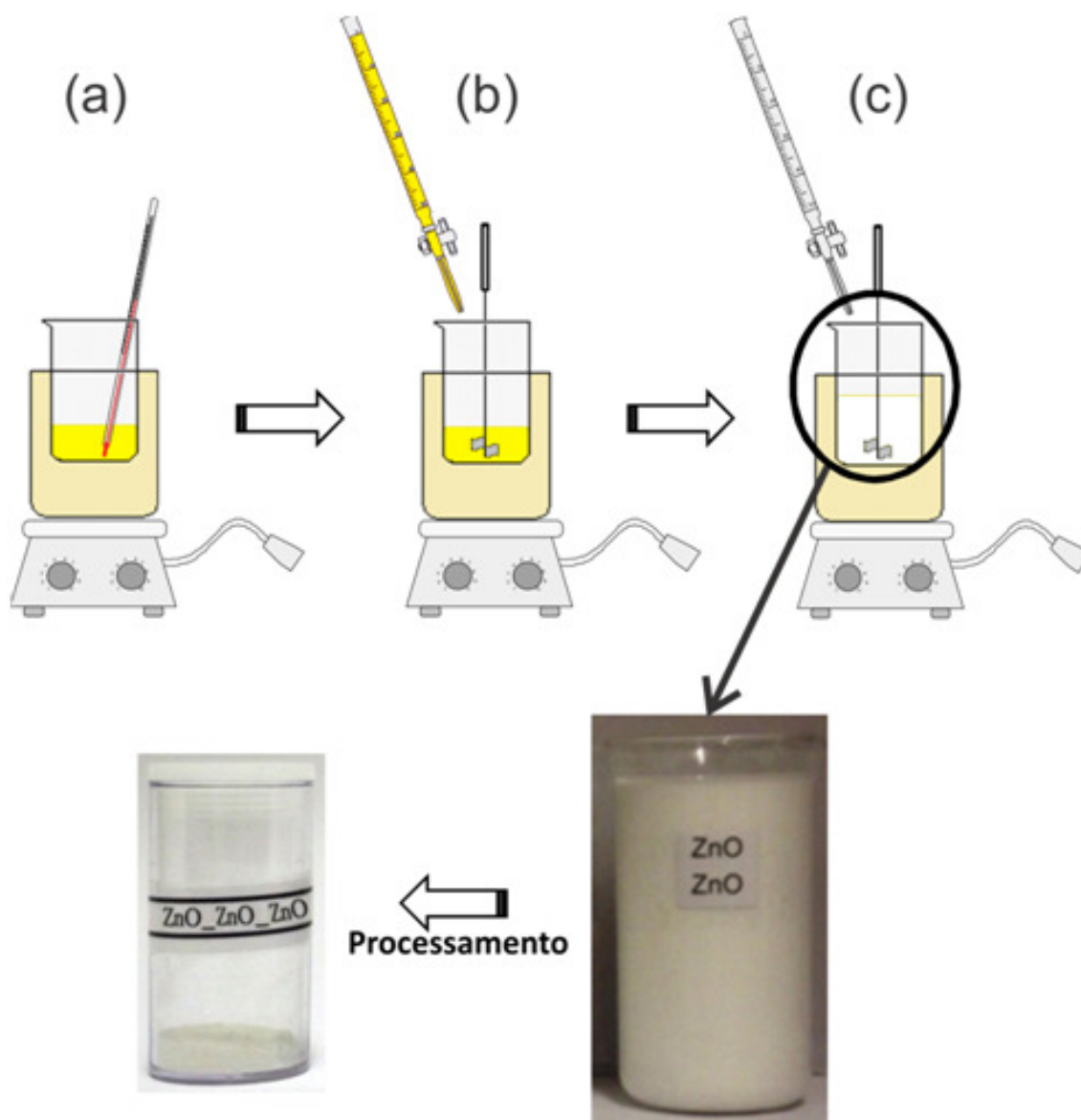


Figura 3.2: Esquema representativo do processo de síntese.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

A maioria dos equipamentos utilizados para caracterizar o material sintetizado encontra-se no LNMIS, que consta de vários laboratórios de apoio científico-acadêmico, tais como: Espectroscopia Óptica; Análise Térmica Diferencial; Fornos de Altas Temperaturas; Crescimento de Cristais, Compósitos e Colóides; Química e Computação.

O LNMIS conta com o apoio dos Laboratórios Multiusuário do Instituto de Física, do Instituto de Química e da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia, além de contar com centros de pesquisa em diversas universidades brasileiras, com os quais mantém colaborações científicas.

Foram realizadas medidas de análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), espectroscopia Raman (Raman), espectroscopia de fluorescência (FL), espectroscopia de absorção óptica (AO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

### 3.2.1 ANÁLISE TÉRMICA DIFERENCIAL (DTA)

A análise térmica diferencial é uma técnica que integra o estudo de diversos eventos termodinâmicos que ocorrem com os materiais em função da temperatura, como, por exemplo, decomposição, cristalização, fusão e sublimação. De maneira geral, esse experimento consiste em observar efeitos sobre as propriedades da amostra à medida que se varia a temperatura. Nesse experimento, a amostra e uma referência inerte são submetidas a regimes de temperaturas idênticas, a uma taxa controlada.

As temperaturas da amostra ( $T_A$ ) e da referência ( $T_R$ ) são detectadas a partir do potencial termoelétrico. Assim, quando ocorre um evento termodinâmico, a temperatura da amostra sofre uma variação diferente da programada, enquanto que a temperatura da referência permanece seguindo a mesma taxa de aquecimento. Como resultado, ocorre uma variação  $\Delta T = T_A - T_R$  registrada pelo calorímetro, como um pico ou um vale sobre a linha de base. Ao completar o evento termodinâmico, ocorre um fluxo de calor e o estado de equilíbrio é reassumido e, dessa forma,  $\Delta T$  retorna a um valor constante. O valor de  $\Delta T$  é proporcional à diferença de capacidade calorífica entre a amostra e a referência.

Toda transformação física se baseia na liberação ou absorção de calor, causando uma mudança no comportamento da temperatura da amostra. Assim, com essa técnica é possível determinar tais mudanças, registrando todas as variações de entalpia causadas por qualquer

alteração nas propriedades do material, como processos endotérmicos e exotérmicos (JURAITIS *et al.*, 1989).

A Figura 3.3 (a) apresenta o equipamento DTA-50 Shimadzu utilizado para realizar as análises térmicas, a Figura 3.3 (b) apresenta um esquema ilustrativo da parte interna do forno desse analisador, onde a amostra e a referência são submetidas a um regime de temperaturas idêntico e a Figura 3.3 (c) apresenta um termograma de DTA de uma amostra de nanopó de ZnO sintetizada neste trabalho, mostrando exemplos de fenômenos endo/exotérmicos.

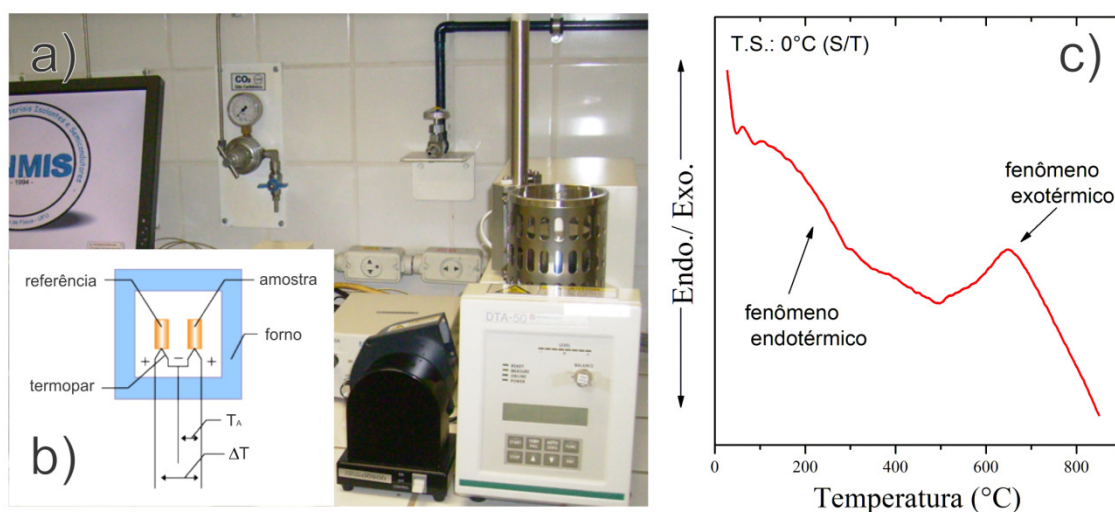


Figura 3.3: (a) Equipamento utilizado para análise térmica diferencial (DTA-50 Shimadzu). (b) Esquema ilustrativo da parte interna do forno do analisador (“<http://www.hitachi-hitec-science.com>,” 2015). (c) Exemplo representando fenômenos endo/exotérmicos para NCs de ZnO sintetizados neste trabalho, com temperatura de síntese em 0°C, sem tratamento térmico adicional.

Os termogramas de DTA foram obtidos em um analisador DTA-50 Shimadzu, com taxa de aquecimento de 20°C/min, em cadinhos de platina, sob atmosfera de nitrogênio com fluxo de 50 mL/min. Em cada medida foi utilizado cerca de 50 mg de amostra.

### 3.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

A técnica de difração de raios-X é fundamentada nos fenômenos de difração e interferência de ondas eletromagnéticas. A difração ocorre com ondas quando elas encontram um obstáculo ou abertura de dimensões na ordem de grandeza do seu comprimento de onda. A interferência entre duas ondas difratadas pode ser construtiva ou destrutiva a depender da diferença de comprimentos de onda entre elas (HALLIDAY; RESNICK; WALKER, 2003).

Max Von Laue realizou experimentos de difração de Raios-X, utilizando uma estrutura cristalina como rede de difração tridimensional. Os espectros eram registrados em películas fotográficas, formando padrões compostos por manchas elípticas regularmente dispostas. Willian L. Bragg concluiu que os padrões poderiam ser interpretados como resultado de reflexões de raios-X nos diferentes planos atômicos do cristal (BORGES, 1980).

Para que ocorram máximos de difração a partir de reflexões de raios-X pelos planos atômicos é necessário que algumas condições sejam satisfeitas. Considere a Figura 3.4, que mostra uma dada família de planos,  $(hkl)$ , caracterizada por uma distância interplanar ( $d_{hkl}$ ) com uma orientação, relativa ao feixe de raios-X, expressa pelo ângulo  $\theta$ .

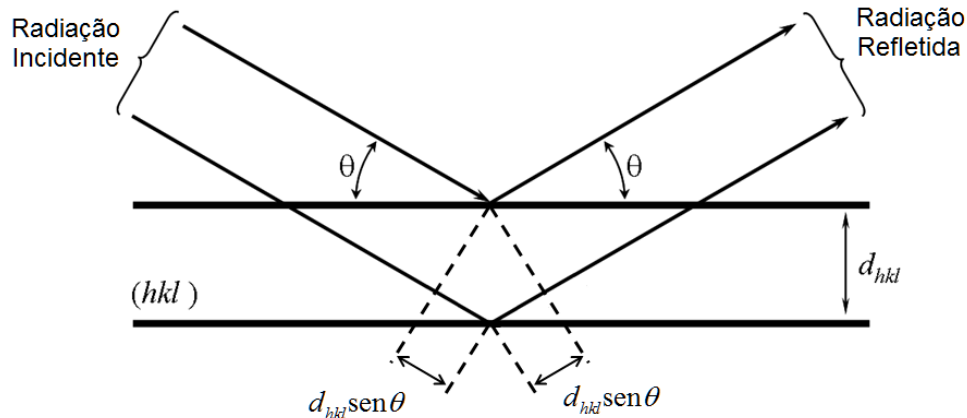


Figura 3.4: Representação da difração de raios-X por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância  $d_{hkl}$  (BORGES, 1980).

Parte da radiação incidente é refletida no primeiro plano e outra parte será refletida nos planos mais internos. Para que ocorra interferência construtiva entre as radiações refletidas por diferentes planos é necessário que a diferença dos percursos do raio incidente e do raio refletido seja um múltiplo inteiro do comprimento de onda ( $\lambda$ ) da radiação incidente. Portanto, pode-se escrever:

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda. \quad (3.5)$$

A equação (3.5) é a expressão formal da lei de Bragg. Um ângulo  $\theta$  que satisfaz essa condição é chamado de ângulo de Bragg. O número inteiro ( $n$ ) representa a ordem de difração, que significa a diferença de percurso medida em comprimentos de onda. Na caracterização de substâncias cristalinas inorgânicas, a radiação mais utilizada é a linha  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=1,54 \text{ \AA}$ ) (BORGES, 1980).

A difração de raios-X monocromáticos por um cristal é descontínua, ou seja, ocorre para valores de  $\theta$  específicos, dependendo da distância interplanar e do comprimento de onda

da radiação utilizada. Portanto, é de se esperar que um difratograma tivesse o caráter da Figura 3.5 (a). Porém, observa-se, experimentalmente, que para valores ligeiramente diferentes dos ângulos de Bragg ainda ocorre difração, como ilustrado na Figura 3.5 (b).

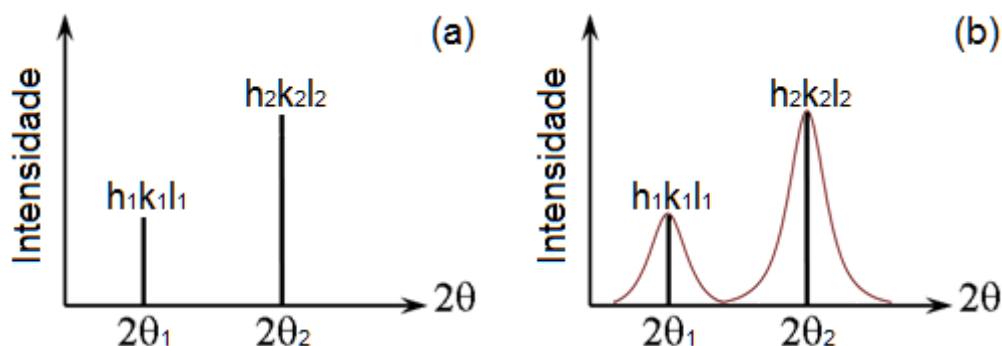


Figura 3.5: Esquema ilustrativo de picos de difração de raios-X por um cristal (a) ideal e (b) real (BORGES, 1980).

A largura a meia altura da curva mostrada na Figura 3.5 (b) pode ser determinada pela equação:

$$\beta = \frac{k\lambda}{\tau \cos \theta_B} \quad (3.6)$$

onde  $k$  é um fator de forma,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação refletida pelos planos cristalinos,  $\tau$  é o tamanho do cristal e  $\theta_B$  é o ângulo que satisfaz a condição de Bragg. A equação (3.6) é conhecida por fórmula de Scherrer (CULLITY, 1956).

A técnica consiste em incidir um feixe de raios-X sobre uma amostra, mono ou policristalina, de forma que seja satisfeita a condição de Bragg, registrando todas as difrações estruturalmente possíveis, desde que suficientemente intensas (BORGES, 1980). Pela análise de difratogramas é possível determinar diversas características dos NCs que formam as amostras, tais como estrutura cristalina, parâmetros de rede, tamanho médio dos cristalitos e grau de cristalinidade (BORGES, 1980).

A identificação da estrutura cristalina é realizada pela comparação dos difratogramas obtidos com os dados da ficha padrão JCPDS (Joint Committee for Powder Diffraction Studies). Dessa forma, é possível verificar se outros compostos são formados durante a síntese.

Os parâmetros de rede podem ser calculados com a utilização do método Cohen, que consiste em resolver um conjunto de equações que relacionam dados experimentais com parâmetros esperados teoricamente através de uma função de extrapolação, determinada a partir do método dos mínimos quadrados para experimentos realizados em câmeras de

difração, pelo método de Debye-Scherrer (CULLITY, 1956). Como se trata de um conjunto de muitas equações que dependem de vários parâmetros, os parâmetros de rede foram determinados com a utilização do programa UnitCell (HOLLAND; REDFERN, 1997).

O tamanho médio dos cristalitos é determinado a partir dos difratogramas de DRX utilizando a fórmula de Scherrer, dada pela equação (3.6). Para determinar os parâmetros da dessa equação, a partir do difratograma, é necessário ajustar o pico principal por uma gaussiana, onde a largura a meia altura é corrigida a partir do difratograma da amostra padrão de silício. Neste trabalho, considerou-se que os cristalitos são esféricos ( $k = 0,9$ ).

Para determinar o grau de cristalinidade da amostra é necessário delimitar a região do difratograma que corresponde à fração amorfa, determinar as áreas correspondentes às frações cristalina e amorfa, por integração, e substituir esses valores na equação a seguir (DENARDIN, 2004; HAYAKAWA, 1997; ROCHA; DEMIATE; FRANCO, 2008):

$$GC(\%) = \frac{A_c}{A_c + A_a} \cdot 100, \quad (3.7)$$

onde  $A_c$  corresponde à área da fração cristalina e  $A_a$  à área da fração amorfa. A Figura 3-6 mostra a delimitação dessas áreas em um difratograma.

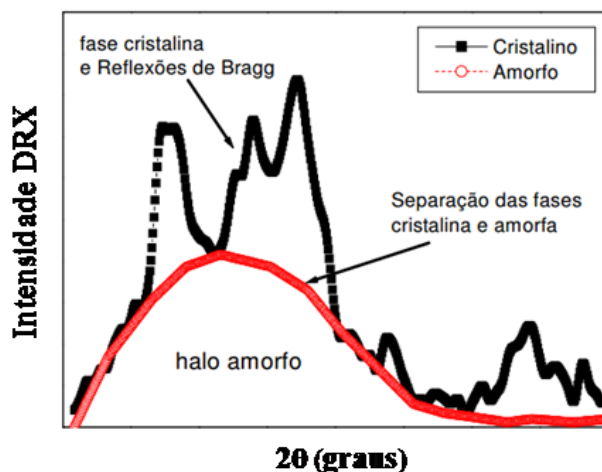


Figura 3-6: Difratograma típico do poli (tereftalato de etileno), indicando a área correspondente à fração amorfa (área abaixo da linha vermelha) e a área correspondente à fração cristalina (acima da linha vermelha) (DENARDIN, 2004).

As medidas de DRX foram realizadas em um Difratorômetro XRD-6000 Shimadzu, localizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia. Utilizou-se radiação monocromática  $\text{Cu-K}\alpha_1$  ( $\lambda=1,54056 \text{ \AA}$ ), no modo contínuo, com incremento de  $0,02^\circ$  no intervalo de  $5^\circ$  a  $90^\circ$ .

### 3.2.3 ESPALHAMENTO RAMAN

O espalhamento Raman consiste no espalhamento inelástico de radiação que incide na amostra, interagindo com seus modos normais de vibração. Esse processo é chamado de interação fóton-fônon. Sabe-se que quando um fóton é espalhado com energia maior ou menor que a do fóton incidente, a diferença de energia entre os fótons espalhados e os fótons incidentes fornece a energia dos modos normais de vibração do material.

O espalhamento Raman possui duas componentes: Stokes e Anti-Stokes. No primeiro caso, o fóton espalhado possui frequência menor do que a frequência do fóton incidente, ocorrendo emissão de fônons ópticos no sistema. No segundo, a frequência do fóton espalhado é maior que a frequência do fóton incidente, ocorrendo absorção de fônons no sistema. Quando ocorre a emissão ou absorção de apenas um fônon tem-se o espalhamento Raman de primeira ordem. No entanto, é possível ocorrer a emissão ou absorção de dois fônons, sendo chamado de espalhamento de segunda ordem. A Figura 3.7 representa o mecanismo das componentes Stokes e Anti-Stokes para espalhamentos Raman de primeira ordem.

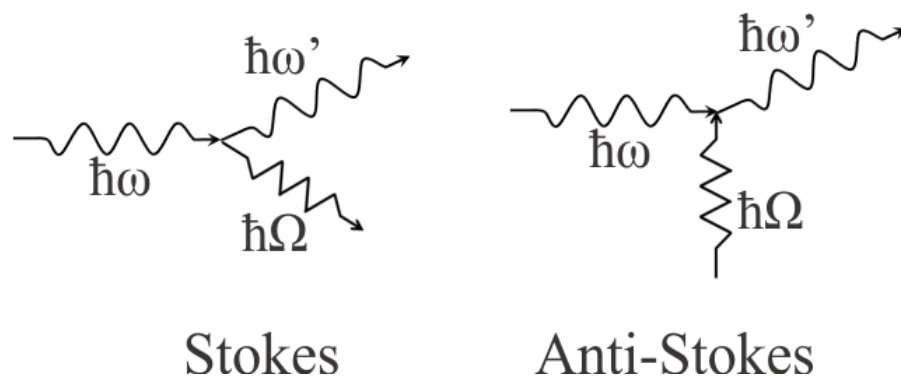


Figura 3.7: Espalhamento Raman de um fóton com emissão ou absorção de um fônon (KITTEL, 2006).

No espalhamento Stokes a interação do fóton incidente, que possui energia  $\hbar\omega$ , com o sistema resulta na emissão de um fônon óptico com energia  $\hbar\Omega$ , assim o fóton espalhado possui energia  $\hbar\omega' = \hbar(\omega - \Omega)$ . Enquanto que no Anti-Stokes ocorre absorção de um fônon óptico do sistema, onde a energia do fóton espalhado é dada por  $\hbar\omega' = \hbar(\omega + \Omega)$ . Pode-se observar claramente as duas componentes do espalhamento Raman no exemplo da Figura 3.8.

A intensidade da componente Stokes é cerca de duas ordens de grandeza maior que a intensidade da componente Anti-Stokes. Segundo a lei de distribuição de energias de Maxwell-Boltzman, isso se deve ao fato que 99% das moléculas se encontram no estado

vibracional de menor energia e, portanto, a probabilidade de transferência de energia que conduz ao espalhamento Raman Stokes é muito mais elevada que a do espalhamento Raman Anti-Stokes. Devido a tal diferença, trabalha-se, geralmente, medindo apenas o efeito Stokes.

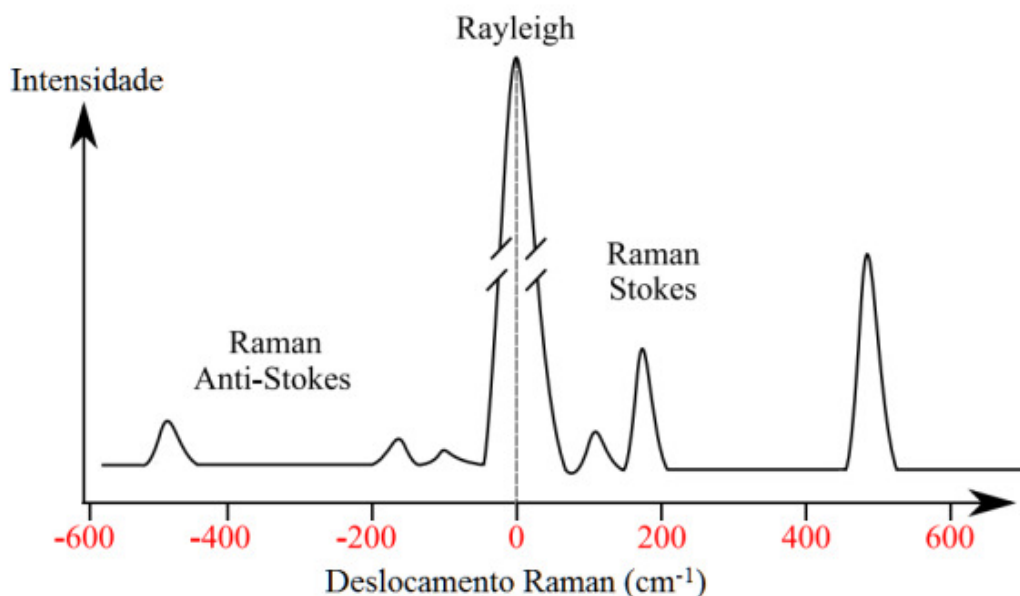


Figura 3.8: Espectro Raman mostrando as contribuições Stokes, Rayleigh e Anti-Stokes. Foi utilizado um laser verde (514,5 nm) como fonte de excitação. O valor da intensidade é proporcional ao número de fótons detectados de determinada frequência. O deslocamento Raman é a diferença de número de onda entre a luz espalhada inelasticamente e a radiação monocromática incidente. Como indicado, o espalhamento Rayleigh (com cerca 99,9% da intensidade) é o processo dominante (SCHUMM, 2008).

Espectros Raman são sensíveis à qualidade cristalina, defeitos estruturais e desordem em nanocristais de ZnO. Tais características dependem dos parâmetros de síntese (WAHAB *et al.*, 2007). Portanto, essa técnica pode ser utilizada para identificar estrutura cristalina de determinada amostra pela observação dos modos vibracionais característicos (COTTON, 1989), para avaliar o grau de desordem (LIMA *et al.*, 2008) e identificar a existência de defeitos (SCEPANOVIC *et al.*, 2006) na estrutura cristalina dos NCs.

As medidas de Raman foram realizadas em um Espectrômetro da Ocean Optics com linha de excitação em  $\lambda = 785 \text{ nm}$  e resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ , localizado no LNMIS e disponibilizado pelo Prof. Dr. Luiz Ricardo Goulart, coordenador do Laboratório de Biotecnologia do Instituto de Genética e Bioquímica da Universidade Federal de Uberlândia e da rede NANOBIOTEC.



### 3.2.4 FOTOLUMINESCÊNCIA (PL)

O fenômeno de fotoluminescência (PL) consiste na criação do par elétron-buraco (éxciton) pela absorção de radiação em um cristal. A energia dos fótons absorvidos deve ser maior que o gap de energia do cristal, para que ocorra a excitação dos elétrons da banda de valência para a banda de condução. Em seguida ocorre termalização, que é a relaxação dos elétrons para o fundo da banda de condução e do buraco para o topo da banda de valência, através da emissão de fônons (recombinação não-radiativa). Posteriormente, ocorre a recombinação dos elétrons e buracos por emissão espontânea de fótons (recombinação radiativa). Os fótons emitidos são detectados para realizar análise espectral. A Figura 3.9 ilustra o fenômeno descrito.

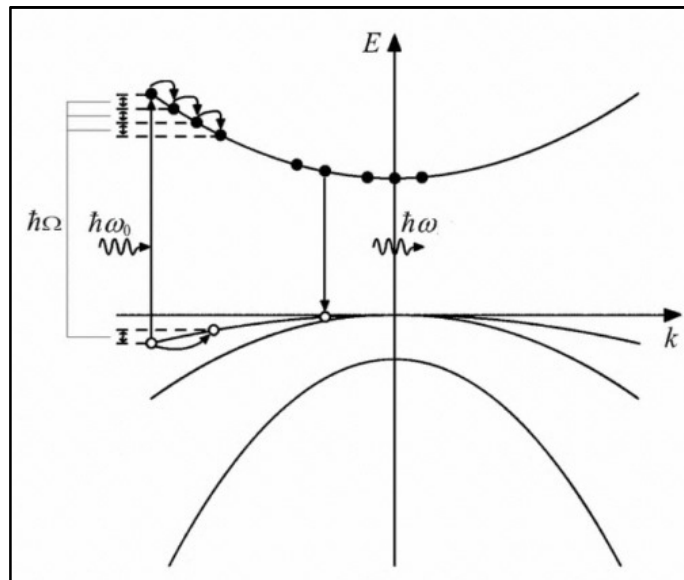


Figura 3.9: Representação dos processos de excitação e relaxação dos portadores na fotoluminescência de semicondutores (ROGACH, 2008).

A recombinação radiativa pode ocorrer diretamente entre portadores (elétrons e buracos) ocupando o mínimo de energia das respectivas bandas ou em níveis energéticos no interior do gap do material, devido a impurezas e/ou defeitos. Tais níveis podem ser doadores ( $E_d$ ), ionizados positivamente, ou aceitadores ( $E_a$ ), ionizados negativamente (YU; CARDONA, 2010). A Figura 3.10 ilustra as novas vias de recombinação radiativa.

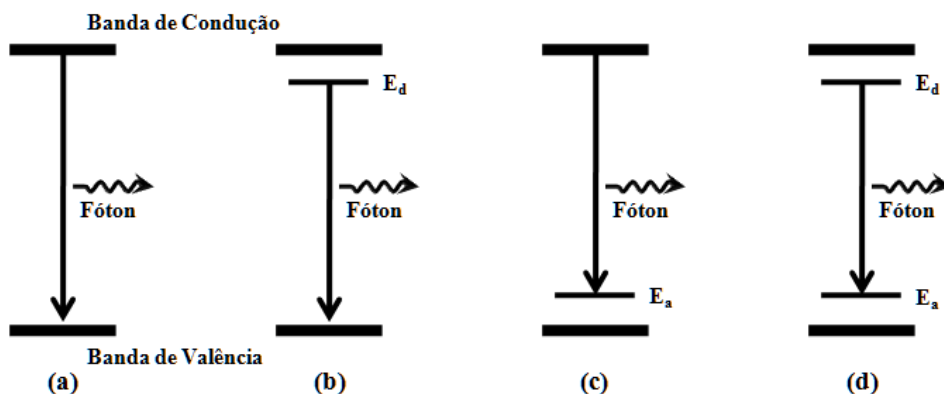


Figura 3.10: (a-d) Processos de recombinação radiativa de portadores. (a) Recombinação banda a banda; (b) Recombinação através de um nível doador; (c) Recombinação através de um nível aceitador; (d) Recombinação entre um nível doador e um nível aceitador (FILHO, 1993; TRIBOULET; SIFFERT, 2010).

A partir da análise de espectros de fotoluminescência é possível acompanhar a cinética de crescimento de nanocristais, observando-se a evolução da(s) banda(s) de emissão, quanto à posição, forma e largura de banda. Além disso, é possível verificar a existência de níveis devido a defeitos nos nanocristais (FENG *et al.*, 2010).

Os espectros de FL foram obtidos em um Espectrofluorímetro Cary Eclipse (VARIAN) com linha de excitação em  $\lambda = 300$  nm e resolução de 1 nm, localizado no LNMIS, disponibilizado pelo Prof. Dr. Luiz Ricardo Goulart, coordenador do Laboratório de Biotecnologia do Instituto de Genética e Bioquímica da Universidade Federal de Uberlândia e da rede NANOBIOTEC. Para realizar as medidas, os nanopós de ZnO foram dispersos, por ultrassonificação, em água ultrapura, com concentração de 0,5 mg/mL

### 3.2.5 ABSORÇÃO ÓPTICA (AO)

O experimento de AO consiste em incidir um feixe de radiação monocromática sobre uma amostra, registrando o decréscimo de intensidade dos fótons refletidos, ou seja, a absorbância. Os espectros são obtidos pela utilização de acessórios apropriados para cada região espectral de interesse, para que se possa investigar adequadamente cada amostra.

A partir da análise de espectros de AO pode-se determinar o gap de energia dos NCs. Dessa forma, pode-se verificar se o material apresenta propriedade de confinamento quântico, evidenciado pelo aumento no valor do gap com a diminuição do tamanho do cristalito (GOSWAMI; SHARMA, 2010; VISWANATHA; SANTRA; SARMA, 2009). Isso possibilita acompanhar a cinética de crescimento desses NCs (BRUS, 1984).

O valor do gap de energia dos nanocristais sintetizados é obtido utilizando-se o método proposto por Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966), esquematizado na Figura 3.11:

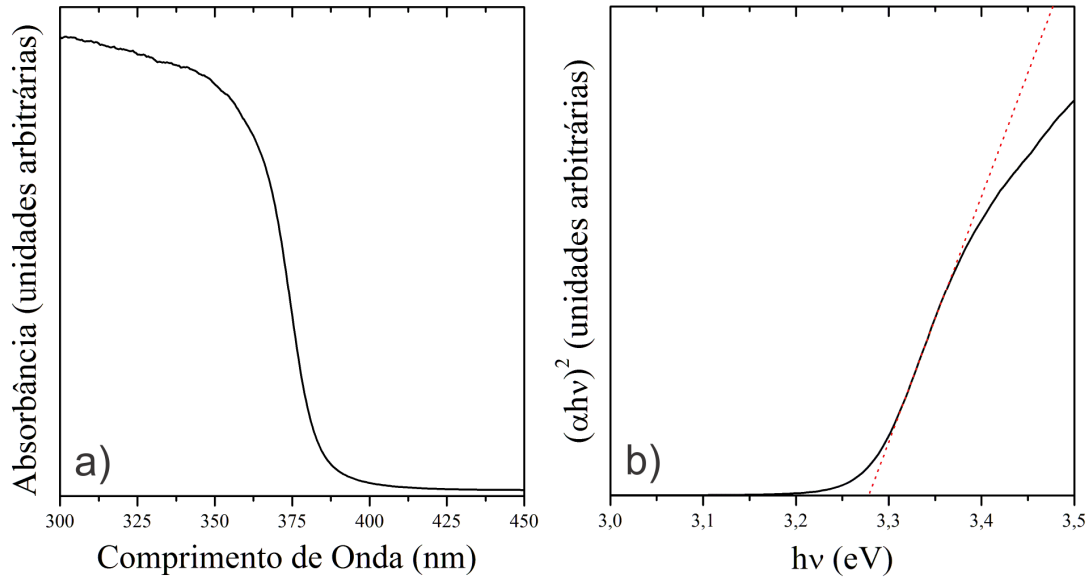


Figura 3.11: Determinação do gap de energia a partir do método Tauc para NCs de ZnO sintetizados neste trabalho, com temperatura de síntese em 0°C, sem tratamento térmico adicional. (a) Espectro de absorção. (b) Gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$ . A equação de reta da linha tracejada é dada pela relação de Tauc.

Esse método consiste em plotar o gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$  (Figura 3.11 (b)), onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção e  $h\nu$  é a energia dos fótons absorvidos, a partir do espectro de absorção (Figura 3.11 (a)), com a utilização das equações a seguir:

$$\alpha = \frac{2,303}{t} \cdot A \quad (3.8)$$

e

$$E = h\nu = \frac{1239,8}{\lambda} \quad (3.9)$$

A equação (3.8) é uma consequência da Lei de Beer, onde  $A$  é a absorbância e  $t$  é a espessura da amostra. Na equação (3.9),  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência da radiação e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação.

A relação de Tauc é dada pela equação:

$$\alpha h\nu = A(h\nu - E_g)^n, \quad (3.10)$$

onde  $A$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_g$  é o gap de energia e  $n$  é um índice que depende das características do material. No caso do ZnO, que possui gap direto,  $n = 0,5$  (RUSDI *et al.*, 2011).

A determinação do gap consiste em ajustar uma reta na região linear do gráfico  $(\alpha h\nu)^2 \times h\nu$  (Figura 3.11 (b)) e extrapolar essa reta para que intercepte o eixo das abscissas, pois para  $(\alpha h\nu)^2 = 0$  é possível isolar  $E_g$  na relação de Tauc (RUSDI *et al.*, 2011).

As medidas de AO foram realizadas em um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR Shimadzu UV-3600 equipado com esfera integradora ISR-3100, no modo reflectância difusa, operando de 190 nm a 1000 nm e resolução de 1 nm.

### 3.2.6 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A técnica de MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons para explorar a superfície de uma amostra e transmitir o sinal do detector a uma tela catódica cuja varredura está sincronizada com a do feixe incidente. O sinal da imagem resulta da interação do feixe incidente com a superfície da amostra.

Geralmente, os instrumentos possuem como fonte de elétrons um filamento de tungstênio aquecido. O feixe é acelerado pela tensão entre o filamento e o ânodo. Em seguida, o feixe é focalizado sobre a amostra por um conjunto de Lentes. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser detectados e convertidos em sinal de vídeo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

O microscópio eletrônico de varredura é utilizado em várias áreas do conhecimento, como eletrônica, geologia, engenharia dos materiais etc. A partir da análise de imagens de MEV é possível obter informações sobre morfologia de uma amostra sólida. Uma característica muito importante desse equipamento é a aparência tridimensional das imagens das amostras (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007).

As medidas de MEV foram realizadas em um Microscópio Eletrônico de Varredura Zeiss, modelo EVO MA 10, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da Faculdade de Engenharia Química da Universidade Federal de Uberlândia pela coordenadora Francielle Batista. As amostras foram recobertas com ouro.

## CAPÍTULO 4

### 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações das amostras de nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, sem qualquer tipo de tratamento térmico adicional.

##### 4.1.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

###### 4.1.1.1 Termogramas de análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 4.1 apresenta os termogramas de DTA dos nanopós de ZnO, em que observam-se três eventos endotérmicos, em A (100°C), B(190°C) e D (780°C), e um exotérmico, em C (640°C). O evento A é atribuído à remoção de água adsorvida fisicamente (ZAK *et al.*, 2011). O evento B está relacionado à decomposição de Zn(OH)<sub>2</sub> em ZnO (HASSAN *et al.*, 2012), uma vez que tal composto apresenta temperatura de decomposição entre 125°C e 196°C (MA; ZACHARIAH, 2010). Observa-se para a amostra sintetizada a 0°C que a temperatura final de decomposição do Zn(OH)<sub>2</sub> está em torno de 300°C, enquanto que, para as sintetizadas a 25°C e 100°C está em torno de 270°C. Isso dá fortes indícios que a amostra sintetizada a 0°C possui maior densidade de Zn(OH)<sub>2</sub> do que as sintetizadas a 25°C e 100°C. Esse resultado já é esperado, uma vez que o aumento da temperatura de síntese favorece o incremento da solubilidade do Zn(OH)<sub>2</sub>. Dessa forma, quanto menor a temperatura de síntese maior deve ser a densidade de Zn(OH)<sub>2</sub> na amostra. O evento C está relacionado com a mudança de morfologia dos NCs de ZnO (RUSDI *et al.*, 2011). Observa-se que os termogramas das amostras apresentam curvas com formas diferentes, dando indícios que a temperatura de síntese influencia na morfologia dos NCs. As amostras sintetizadas a 25°C e 100°C apresentam eventos térmicos semelhantes, como a extensão do evento B e a intensidade do evento C, em relação à altura final da curva. Isso dá indícios que as amostras sintetizadas a 25°C e 100°C possuem cristalinidades e morfologias semelhantes, diferentes da amostra sintetizada a 0°C. O evento D está relacionado à sublimação de zinco, que ocasiona o

surgimento de intersticiais e vacâncias de zinco na estrutura dos NCs de ZnO (DJELLOUL; RABADANOV, 2004; YANG, XIAOTIAN *et al.*, 2003).

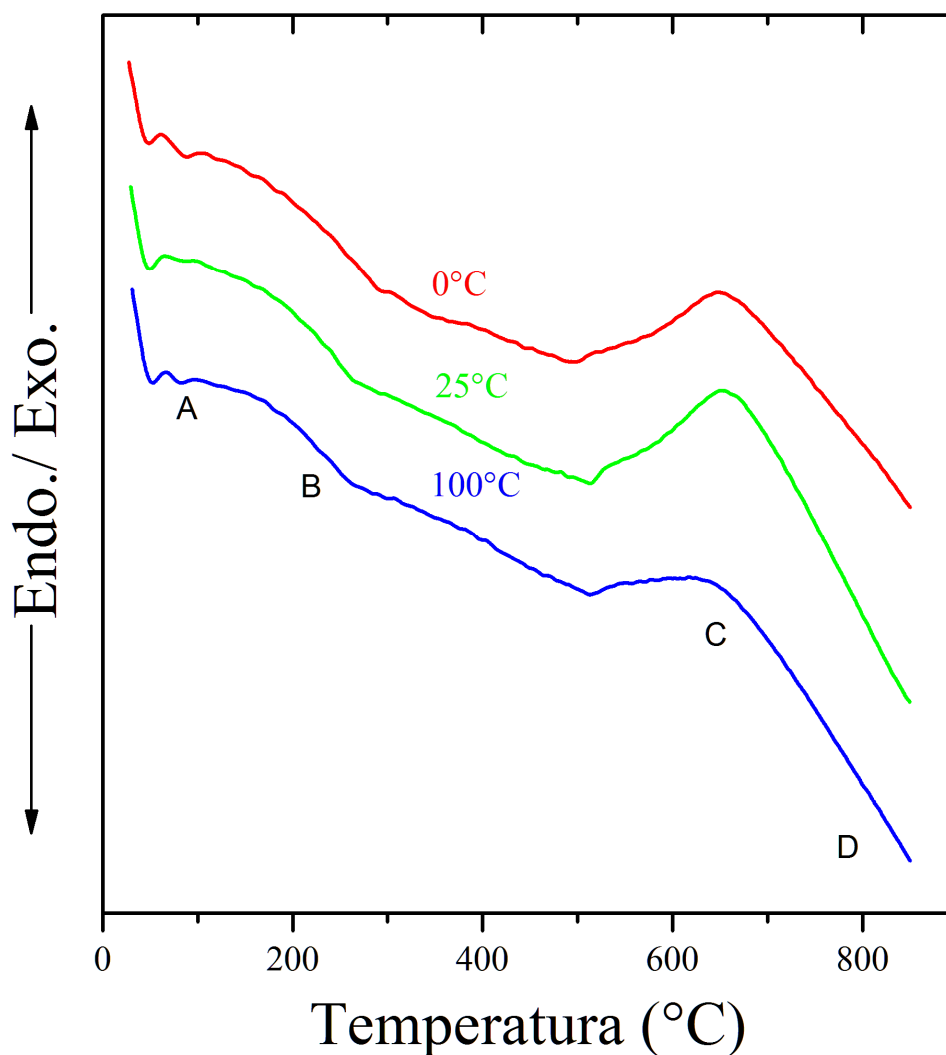


Figura 4.1: Termogramas de DTA dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Os índices indicam os processos termodinâmicos que ocorrem com as amostras.

## 4.1.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

### 4.1.2.1 Difratomogramas de difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.2 apresenta os difratogramas de DRX a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C e os cartões padrões de  $\text{Na}(\text{NO}_3)$ ,  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  e ZnO para comparação.

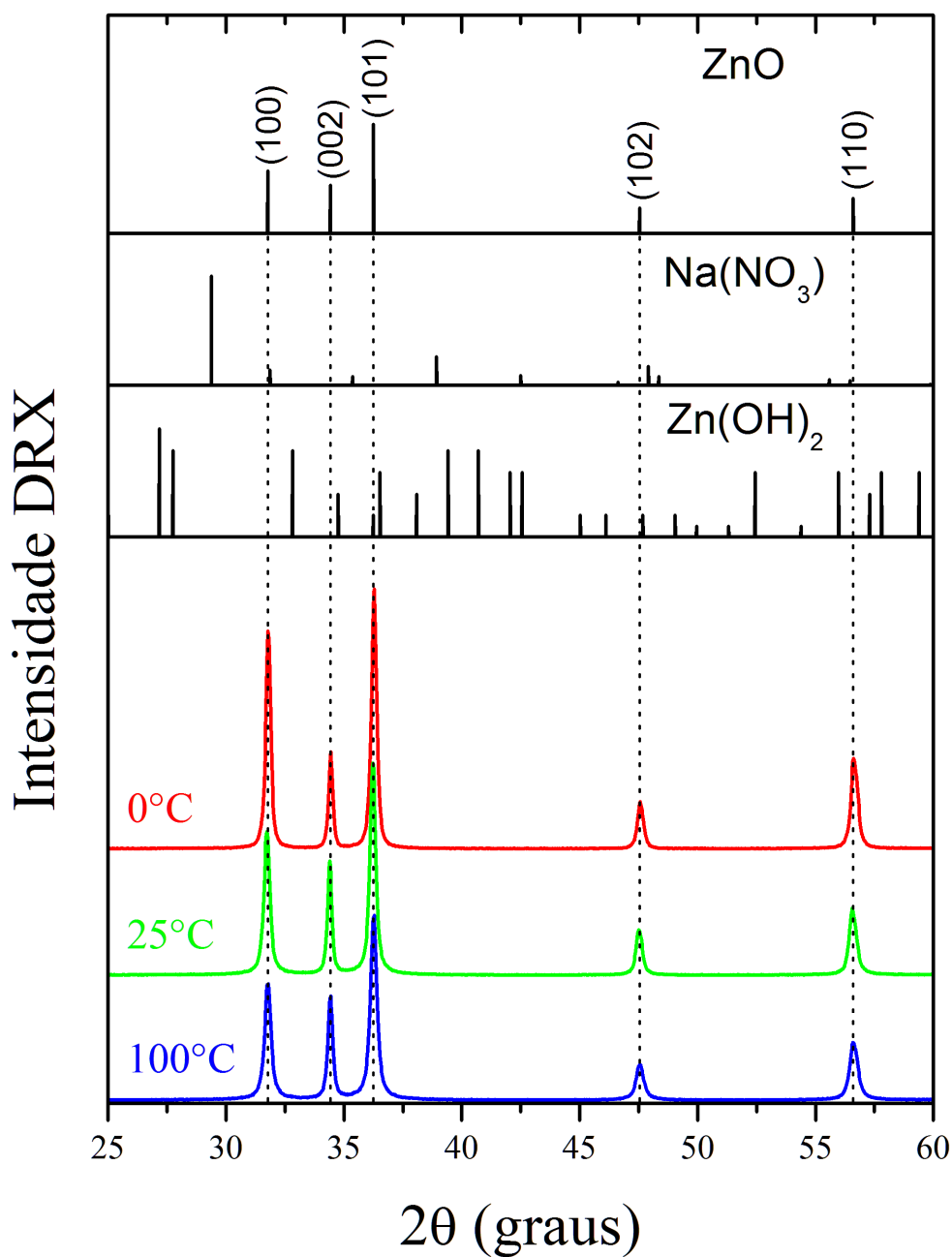


Figura 4.2: Difrátogramas de DRX a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. Cartões padrões de ZnO (JCPDS 36-1451), Na(NO<sub>3</sub>) (JCPDS 36-1474) e Zn(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 38-0385).

Observa-se que todos os picos de difração de Bragg correspondem a ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451), dando fortes indícios da formação majoritária de NCs de ZnO. Apesar de ter sido observado nos termogramas de DTA (Figura 4.1) a presença de Zn(OH)<sub>2</sub>, provavelmente esse composto encontra-se na fase amorfa (ZHOU *et al.*, 2002). A Tabela 4.1 mostra os valores obtidos para o grau de cristalinidade, tamanho médio, parâmetros de rede e razão axial dos NCs de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C.

Tabela 4.1: Grau de cristalinidade (GC), tamanho médio ( $\tau$ ), parâmetros de rede ( $a_0$  e  $c_0$ ) e razão axial ( $c_0/a_0$ ) dos nanocristais de ZnO.

T.S.	GC (%)	$\tau$ (nm)	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$
0°C	84	47	3,2484	5,2047	1,6022
25°C	80	43	3,2514	5,2113	1,6028
100°C	80	35	3,2489	5,2061	1,6024
IDEAL	-	-	-	-	1,6329

Observa-se que a cristalinidade das amostras aumenta com a diminuição da temperatura de síntese e que as amostras sintetizadas a 25°C e 100°C possuem GC semelhantes quando comparados ao da sintetizada a 0°C, estando em acordo com os dados de DTA (Figura 4.1). Já, o tamanho médio dos NCs diminui com o aumento da temperatura de síntese, estando em acordo com a teoria da precipitação (equação (2.8)). Os parâmetros de rede ( $c_0$  e  $a_0$ ) e a razão axial ( $c_0/a_0$ ) permanecem inalterados com o aumento da temperatura de síntese. Além disso, esses valores estão em excelente acordo com os da literatura (CATTI; NOEL; DOVESI, 2003; DESGRENIERS, 1998; KARZEL *et al.*, 1996; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; NOEL *et al.*, 2001). Portanto, o aumento na temperatura de síntese não influencia nos parâmetros cristalográficos dos NCs de ZnO.

#### 4.1.2.2 Espectros Raman (Raman)

A Figura 4.3 apresenta os espectros Raman a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. Os modos vibracionais em torno de 385 cm<sup>-1</sup> (A<sub>1</sub>TO), 413 cm<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>TO), 441 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2</sub>high), 540 cm<sup>-1</sup> e 587 cm<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>LO), observados nos espectros Raman, são característicos de ZnO puro com estrutura wurtzita (CALLEJA; CARDONA, 1977; DAMEN; PORTO; TELL, 1966; LIMA *et al.*, 2008; RAJALAKSHMI *et al.*, 2000). Além disso, observa-se que o aumento da temperatura de síntese favorece o aumento da desordem na estrutura cristalina, uma vez que essa desordem está relacionada ao alargamento e a assimetria da banda em torno de 385 cm<sup>-1</sup> (GOMES, 2004; LIMA *et al.*, 2008). Esses resultados estão em acordo com os difratogramas de DRX (Figura 4.2). O modo vibracional em torno de 587 cm<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>LO) está relacionado à presença de vacâncias de oxigênio na estrutura dos NCs de ZnO (SCEPANOVIC *et al.*, 2006; WANG, DAKE; REYNOLDS, 2012; WANG, J Z *et al.*, 2005). O *inset* da Figura 4.3 mostra o aumento da razão entre as intensidades dos modos vibracionais, em torno de 441 cm<sup>-1</sup> (E<sub>2</sub>high) e 587 cm<sup>-1</sup> (E<sub>1</sub>LO), em



função do aumento da temperatura de síntese. Essa razão é inversamente proporcional à densidade de vacâncias de oxigênio nos NCs de ZnO (WANG, DAKE; REYNOLDS, 2012). Dessa forma, o aumento na temperatura de síntese favorece a diminuição da densidade dessas vacâncias.

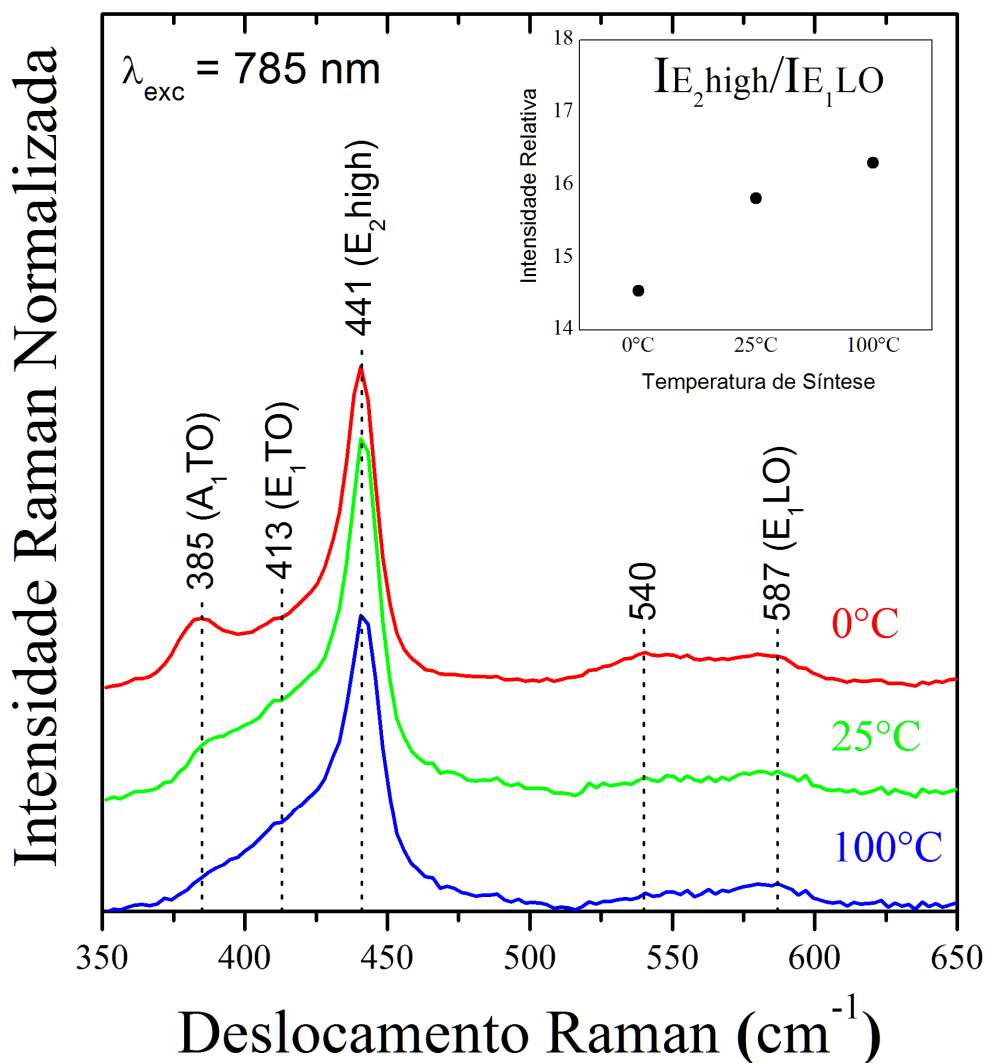


Figura 4.3: Espectros Raman a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais. O inset mostra a intensidade relativa dos modos  $E_2\text{high}$  e  $E_1\text{LO}$  em função da temperatura de síntese.

### 4.1.3 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

#### 4.1.3.1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A Figura 4.4 apresenta as imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes.

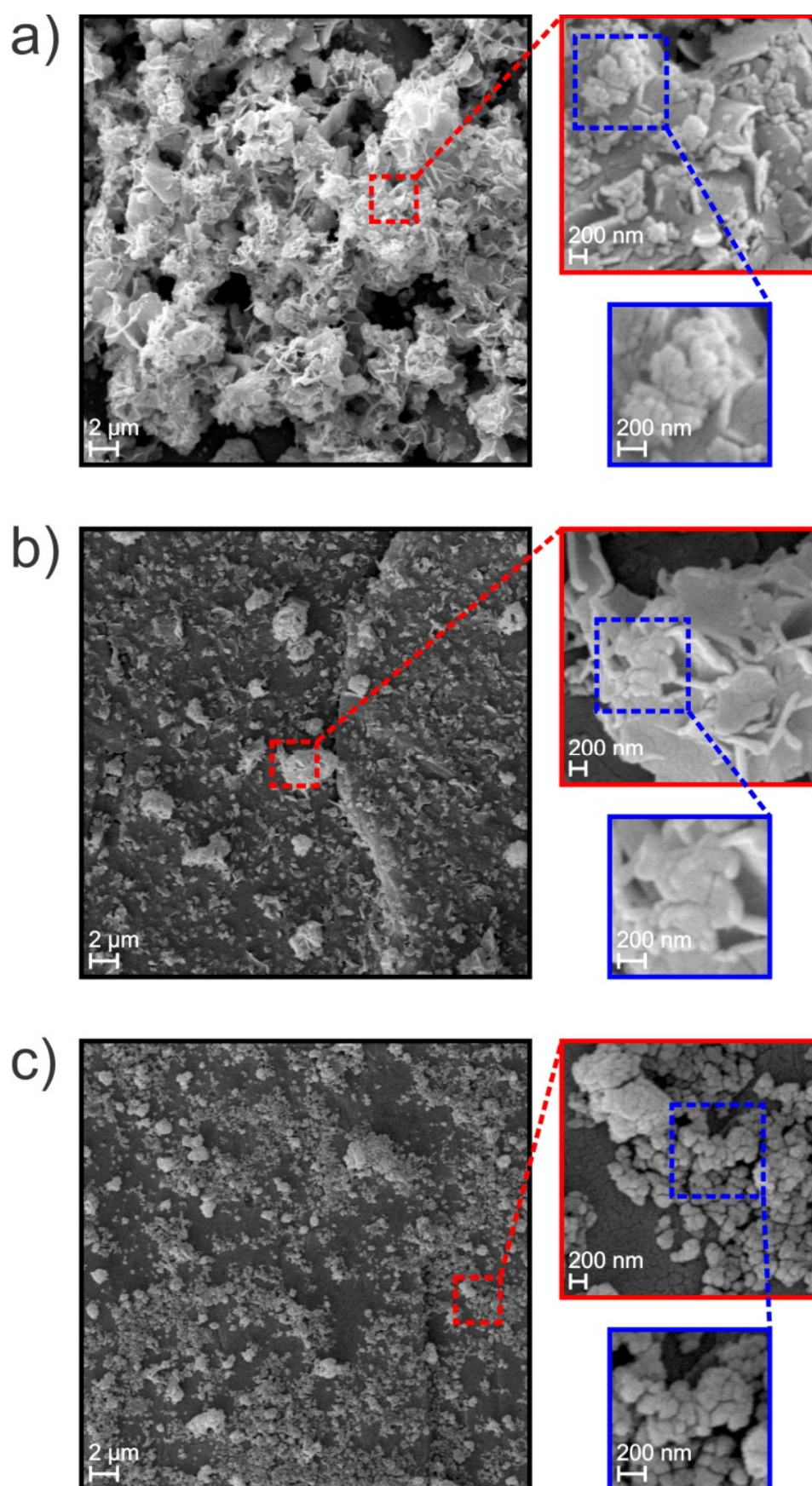


Figura 4.4: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a (a) 0°C, (b) 25°C e (c) 100°C, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes.

Observa-se nas imagens de MEV que a dispersão de tamanhos das nanoestruturas é relativamente pequena e diminui com o aumento da temperatura de síntese. Além disso, as amostras sintetizadas a 25°C e 100°C possuem nanoestruturas com morfologias semelhantes, quando comparadas a da amostra sintetizada a 0°C. Esse resultado está em excelente acordo com os termogramas de DTA (Figura 4.1), embora as amostras apresentem, em menor densidade, nanoestruturas que se assemelham às das demais (ver imagens ampliadas de 20000 e 35000 vezes). Observa-se que o tamanho dos NCs é inversamente proporcional à temperatura de síntese, estando em excelente acordo com a teoria da precipitação (equação (2.8)) e resultados de DRX (Figura 4.2). Portanto, esses resultados demonstram que é possível controlar a morfologia, o tamanho e a dispersão de tamanhos de NCs de ZnO a partir da variação da temperatura de síntese.

#### 4.1.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

##### 4.1.4.1 Espectros de absorção óptica (AO)

A Figura 4.5 (a) apresenta os espectros de AO a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. A Figura 4.5 (b) mostra a ampliação dos espectros da Figura 4.5 (a) na faixa espectral de 350 nm a 400 nm. Observa-se, em todos os espectros, que a banda de AO está localizada no intervalo de energia característico de ZnO (RAOUFI; RAOUFI, 2009; RUSDI *et al.*, 2011; ZAK *et al.*, 2011). Essa banda de AO desloca-se para menores energias, de 3,31 eV para 3,28 eV, com a diminuição na temperatura de síntese, de acordo com o *inset* da Figura 4.5 (a) e com a Figura 4.5 (b). Esse comportamento dá indícios que os NCs de ZnO apresentam propriedades de confinamento quântico, onde o gap de energia é inversamente proporcional ao tamanho do NC. Esse resultado está em excelente acordo com a teoria da precipitação (equação (2.8)), dados de DRX (Figura 4.2) e MEV (Figura 4.4), uma vez que o tamanho médio dos NCs de ZnO é inversamente proporcional ao aumento da temperatura de síntese. Como mencionado na seção 2.3.2 e de acordo com a Figura 2.7, observa-se que a variação do gap de energia para NCs de ZnO é muito pequena, para diâmetros relativamente altos. Nesse contexto, a partir de determinado tamanho, o deslocamento da banda de absorção deve ser relativamente pequeno, o que está em excelente acordo com a literatura (ZAK *et al.*, 2011). Além disso, observa-se que a dispersão de tamanhos é relativamente pequena e diminui com o aumento da temperatura de síntese. Portanto, o aumento na temperatura de síntese altera as propriedades ópticas de NCs de ZnO.

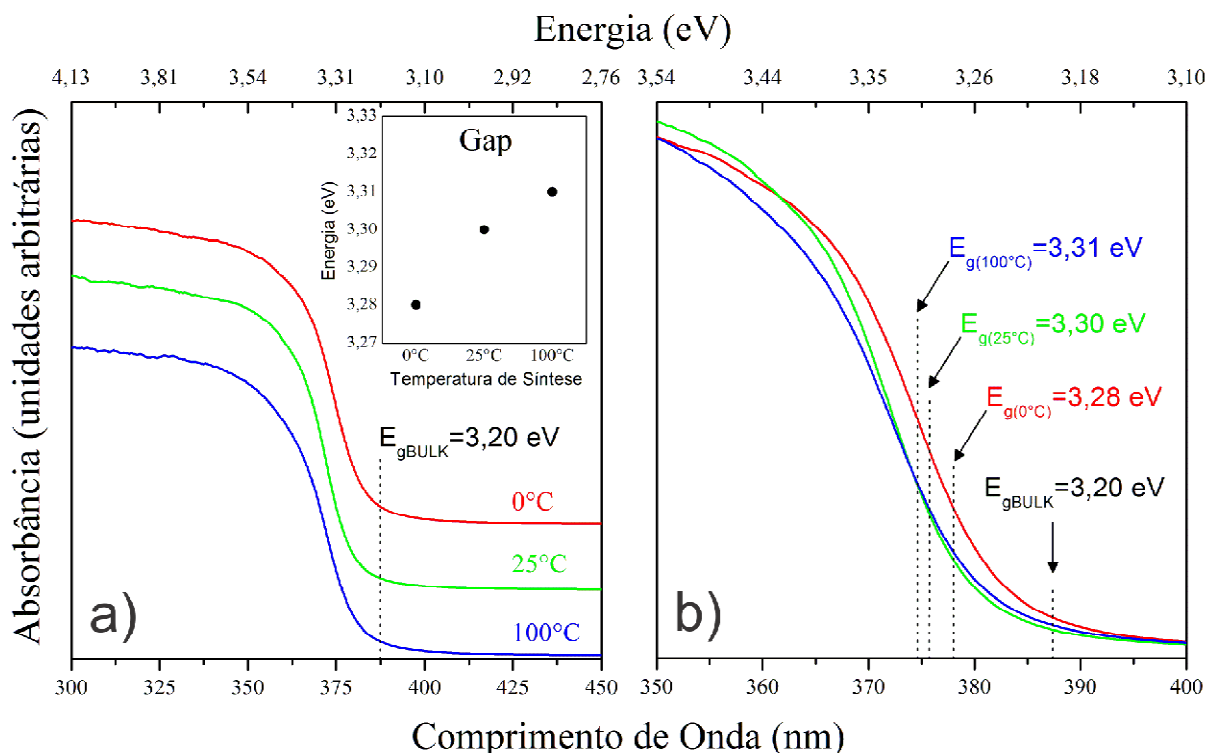


Figura 4.5: (a) Espectros de AO a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. A linha pontilhada indica a posição do gap de ZnO BULK (PEARTON *et al.*, 2005; PUNNOOSE *et al.*, 2014). O *inset* mostra os valores de gap de energia calculados a partir do método Tauc (TAUC; GRIGOROVICH; VANCU, 1966). (b) Ampliação dos espectros de AO de 350 nm a 400 nm. As linhas pontilhadas indicam as posições do gap de energia dos NCs das amostras sintetizadas.

#### 4.1.4.2 Espectros de fluorescência (FL)

A Figura 4.6 (a) apresenta os espectros de FL a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. Observa-se nos espectros de FL da Figura 4.6 (a) duas bandas de emissão localizadas em torno de 394 nm e 575 nm correspondentes, respectivamente, à emissão excitônica ( $E_e = 3,15$  eV) e à sobreposição de várias emissões, originadas a partir de níveis de energia devido a defeitos na estrutura dos NCs de ZnO. A Figura 4.6 (b) mostra a ampliação dos espectros da Figura 4.6 (a) de 350 nm a 440 nm. Com o intuito de verificar a dependência dessas emissões em função da temperatura de síntese, foram ajustadas, com base na literatura, dez gaussianas, fixando-se a posição das bandas de energia. Essas gaussianas correspondem às emissões radiativas representadas no diagrama de energia proposto na Figura 4.7. A faixa contínua logo abaixo da banda de condução representa defeitos rasos de superfície (SDL) (FREITAS NETO *et al.*, 2011), devido à interface entre ZnO e  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ . A seta dupla representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A seta ascendente representa a excitação dos NCs e as setas descendentes

representam as emissões radiativas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão.

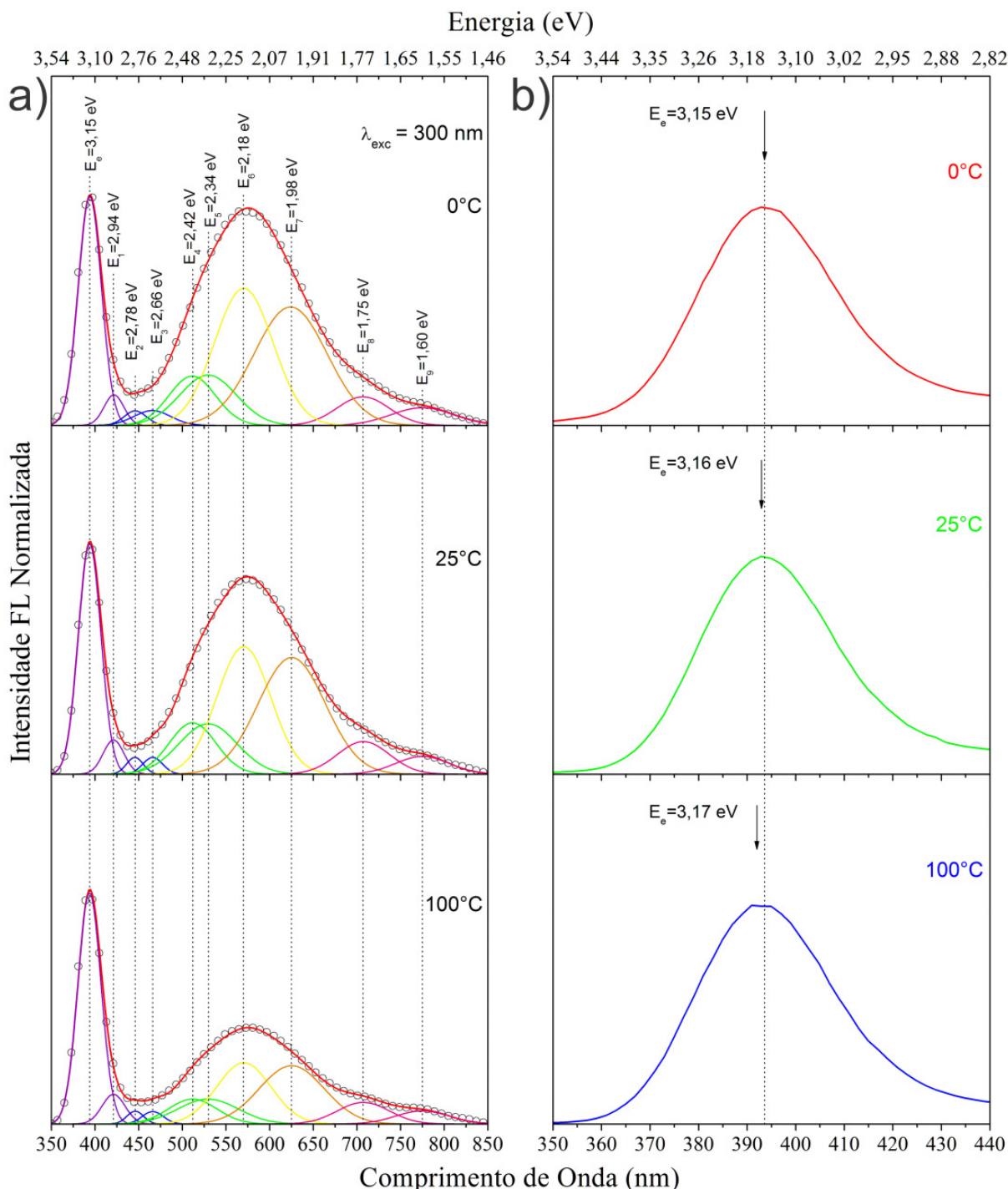


Figura 4.6: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra.



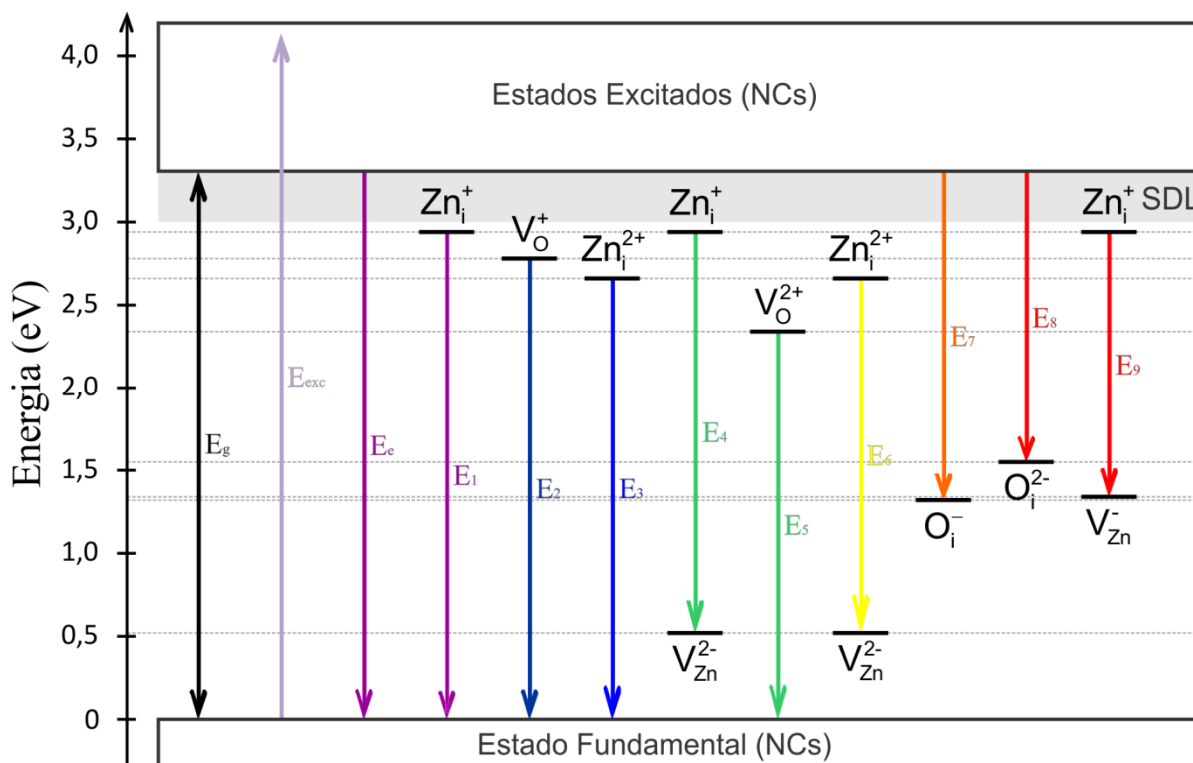


Figura 4.7: Diagrama de energia mostrando as emissões radiativas observadas nos espectros de FL da Figura 4.6 (a).

Observa-se na Figura 4.6 (b) que a banda de emissão excitônica desloca-se para menores energias, de 3,17 eV para 3,15 eV, com a diminuição da temperatura de síntese. Esse resultado reforça os indícios, dados a partir dos espectros de AO (Figura 4.5), que os NCs de ZnO apresentam propriedades de confinamento quântico. As emissões  $E_1$  e  $E_3$ , em torno de 421 nm (2,94 eV) e 466 nm (2,66 eV), são atribuídas a transições eletrônicas a partir de níveis doadores devido a zinco intersticial individualmente ionizado ( $Zn_i^+$ ) (ZENG *et al.*, 2006) e duplamente ionizado ( $Zn_i^{2+}$ ) (LI *et al.*, 2000; ROSA *et al.*, 2007), respectivamente, para a banda de valência. As emissões  $E_2$  e  $E_5$ , observadas em torno de 446 nm (2,78 eV) e 530 nm (2,34 eV), devem-se a transições eletrônicas entre níveis doadores devido a vacância de oxigênio individualmente ionizada ( $V_O^+$ ) (XIAO *et al.*, 2007; ZHANG; XUE; WANG, 2002) e duplamente ionizada ( $V_O^{2+}$ ) (KURIAKOSE; SATPATI; MOHAPATRA, 2014), respectivamente, para a banda de valência. As emissões  $E_4$  e  $E_6$ , observadas em torno de 512 nm (2,42 eV) e 570 nm (2,18 eV), são atribuídas a transições eletrônicas a partir de níveis doadores devido a zinco intersticial individualmente ionizado ( $Zn_i^+$ ) (ZENG *et al.*, 2006) e duplamente ionizado ( $Zn_i^{2+}$ ) (ROSA *et al.*, 2007), respectivamente, para níveis aceitadores devido a vacância de zinco duplamente ionizada ( $V_{Zn}^{2-}$ ) (YANG, XIAOTIAN *et al.*, 2003). As emissões  $E_7$  e  $E_8$ , observadas em torno de 625 nm (1,98 eV) e 707 nm (1,75 eV), devem-se

a transições eletrônicas entre a banda de condução e níveis aceitadores devido a oxigênio intersticial individualmente ionizado ( $O_i^-$ ) (HSU *et al.*, 2006) e duplamente ionizado ( $O_i^{2-}$ ) (KNUTSEN *et al.*, 2012), respectivamente. A emissão  $E_9$ , observada em torno de 775 nm (1,6 eV), é atribuída a transições eletrônicas a partir de níveis doadores devido a zinco intersticial individualmente ionizado ( $Zn_i^+$ ) para níveis aceitadores devido a vacância de zinco individualmente ionizada ( $V_{Zn}^-$ ) (WANG, X J *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2006).

Durante o processo de síntese ocorre tanto a formação de defeitos estruturais, através de processos de alto-agregação a baixa temperatura, como de  $Zn(OH)_2$ , na superfície dos NCs (SEPULVEDA-GUZMAN *et al.*, 2009). O  $Zn(OH)_2$  reveste a superfície dos NCs de ZnO, promovendo a formação de níveis devido a defeitos rasos de superfície (SDL) que atuam como canais não-radiativos, suprimindo a emissão excitônica (FREITAS NETO *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2002). Com base nos espectros de FL, observa-se que o aumento da temperatura de síntese favorece tanto a diminuição da formação de  $Zn(OH)_2$ , como observado nos termogramas de DTA (Figura 4.8), quanto de defeitos na estrutura dos NCs de ZnO, como observado nos espectros Raman (Figura 4.10). Portanto, a partir da variação da temperatura de síntese é possível controlar o comportamento da emissão excitônica, bem como o da densidade de níveis devido a defeitos em NCs de ZnO.

## **4.2 EFEITO DA TEMPERATURA DE TRATAMENTO TÉRMICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DOS NANOCRISTAIS DE ÓXIDO DE ZINCO**

Nesta seção, são apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações das amostras de nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, submetidos a determinados tratamentos térmicos. O tratamento térmico permite eliminação de impurezas, controle das dimensões das nanoestruturas, alteração no grau de organização dos átomos, eliminação e formação de defeitos estruturais. Portanto, é possível alterar as propriedades de NCs através de tratamento térmico apropriado.

Com o objetivo de estudar o comportamento das propriedades físicas dos nanopós de ZnO, antes e após ocorrer os principais eventos endo/exotérmicos, foram realizados tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. As temperaturas de tratamento térmico foram determinadas após análise dos termogramas de DTA das amostras sintetizadas.

## 4.2.1 PROPRIEDADES TÉRMICAS

### 4.2.1.1 Termogramas de análise térmica diferencial (DTA)

A Figura 4.8 apresenta os termogramas de DTA dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. Observam-se três eventos endotérmicos, em A (100°C), B (190°C) e D (780°C), e um evento exotérmico, em C (640°C). O evento A é atribuído à remoção de água adsorvida fisicamente (ZAK *et al.*, 2011). O evento B está relacionado à decomposição de Zn(OH)<sub>2</sub> em ZnO (HASSAN *et al.*, 2012), uma vez que tal composto apresenta temperatura de decomposição entre 125°C e 196°C (MA; ZACHARIAH, 2010). Observa-se, para as três amostras, que o evento B sofre decréscimo significativo após tratamento térmico a 250°C, quando comparado às mudanças que ocorrem após os tratamentos a 500°C e 750°C. Portanto, o tratamento térmico a 250°C favorece a diminuição da densidade de Zn(OH)<sub>2</sub> nas amostras. Observa-se, para as três amostras, que o evento C, relacionado com a mudança de morfologia dos NCs (RUSDI *et al.*, 2011), diminui após tratamento térmico a 500°C e se extingue com o tratamento a 750°C, dando indícios que o aumento na temperatura de tratamento térmico favorece mudanças na morfologia dos NCs. O evento D está relacionado à sublimação de zinco, que ocasiona o surgimento de intersticiais e vacâncias de zinco na estrutura dos NCs de ZnO (DJELLOUL; RABADANOV, 2004; YANG, XIAOTIAN *et al.*, 2003). Esse evento diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, dando indícios do aumento da densidade de defeitos relacionados a zinco.



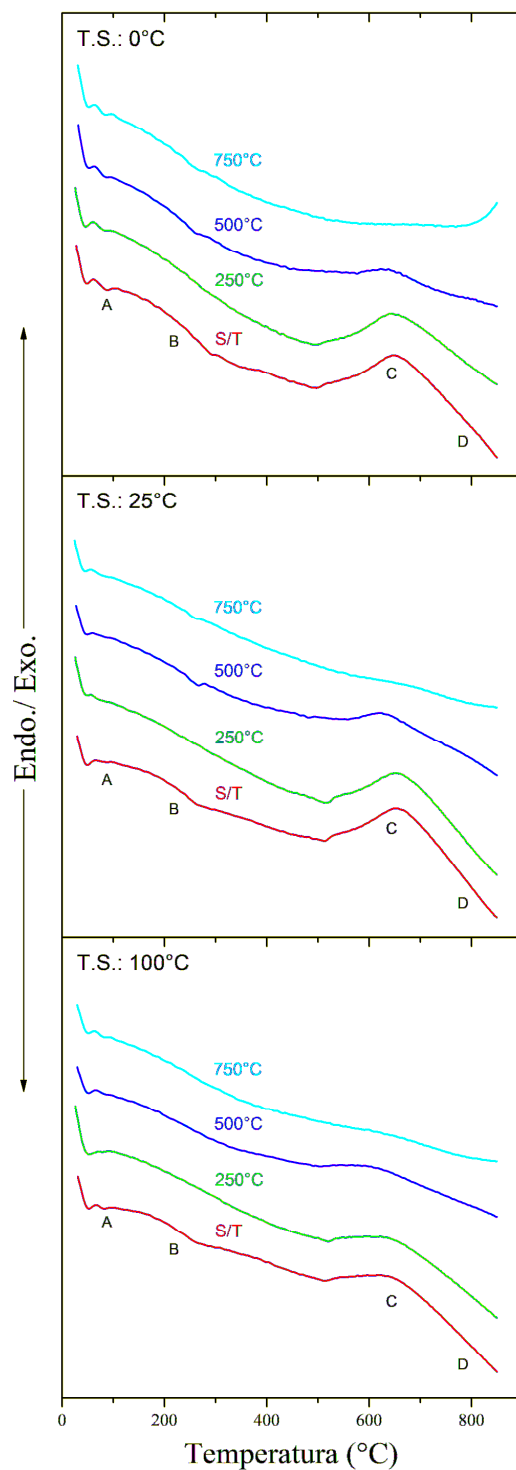


Figura 4.8: Termogramas de DTA dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas, com taxa de aquecimento de 20°C/min. Os índices indicam os processos termodinâmicos que ocorrem com as amostras.

## 4.2.2 PROPRIEDADES ESTRUTURAIS

### 4.2.2.1 Difratomogramas de difração de raios-X (DRX)

A Figura 4.9 apresenta os difratogramas de DRX a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas, e os cartões padrões de Na(NO<sub>3</sub>), Zn(OH)<sub>2</sub> e ZnO para comparação.

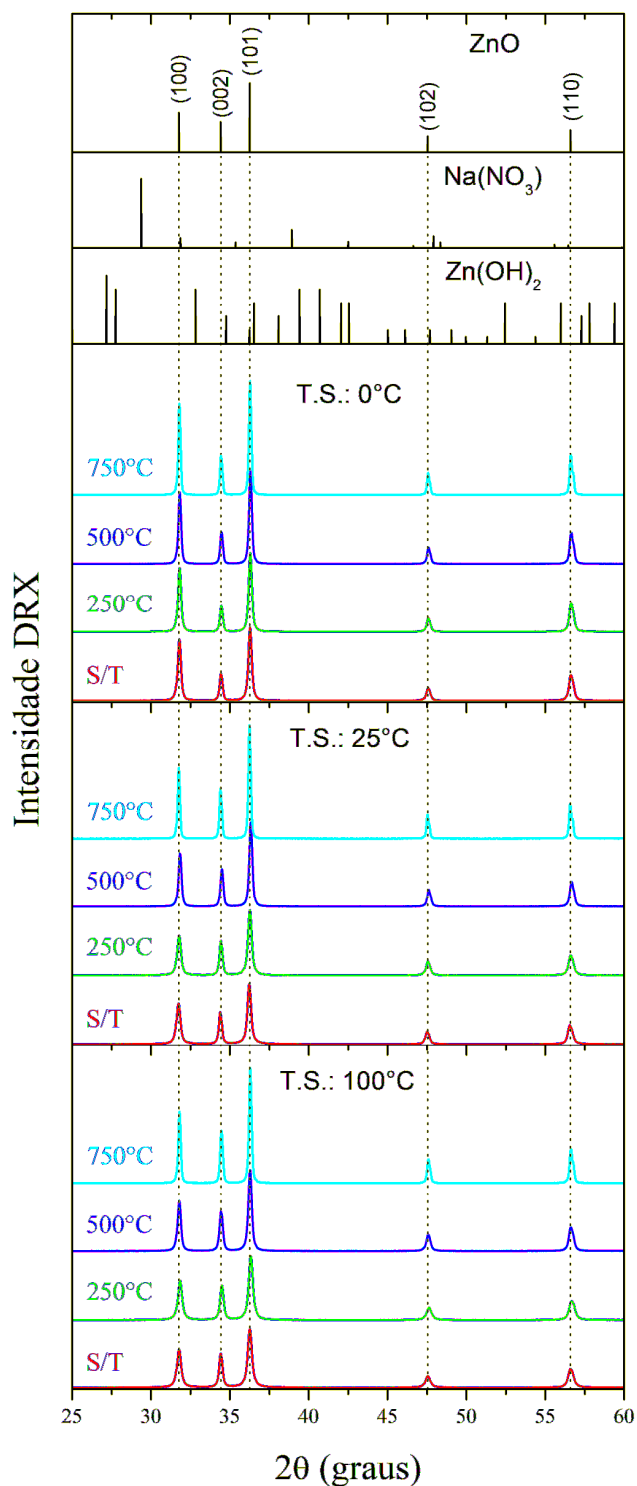


Figura 4.9: Difratogramas de DRX a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. Cartões padrões de ZnO (JCPDS 36-1451), Na(NO<sub>3</sub>) (JCPDS 36-1474) e Zn(OH)<sub>2</sub> (JCPDS 38-0385).

Observa-se que todos os picos de difração de Bragg correspondem a ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451). Portanto, os difratogramas de DRX (Figura 4.2) dão fortes indícios da formação majoritária de NCs de ZnO, apesar de ter sido observado nos termogramas de DTA (Figura 4.1) a presença de  $\text{Zn(OH)}_2$ . Provavelmente, esse composto encontra-se na fase amorfa (ZHOU *et al.*, 2002). A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos para o grau de cristalinidade, tamanho médio, parâmetros de rede e razão axial dos NCs de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas.

Tabela 4.2: Grau de cristalinidade (GC), tamanho médio ( $\tau$ ), parâmetros de rede ( $a_0$  e  $c_0$ ) e razão axial ( $c_0/a_0$ ) dos nanocristais de ZnO.

T.S.	T.T.	GC (%)	$\tau$ (nm)	$a_0$ (Å)	$c_0$ (Å)	$c_0/a_0$
0°C	S/T	84	47	3,2484	5,2047	1,6022
	250°C	86	48	3,2471	5,2036	1,6025
	500°C	86	61	3,2469	5,2032	1,6025
	750°C	87	84	3,2481	5,2049	1,6024
25°C	S/T	80	43	3,2514	5,2113	1,6028
	250°C	85	43	3,2491	5,2042	1,6017
	500°C	86	56	3,2457	5,1992	1,6019
	750°C	86	89	3,2508	5,2067	1,6017
100°C	S/T	80	35	3,2489	5,2061	1,6024
	250°C	84	35	3,2450	5,1985	1,6020
	500°C	85	45	3,2484	5,2035	1,6019
	750°C	86	76	3,2481	5,2023	1,6016
IDEAL	-	-	-	-	-	1,6329

Observa-se para as três amostras que o GC e o tamanho médio dos NCs aumentam com o aumento da temperatura de tratamento térmico. O acréscimo mais significativo no GC se dá após tratamento térmico a 250°C e no tamanho médio após tratamento térmico a 750°C. Esses resultados sugerem que o tratamento a 250°C é responsável pela cristalização do material, relacionada tanto à eliminação de compostos indesejados e impurezas quanto ao aumento na organização dos átomos, e o tratamento a 750°C é responsável pelo crescimento dos NCs. Dessa forma, o evento exotérmico C, observado nos termogramas de DTA (Figura 4.8), está relacionado tanto à mudança de morfologia como ao crescimento dos NCs. Os

parâmetros de rede ( $c_0$  e  $a_0$ ) e a razão axial ( $c_0/a_0$ ) permanecem inalterados com o aumento da temperatura de tratamento térmico e estão em excelente acordo com os da literatura (CATTI; NOEL; DOVESI, 2003; DESGRENIERS, 1998; KARZEL et al., 1996; MORKOÇ; ÖZGÜR, 2009; NOEL et al., 2001). Portanto, o aumento na temperatura de tratamento térmico não influencia nos parâmetros cristalográficos dos NCs de ZnO.

#### 4.2.2.2 Espectros Raman (Raman)

A Figura 4.10 apresenta os espectros Raman a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. Os modos vibracionais, observados em torno de 385  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_1\text{TO}$ ), 413  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_1\text{TO}$ ), 441  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_2\text{high}$ ), 540  $\text{cm}^{-1}$  e 587  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_1\text{LO}$ ), são característicos de ZnO com estrutura wurtzita (CALLEJA; CARDONA, 1977; DAMEN; PORTO; TELL, 1966; LIMA *et al.*, 2008; RAJALAKSHMI *et al.*, 2000). Além disso, observa-se que o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece a diminuição da desordem na estrutura cristalina, uma vez que essa desordem está relacionada ao alargamento e a assimetria da banda em torno de 385  $\text{cm}^{-1}$  (GOMES, 2004; LIMA *et al.*, 2008). Esses resultados estão em acordo com os difratogramas de DRX (Figura 4.9). O modo vibracional em torno de 587  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_1\text{LO}$ ) está relacionado a vacâncias de oxigênio na estrutura dos NCs de ZnO (SCEPANOVIC *et al.*, 2006; WANG, DAKE; REYNOLDS, 2012; WANG, J Z *et al.*, 2005). O *inset* da Figura 4.10 mostra o aumento da razão entre as intensidades dos modos vibracionais, em torno de 441  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_2\text{high}$ ) e 587  $\text{cm}^{-1}$  ( $E_1\text{LO}$ ), em função do aumento da temperatura de tratamento térmico. Essa razão é inversamente proporcional à densidade de vacâncias de oxigênio nos NCs de ZnO (WANG, DAKE; REYNOLDS, 2012). Dessa forma, o aumento na temperatura de tratamento térmico favorece a diminuição da densidade dessas vacâncias. Esse comportamento se deve à difusão de oxigênio na estrutura dos NCs pelo mecanismo de autopurificação (DALPIAN; CHELIKOWSKY, 2006; FERNANDES, 2013) e à quimissorção de oxigênio da atmosfera, passivando as vacâncias de oxigênio próximo à superfície dos NCs (SILVA; RODRIGUES; NONO, 2008; SOUZA, 2011).

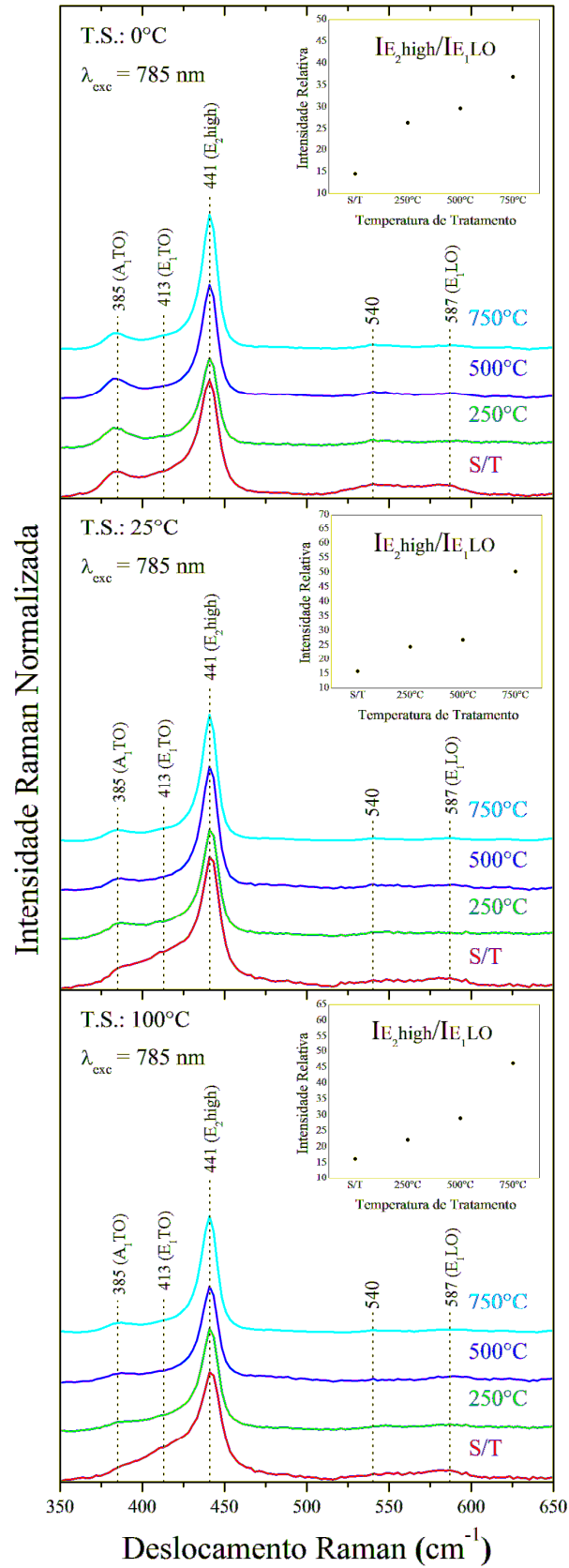


Figura 4.10: Espectros Raman a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. As linhas pontilhadas indicam as posições dos modos vibracionais. O *inset* mostra a intensidade relativa entre os modos  $E_{2\text{high}}$  e  $E_{1\text{LO}}$ .

### 4.2.3 PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS

#### 4.2.3.1 Imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As Figuras 4.11, 4.12 e 4.13 apresentam, respectivamente, as imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes. Observa-se nas imagens de MEV que o aumento da temperatura de tratamento térmico favorece tanto o aumento do tamanho, observado nos difratogramas de DRX (Figura 4.9), quanto o decréscimo na dispersão de tamanhos das nanoestruturas. As amostras sintetizadas a 0°C e 25°C sofrem mudanças morfológicas significativas após tratamentos térmicos a 500°C e 750°C. Esse comportamento deve-se ao evento exotérmico C, observado nos termogramas de DTA (Figura 4.8), que está relacionado à mudança de morfologia. Apesar das nanoestruturas da amostra sintetizada a 100°C não sofrerem uma mudança significativa na morfologia após tratamentos térmicos a 500°C e 750°C, apresentam tamanhos maiores e forma mais definida. Portanto, esses resultados demonstram que é possível controlar a morfologia, o tamanho e a dispersão de tamanhos de NCs de ZnO a partir da variação da temperatura de tratamento térmico.

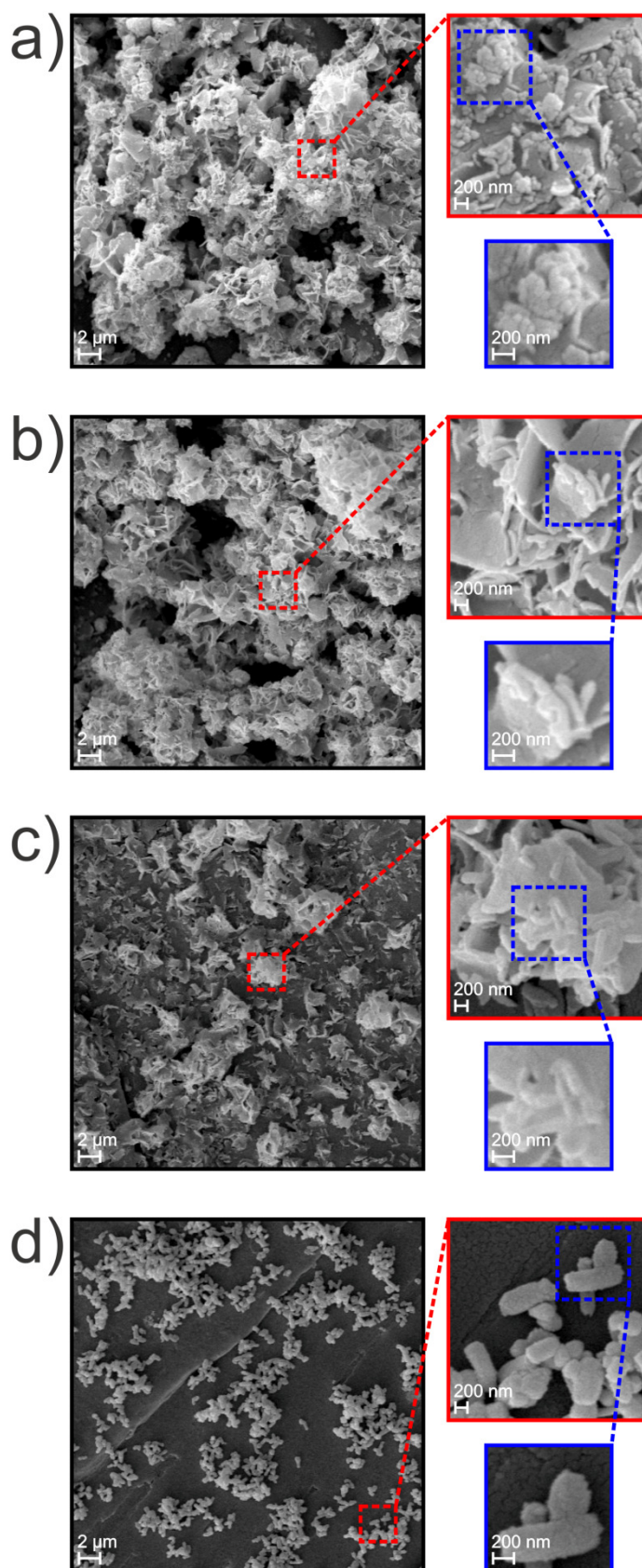


Figura 4.11: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, (a) sem tratamento térmico e tratadas a (b) 250°C, (c) 500°C e (d) 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes.

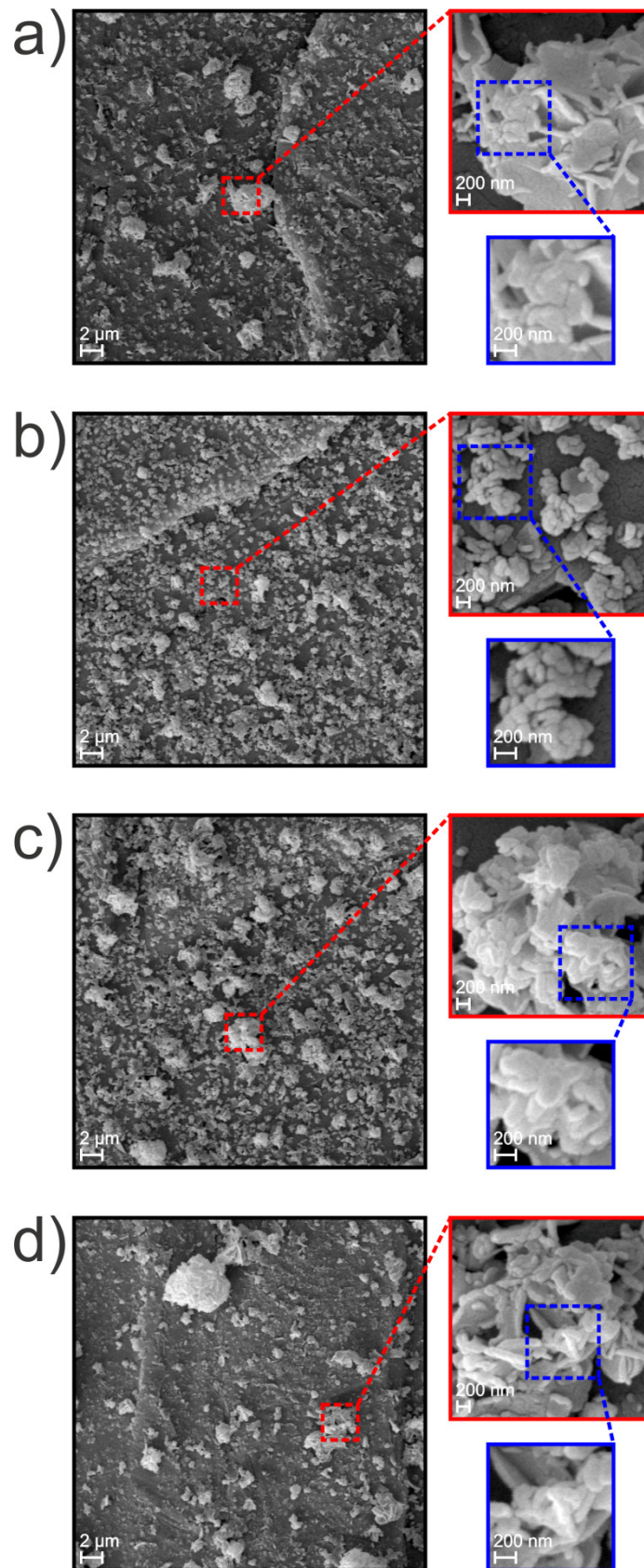


Figura 4.12: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 25°C, (a) sem tratamento térmico e tratadas a (b) 250°C, (c) 500°C e (d) 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes.



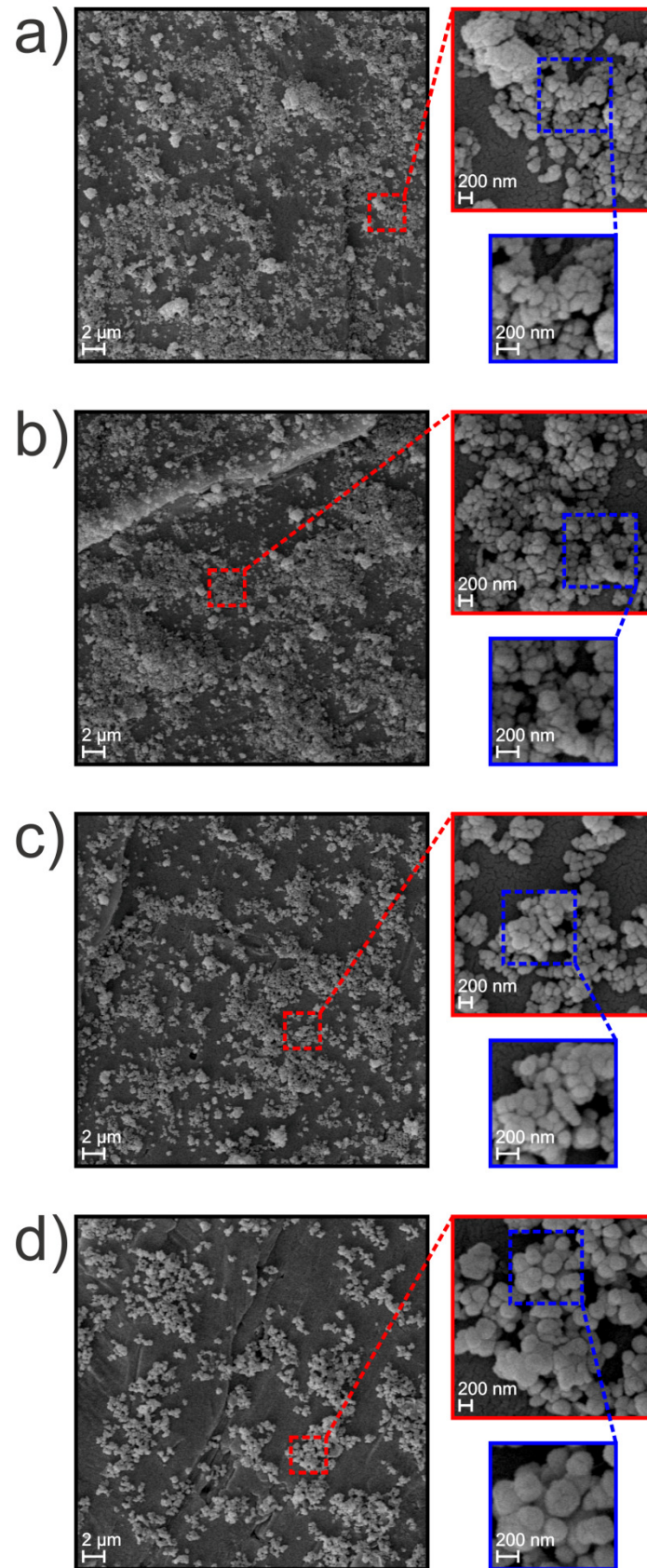


Figura 4.13: Imagens de MEV dos nanopós de ZnO sintetizados a 100°C, (a) sem tratamento térmico e tratadas a (b) 250°C, (c) 500°C e (d) 750°C, por duas horas, ampliadas de 3500, 20000 e 35000 vezes.

## 4.2.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS

### 4.2.4.1 Espectros de absorção óptica (AO)

A Figura 4.14 (a) apresenta os espectros de AO a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. A Figura 4.14 (b) mostra a ampliação dos espectros da Figura 4.14 (a) de 350 nm a 400 nm. Observa-se, em todos os espectros, que a banda de AO está localizada no intervalo de energia característico de ZnO (RAOUFI; RAOUFI, 2009; RUSDI *et al.*, 2011; ZAK *et al.*, 2011). Essa banda de AO desloca-se para menores energias, de 3,28 eV para 3,25 eV (amostra sintetizada a 0°C), de 3,30 eV para 3,25 eV (amostra sintetizada a 25°C) e de 3,31 eV para 3,27 eV (amostra sintetizada a 100°C), com o aumento da temperatura de tratamento térmico, de acordo com o *inset* da Figura 4.14 (a) e com a Figura 4.14 (b). Esse comportamento dá indícios que os NCs apresentam propriedades de confinamento quântico, onde o gap de energia é inversamente proporcional ao tamanho do NC. Esse resultado está em excelente acordo com os dados de DRX (Figura 4.9) e MEV (Figuras 4.11, 4.12 e 4.13), uma vez que o tamanho médio dos NCs de ZnO é diretamente proporcional ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Como mencionado na seção 2.3.2 e de acordo com a Figura 2.7, observa-se que a variação do gap de energia para NCs de ZnO é muito pequena, para diâmetros relativamente altos. Nesse contexto, a partir de determinado tamanho, o deslocamento da banda de absorção deve ser relativamente pequeno, o que está em excelente acordo com a literatura (ZAK *et al.*, 2011). Portanto, o aumento na temperatura de tratamento térmico altera as propriedades ópticas de NCs de ZnO.

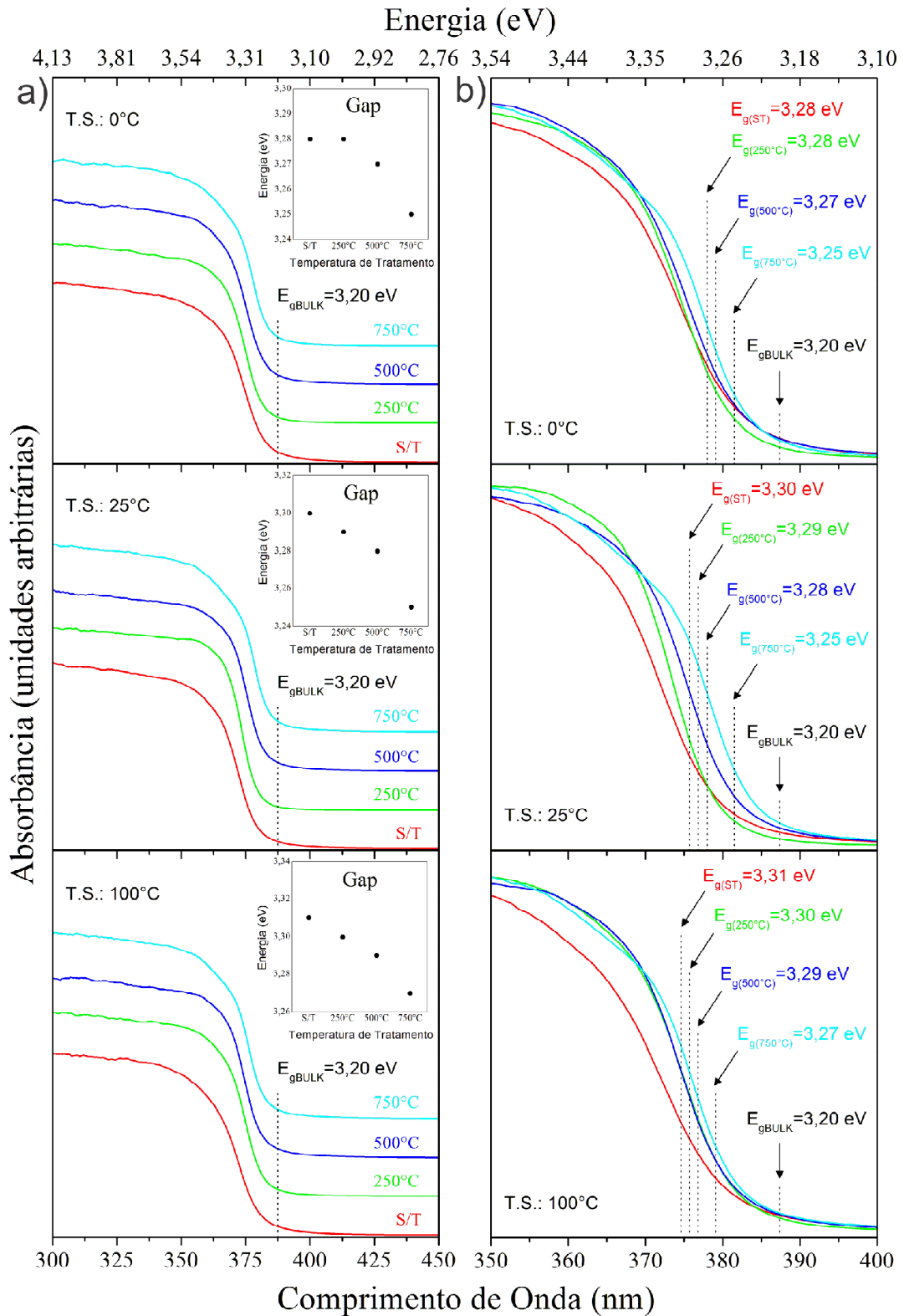


Figura 4.14: (a) Espectros de AO a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. A linha pontilhada indica a posição do gap de ZnO BULK (PEARTON *et al.*, 2005; PUNNOOSE *et al.*, 2014). O inset mostra os valores de gap de energia calculados a partir do método Tauc (TAUC; GRIGOROVICHI; VANCU, 1966). (b) Ampliação dos espectros de AO de 350 nm a 400 nm. As linhas pontilhadas indicam as posições do gap de energia dos NCs das amostras sintetizadas.

#### 4.2.4.2 Espectros de fluorescência (FL)

As Figuras 4.15 (a), 4.16 (a) e 4.17 (a) apresentam os espectros de FL a temperatura ambiente dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, 25°C e 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. Observa-se nos espectros de FL das Figuras 4.15 (a), 4.16 (a) e 4.17 (a) duas bandas de emissão localizadas em torno de 394 nm e 575 nm correspondentes, respectivamente, à emissão excitônica ( $E_e = 3,15$  eV) e à sobreposição de várias emissões, originadas a partir de níveis de energia devido a defeitos na estrutura dos NCs de ZnO. As Figuras 4.15 (b), 4.16 (b) e 4.17 (b) mostram a ampliação dos espectros das Figuras 4.15 (a), 4.16 (a) e 4.17 (a) de 350 nm a 440 nm. Com o intuito de verificar a dependência dessas emissões em função da temperatura de tratamento térmico, foram ajustadas, com base na literatura, dez gaussianas, fixando-se a posição das bandas de energia. Essas gaussianas correspondem às emissões radiativas representadas no diagrama de energia proposto na Figura 4.18. A faixa contínua logo abaixo da banda de condução representa defeitos rasos de superfície (SDL) (FREITAS NETO *et al.*, 2011), devido à interface entre ZnO e Zn(OH)<sub>2</sub>. A seta dupla representa a diferença de energia entre a banda de valência e a banda de condução. A seta ascendente representa a excitação dos NCs e as setas descendentes representam as emissões radiativas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão.

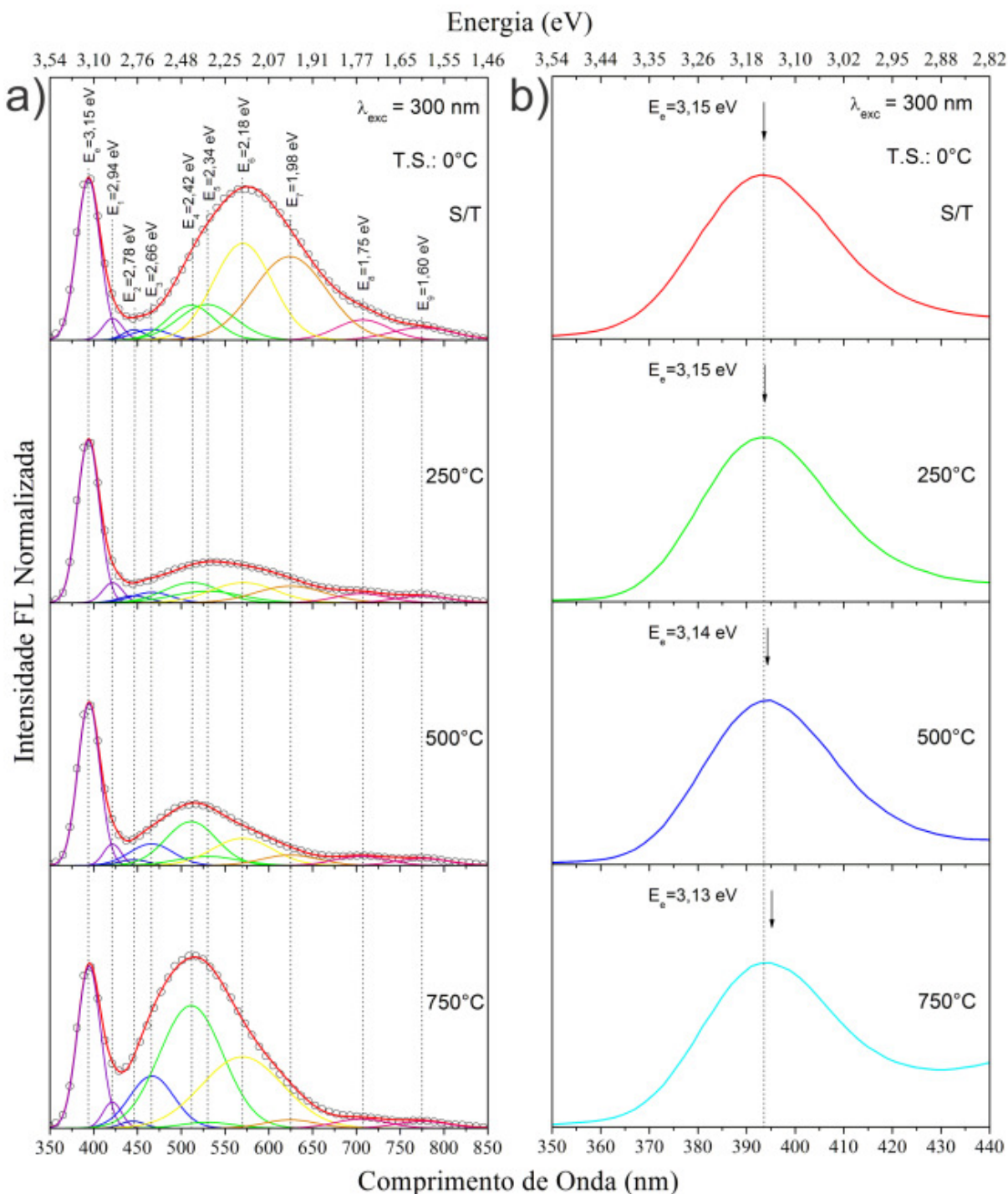


Figura 4.15: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 0°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra.



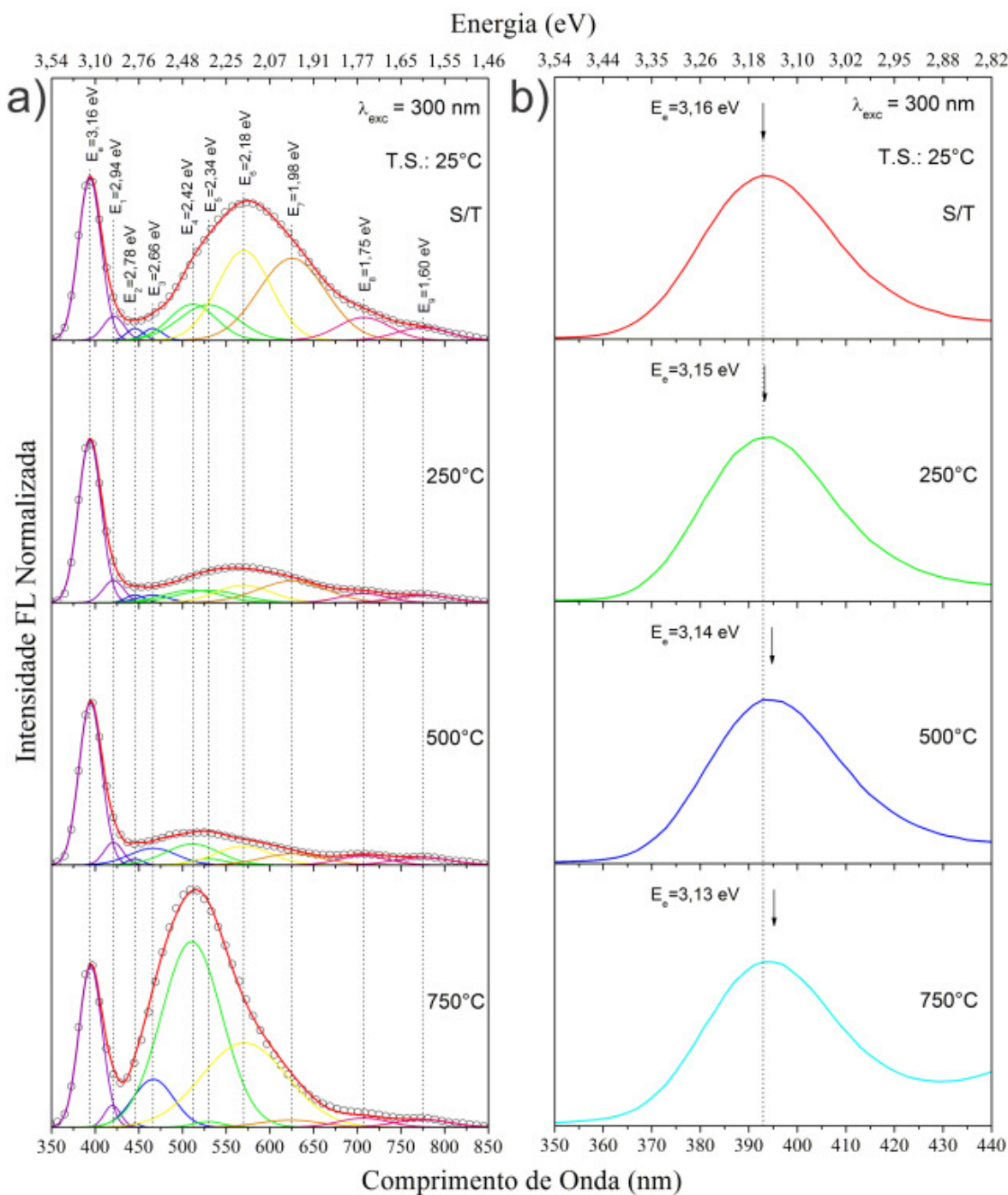


Figura 4.16: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 25°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra.

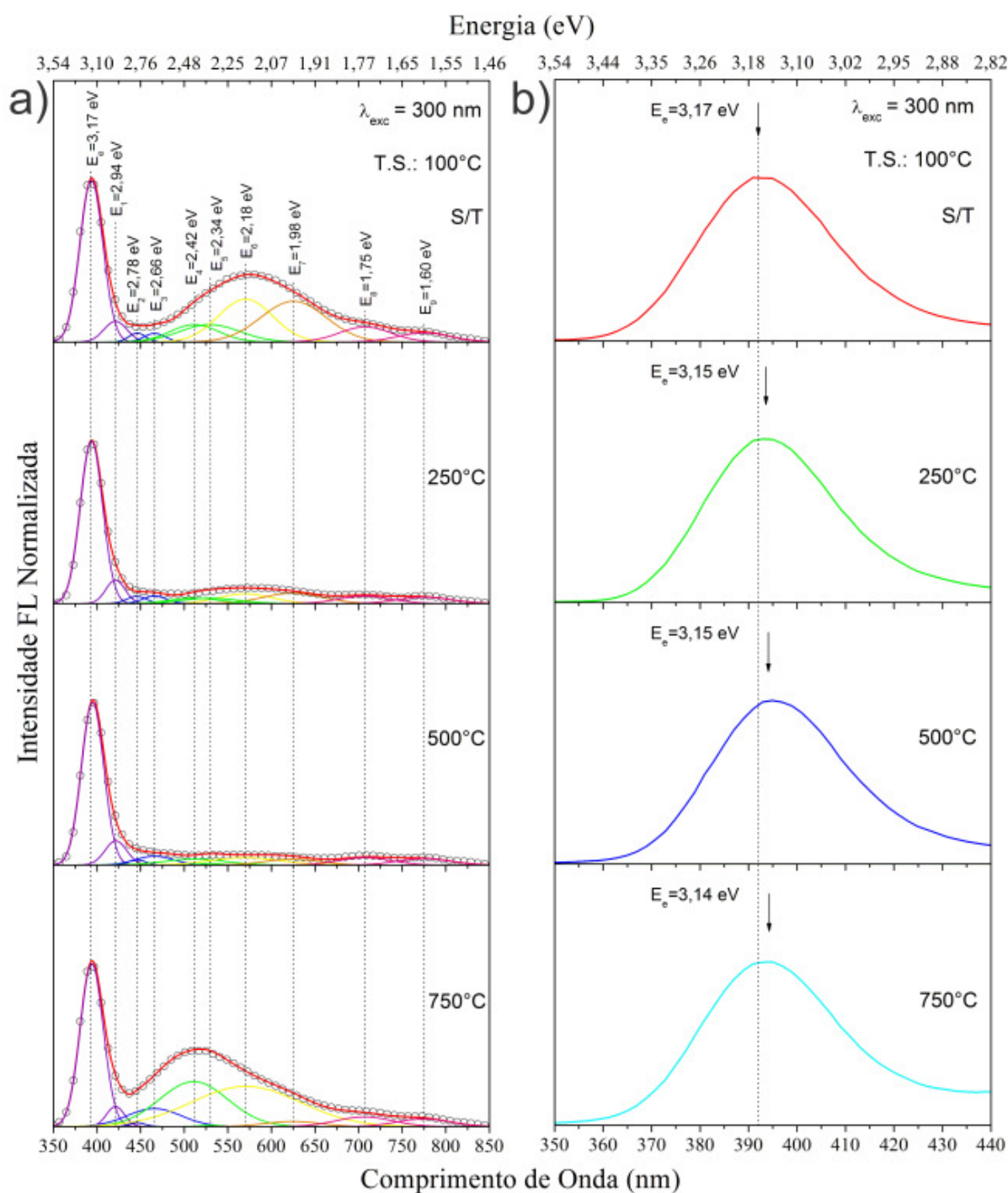


Figura 4.17: (a) Espectros de FL a temperatura ambiente (círculos) dos nanopós de ZnO sintetizados a 100°C, antes e após tratamentos térmicos a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas. O ajuste do espectro de FL, realizado por curvas gaussianas, é mostrado pela linha sólida vermelha. As subcomponentes do ajuste são atribuídas à emissão excitônica e às emissões a partir de níveis de energia devido a defeitos, todas indicadas pelas linhas pontilhadas, onde as cores estão relacionadas à região espectral de cada emissão. (b) Ampliação dos espectros de FL de 350 nm a 440 nm. As setas indicam a energia da emissão excitônica dos NCs de cada amostra.

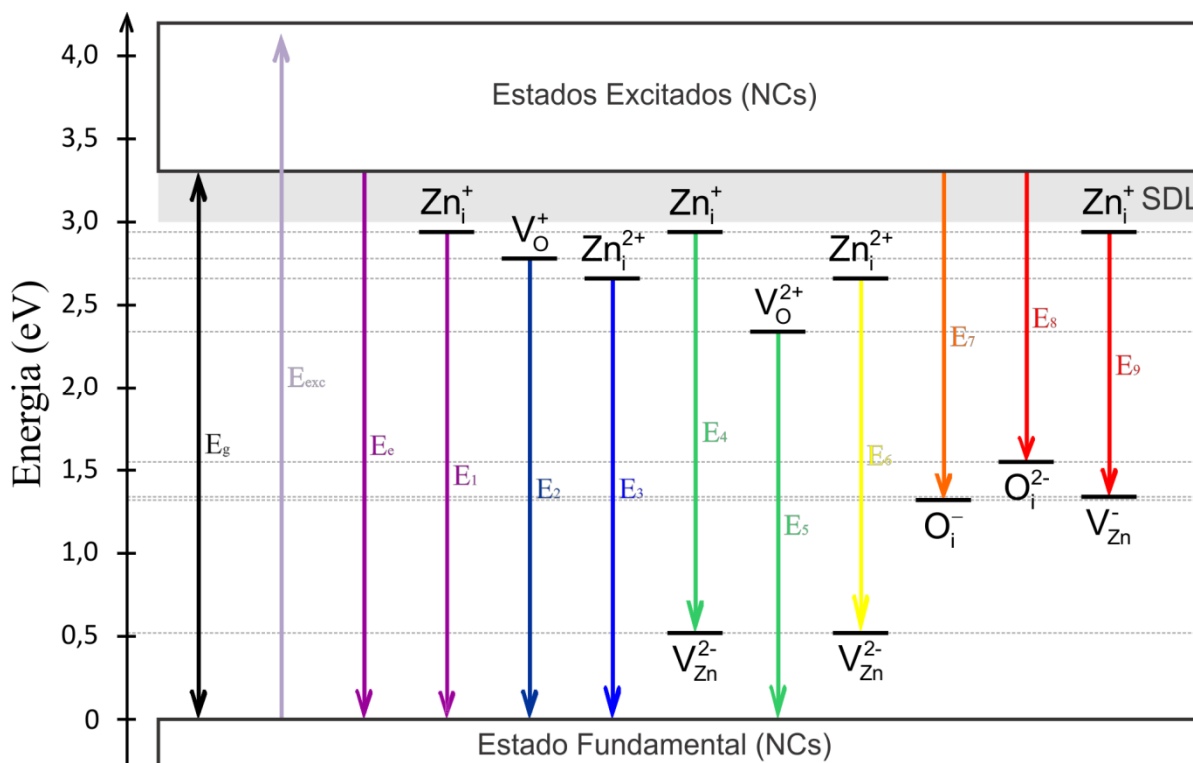


Figura 4.18: Diagrama de energia mostrando as emissões radiativas observadas nos espectros de FL das Figuras 4.15, 4.16 e 4.17.

Observa-se, nas Figuras 4.15 (b), 4.16 (b) e 4.17 (b), que a banda de emissão excitônica desloca-se para menores energias com a diminuição da temperatura de tratamento térmico. Esse resultado reforça que os indícios, dados a partir dos espectros de AO (Figura 4.14), que os NCs de ZnO apresentam propriedades de confinamento quântico.

Durante o processo de síntese, ocorre tanto a formação de defeitos estruturais, através de processos de alto-agregação a baixa temperatura, como de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , na superfície dos NCs (SEPULVEDA-GUZMAN *et al.*, 2009). O  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  reveste a superfície dos NCs de ZnO, promovendo a formação de níveis devido a defeitos rasos de superfície (SDL) que atuam como canais não-radiativos, suprimindo a emissão excitônica (FREITAS NETO *et al.*, 2011; ZHOU *et al.*, 2002). De acordo com os termogramas de DTA (Figura 4.8), a temperatura de decomposição do  $\text{Zn}(\text{OH})_2$  está entre 270°C e 300°C, assim, as amostras de nanopós de ZnO sem tratamento térmico e tratadas a 250°C apresentam diminuição na intensidade da banda de emissão excitônica com relação à banda de emissão em torno de 575 nm (Figuras 4.15 (a), 4.16 (a) e 4.17 (a)). Além disso, a variação na intensidade FL relativa se dá devido à variação da densidade de níveis devido a defeitos em função da temperatura de tratamento térmico.

As emissões  $E_1$  e  $E_3$ , em torno de 421 nm (2,94 eV) e 466 nm (2,66 eV), são atribuídas a transições eletrônicas a partir de níveis doadores devido a zinco intersticial individualmente



ionizado ( $\text{Zn}_i^+$ ) (ZENG *et al.*, 2006) e duplamente ionizado ( $\text{Zn}_i^{2+}$ ) (LI *et al.*, 2000; ROSA *et al.*, 2007), respectivamente, para a banda de valência. A intensidade da emissão  $E_1$  não sofre mudanças significativas com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso ocorre, provavelmente, devido  $\text{Zn}_i^+$  estar em posições cristalográficas de difícil difusão na rede cristalina dos NCs de ZnO (DALPIAN; CHELIKOWSKY, 2006). Já, a intensidade da emissão  $E_3$  aumenta significativamente após tratamento térmico a 500°C, devido à sublimação de zinco. Esse resultado está em excelente acordo com os resultados de DTA (Figura 4.8).

As emissões  $E_2$  e  $E_5$ , observadas em torno de 446 nm (2,78 eV) e 530 nm (2,34 eV), devem-se a transições eletrônicas entre níveis doadores devido a vacância de oxigênio individualmente ionizada ( $\text{V}_\text{O}^+$ ) (XIAO *et al.*, 2007; ZHANG; XUE; WANG, 2002) e duplamente ionizada ( $\text{V}_\text{O}^{2+}$ ) (KURIAKOSE; SATPATI; MOHAPATRA, 2014), respectivamente, para a banda de valência. As intensidades dessas emissões diminuem com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Esse comportamento está em acordo com a análise dos espectros Raman (Figura 4.10), em que foi observado decréscimo na densidade de vacâncias de oxigênio.

As emissões  $E_4$  e  $E_6$ , observadas em torno de 512 nm (2,42 eV) e 570 nm (2,18 eV), são atribuídas a transições eletrônicas a partir de níveis doadores devido a zinco intersticial individualmente ionizado ( $\text{Zn}_i^+$ ) (ZENG *et al.*, 2006) e duplamente ionizado ( $\text{Zn}_i^{2+}$ ) (ROSA *et al.*, 2007), respectivamente, para níveis aceitadores devido a vacância de zinco duplamente ionizada ( $\text{V}_\text{Zn}^{2-}$ ) (YANG, XIAOTIAN *et al.*, 2003). A intensidade dessas emissões aumenta após tratamento térmico a 500°C, evidenciando o aumento da densidade de níveis devido a defeitos relacionados a zinco. Isso é uma consequência da sublimação de zinco, observada nos termogramas de DTA (Figura 4.8).

As emissões  $E_7$  e  $E_8$ , observadas em torno de 625 nm (1,98 eV) e 707 nm (1,75 eV), devem-se a transições eletrônicas entre a banda de condução e níveis aceitadores devido a oxigênio intersticial individualmente ionizado ( $\text{O}_i^-$ ) (HSU *et al.*, 2006) e duplamente ionizado ( $\text{O}_i^{2-}$ ) (KNUTSEN *et al.*, 2012), respectivamente. A intensidade da emissão  $E_7$  diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico, devido à difusão dos átomos de oxigênio na estrutura cristalina pelo mecanismo de autopurificação (DALPIAN; CHELIKOWSKY, 2006). Já, a emissão  $E_8$  permanece inalterada, provavelmente, devido  $\text{O}_i^{2-}$  estar em posições cristalográficas de difícil difusão na rede cristalina dos NCs de ZnO (DALPIAN; CHELIKOWSKY, 2006).

A emissão  $E_9$ , observada em torno de 775 nm (1,6 eV), é atribuída a transições eletrônicas a partir de níveis doadores devido a zinco intersticial individualmente ionizado ( $Zn_i^+$ ) para níveis aceitadores devido a vacância de zinco individualmente ionizada ( $V_{Zn}^-$ ) (WANG, X J *et al.*, 2009; ZENG *et al.*, 2006). A intensidade dessa emissão permanece inalterada com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Isso ocorre, provavelmente, devido esses defeitos estarem em posições cristalográficas de difícil difusão na rede cristalina dos NCs de ZnO (DALPIAN; CHELIKOWSKY, 2006).

Em resumo, observa-se que o aumento na temperatura de tratamento térmico favorece a diminuição na densidade de  $Zn(OH)_2$ , a diminuição da densidade de níveis de energia devido a defeitos relacionados a oxigênio e o aumento da densidade de níveis de energia devido a defeitos relacionados a zinco. Portanto, a partir da variação da temperatura de tratamento térmico é possível controlar o comportamento da emissão excitônica, bem como o da densidade de níveis de energia devido a defeitos em NCs de ZnO.

## CAPÍTULO 5

### 5 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS

#### 5.1 CONCLUSÕES

Nanocristais (NCs) de óxido de zinco (ZnO) foram sintetizados na forma de nanopós pelo método de precipitação química via solução aquosa a 0°C, 25°C e 100°C, com a finalidade de estudar o efeito da temperatura de síntese nas suas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas. Posteriormente, as amostras foram tratadas termicamente a 250°C, 500°C e 750°C, por duas horas, com a finalidade de estudar o efeito da temperatura de tratamento térmico nas suas propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas, antes e após ocorrer os principais eventos endo/exotérmicos. Essas propriedades foram investigadas utilizando as seguintes técnicas: análise térmica diferencial (DTA), difração de raios-X (DRX), espalhamento Raman (Raman), microscopia eletrônica de varredura (MEV), absorção óptica (AO) e fluorescência (FL).

Ao estudar o efeito da temperatura de síntese nas propriedades físicas dos NCs de ZnO, verificou-se que os termogramas de DTA deram indícios que o aumento na temperatura favoreceu a diminuição da densidade de  $\text{Zn(OH)}_2$  e alterou tanto a cristalinidade quanto a morfologia dos NCs de ZnO. Os difratogramas de DRX deram fortes indícios da formação majoritária de NCs de ZnO com estrutura wurtzita (JCPDS 36-1451). Logo, o  $\text{Zn(OH)}_2$ , presente nas amostras, de acordo com os termogramas de DTA, provavelmente encontra-se na fase amorfa. Verificou-se também que o aumento na temperatura de síntese influenciou na cristalinidade, em acordo com os termogramas de DTA, e é inversamente proporcional ao tamanho dos NCs, em acordo com a teoria da precipitação. Os espectros Raman reforçaram os indícios, dados a partir dos difratogramas de DRX, que ocorreu a formação de NCs de ZnO com estrutura wurtzita. Além disso, observou-se que o aumento na temperatura de síntese favoreceu tanto o aumento no grau de desordem quanto a diminuição da densidade de vacâncias de oxigênio. Observou-se nas imagens de MEV que o aumento na temperatura de síntese alterou a morfologia e favoreceu o decréscimo tanto na dispersão de tamanhos quanto no tamanho dos NCs de ZnO. O comportamento do tamanho dos NCs está em acordo com os resultados de DRX. Os espectros de AO deram indícios que os NCs de ZnO apresentaram propriedades de confinamento quântico, uma vez que o gap de energia é inversamente proporcional ao tamanho do NC, estando em excelente acordo com a teoria da precipitação,

os resultados de DRX e MEV. Os espectros de FL reforçaram os indícios, dados a partir dos espectros de AO, que os NCs de ZnO apresentaram propriedades de confinamento quântico. Além disso, pôde-se confirmar que o aumento da temperatura de síntese favoreceu tanto a diminuição da formação de  $\text{Zn(OH)}_2$  quanto de defeitos na estrutura dos NCs de ZnO, observados, respectivamente, nos termogramas de DTA e espectros Raman. Portanto, de acordo com esses resultados, foi possível controlar as propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas de NCs de ZnO, sintetizados pelo método de precipitação química via solução aquosa, a partir da variação da temperatura de síntese.

Ao estudar o efeito da temperatura de tratamento térmico nas propriedades físicas dos NCs de ZnO, verificou-se que os termogramas de DTA deram indícios que o tratamento térmico a  $250^\circ\text{C}$  favoreceu a diminuição da densidade de  $\text{Zn(OH)}_2$  nas amostras. Já, os tratamentos térmicos a  $500^\circ\text{C}$  e  $750^\circ\text{C}$  favoreceram mudanças na morfologia dos NCs e aumento da densidade de defeitos relacionados a zinco. A partir dos difratogramas de DRX, verificou-se que o aumento na temperatura de tratamento térmico não alterou a estrutura cristalina dos NCs de ZnO, contudo, influenciou na cristalinidade e é diretamente proporcional ao tamanho do NC. Os espectros Raman reforçaram os resultados obtidos por DRX, em relação à estrutura cristalina dos NCs de ZnO. Além disso, observou-se que tanto a desordem na estrutura cristalina quanto a densidade de vacâncias de oxigênio são inversamente proporcionais ao aumento da temperatura de tratamento térmico. Observou-se nas imagens de MEV que o aumento na temperatura de tratamento térmico alterou a morfologia, o tamanho e a dispersão de tamanhos dos NCs de ZnO. O comportamento do tamanho dos NCs está em excelente acordo com os resultados de DRX. Os espectros de AO deram indícios que os NCs de ZnO apresentaram propriedades de confinamento quântico, estando em excelente acordo com os resultados de DRX e MEV. Os espectros de FL reforçaram os indícios, dados a partir dos espectros de AO, que os NCs apresentaram propriedades de confinamento quântico. Observou-se também que o aumento da temperatura de tratamento térmico favoreceu tanto o aumento das densidades de níveis de energia devido a  $\text{Zn}_i^{2+}$  e  $\text{V}_{\text{Zn}}^{2-}$ , quanto o decréscimo das densidades de níveis de energia devido a  $\text{O}_i^-$ ,  $\text{V}_\text{O}^+$  e  $\text{V}_\text{O}^{2+}$ , enquanto que as densidades de níveis de energia devido a  $\text{Zn}_i^+$ ,  $\text{O}_i^{2-}$ ,  $\text{V}_{\text{zn}}^+$  praticamente não se alteraram. A dependência da densidade desses níveis de energia, com a temperatura de tratamento térmico, está em excelente acordo com o comportamento observado nos termogramas de DTA e espectros Raman. Portanto, de acordo com esses resultados, foi possível controlar as propriedades térmicas, estruturais, morfológicas e ópticas de NCs de

ZnO, sintetizados pelo método de precipitação química via solução aquosa, a partir da variação da temperatura de tratamento térmico.

Diante dos resultados obtidos neste trabalho, pôde-se concluir que a amostra sintetizada a 100°C e tratada termicamente a 500°C é a mais promissora para aplicações em dispositivos que operam na faixa espectral do ultravioleta próximo, como fonte de laser UV (CAO; XU; ZHANG, 2000; HUANG, MICHAEL H *et al.*, 2001). Já, para aplicações na região espectral do visível, a amostra sintetizada a 25°C e tratada a 750°C seria a mais indicada para aplicações, por exemplo, em displays fluorescentes a vácuo (JANOTTI; VAN DE WALLE, 2007). Acredita-se que esses resultados possam despertar grande interesse na pesquisa científica, quanto à síntese e processamento de NCs de ZnO a partir da metodologia adotada neste trabalho, possibilitando sua utilização em diversas aplicações tecnológicas.

## 5.2 FUTUROS TRABALHOS

- Realizar medidas complementares dessas amostras por microscopia eletrônica de varredura de alta resolução, ressonância paramagnética eletrônica, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, análise termogravimétrica e espectroscopia de infravermelho.
- Sintetizar amostras pelo método de precipitação química via solução aquosa, variando diversos parâmetros de reação, tais como pH, ultrassonificação e atmosfera;
- Sintetizar nanocristais de óxido de zinco dopados com íons magnéticos, a partir do método de precipitação química via solução aquosa e estudar suas propriedades físicas.

## REFERÊNCIAS

- ADACHI, Sadao. *Handbook on Physical Properties of Semiconductors*. Boston: Kluwer Academic Publishers, 2004. v. 3.
- ASHCROFT, Neil W.; MERMIN, N. David. *Física do Estado Sólido*. São Paulo: Cengage Learning, 2011.
- BÁNYAI, L.; KOCH, S. W. *Semiconductor Quantum Dots*. Frankfurt, Tucson: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1993.
- BORGES, Frederico Sodré. *Elementos de Cristalografia*. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1980.
- BRUS, L. E. Electron-electron and electron-hole interactions in small semiconductor crystallites: The size dependence of the lowest excited electronic state. *Journal of Physical Chemistry*, v. 80, n. January, p. 4403–4409, 1984.
- CALLEJA, JM; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in ZnO. *Physical Review B*, v. 16, n. 8, p. 3753, 1977.
- CAO, H; XU, J Y; ZHANG, D Z. Spatial Confinement of Laser Light in Active Random Media. *PHYSICAL REVIEW LETTERS*, v. 84, p. 5584–5587, 2000.
- CATTI, M.; NOEL, Y.; DOVESI, R. Full piezoelectric tensors of wurtzite and zinc blende ZnO and ZnS by first-principles calculations. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, v. 64, n. 11, p. 2183–2190, nov. 2003.
- CHELIKOWSKY, James R. An Oxygen Pseudopotential: Application to the Electronic Structure of ZnO. *Solid State Communications*, v. 22, p. 351–354, 1977.
- COTTON, F. Albert. *Chemical Applications of Group Theory*. 3. ed. College Station: [s.n.], 1989.
- CULLITY, BD. *Elements of X-ray Diffraction*. Notre Dame: Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- CUSHING, Brian L; KOLESNICHENKO, Vladimir L; O’CONNOR, Charles J. Recent advances in the liquid-phase syntheses of inorganic nanoparticles. *Chemical reviews*, v. 104, n. 9, p. 3893–946, set. 2004.
- DALPIAN, Gustavo; CHELIKOWSKY, James. Self-Purification in Semiconductor Nanocrystals. *Physical Review Letters*, v. 96, n. 22, p. 226802, jun. 2006.
- DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide. *Physical Review*, v. 142, n. 2, 1966.
- DANTAS, N.O. *et al.* Growth and characterisation of ZnO quantum dots in polyacrylamide. *Microelectronics Journal*, v. 36, n. 3-6, p. 234–236, mar. 2005.

DANTAS, N.O.; DAMIGO, L.; QU, Fanyao; CUNHA, J.F.R.; *et al.* Raman investigation of ZnO and Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O nanocrystals synthesized by precipitation method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42-44, p. 4827–4829, nov. 2008.

DANTAS, N.O.; DAMIGO, L.; QU, Fanyao; SILVA, R.S.; *et al.* Structural and magnetic properties of ZnO and Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O nanocrystals. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 354, n. 42-44, p. 4727–4729, nov. 2008.

DEDAVID, Berenice Anina; GOMES, Carmem Isse; MACHADO, Giovanna. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e preparação de amostras*. Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

DEM'YANETS, L. N.; LI, L. E.; UVAROVA, T. G. Zinc oxide: hydrothermal growth of nano- and bulk crystals and their luminescent properties. *Journal of Materials Science*, v. 41, n. 5, p. 1439–1444, mar. 2006.

DENARDIN, Elton Luis Gasparotto. *Rearranjo estrutural de PET durante compressão plana*. . Porto Alegre: [s.n.], , 2004

DESGRENIERS, Serge. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. *Physical Review B*, v. 58, n. 21, p. 14102–14105, dez. 1998.

DJELLOUL, Abdelkader; RABADANOV, Rabadan Abdulkadirovich. Thermochemical and Green Luminescence Analysis of Zinc Oxide Thin Films Grown on Sapphire by Chemical Vapor Deposition. v. 28, p. 309–323, 2004.

EFROS, Al. L.; EFROS, A. L. Interband absorption of light in a semiconductor sphere. *Soviet Physics of Semiconductors*, v. 16, n. 7, p. 772–775, 1982.

FENG, X *et al.* Template, catalyst free growth and photoluminescence property of large scale ZnO nanorods. *Materials Technology: Advanced Performance Materials*, v. 25, n. 1, p. 35–38, 2010.

FERNANDES, Guilherme de Lima. *Estudo das Propriedades Ópticas , Morfológicas e Magnéticas de Pontos Quânticos de CdTe e Cd 1-x Mn x Te em Matriz Vítrea*. . Uberlândia: [s.n.], , 2013

FILHO, Flávio Orlando Plentz. *Estudos Óticos e Magneto-óticos em Múltiplos Poços Quânticos com Dopagem Modulada*.PDF. . Campinas: [s.n.], , 1993

FREITAS NETO, Ernesto S *et al.* Control of luminescence emitted by Cd 1-x Mn x S nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing. *Nanotechnology*, v. 22, n. 10, p. 105709, 11 mar. 2011.

GAPONENKO, SV. *Optical properties of semiconductor nanocrystals*. [S.l: s.n.], 1998.

GOMES, Elsa Maria Carvalho. *Sebenta de mineralogia*. . [S.l: s.n.], , 2004

GÓMEZ, Humberto *et al.* Growth of Epitaxial Zinc Oxide Thin Films onto Gallium Nitride by Electrodeposition from a Dimethylsulfoxide Based Electrolytic Solution. v. 8, p. 10149–10162, 2013.

GOSWAMI, Navendu; SHARMA, Dharendra Kumar. Structural and optical properties of unannealed and annealed ZnO nanoparticles prepared by a chemical precipitation technique. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 42, n. 5, p. 1675–1682, mar. 2010.

GRAHN, Holger T. *Introduction to Semiconductor Physics*. Berlin: World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 1999.

GUPTA, M.K. *et al.* Piezoelectric, dielectric, optical and electrical characterization of solution grown flower-like ZnO nanocrystal. *Materials Letters*, v. 63, n. 22, p. 1910–1913, set. 2009.

HALLIDAY, David; RESNICK, Robert; WALKER, Jearl. *Fundamentos de Física 4*. 6. ed. Rio de Janeiro: [s.n.], 2003.

HARRISON, M T *et al.* Colloidal nanocrystals for telecommunications . Complete coverage of the low-loss fiber windows by mercury telluride quantum dots \*. v. 72, n. July 1999, p. 295–307, 2000.

HASSAN, J.J. *et al.* Microwave assisted chemical bath deposition of vertically aligned ZnO nanorods on a variety of substrates seeded by PVA–Zn(OH)<sub>2</sub> nanocomposites. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 10, p. 4467–4472, mar. 2012.

HAWKING, Stephen. *O universo numa casca de noz*. Rio de Janeiro: Nova Fronteira, 2012.

HAYAKAWA, K. *et al.* Quality characteristics of hexaploid wheat (*Triticum aestivum* L.): properties of starch gelatinization and retrogradation. *Cereal Chemistry*, v. 74, n. 5, p. 576–580, 1997.

HOLLAND, T. J. B.; REDFERN, S. A. T. Unit cell refinement from powder diffraction data: the use of regression diagnostics. *Mineralogical Magazine*, v. 61, p. 65–77, 1997.

HSU, J. W. P. *et al.* Luminescent properties of solution-grown ZnO nanorods. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 25, p. 252103, 2006.

<http://www.hitachi-hitec-science.com>. Acesso em: 09 fev. 2015.

HUANG, Michael H *et al.* Room-Temperature Ultraviolet Nanowire Nanolasers. *SCIENCE*, v. 292, p. 2–5, 2001.

HUANG, Wen *et al.* Morphology controllable synthesis of ZnO crystals—pH-dependent growth. *Materials Chemistry and Physics*, v. 123, n. 1, p. 104–108, set. 2010.

IRIMPAN, Litty *et al.* Size dependent fluorescence spectroscopy of nanocolloids of ZnO. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 6, p. 063524, 2007.



JANET, C M *et al.* Heterogeneous Wet Chemical Synthesis of Superlattice-Type Hierarchical ZnO Architectures for Concurrent H<sub>2</sub> Production and N<sub>2</sub> Reduction. *Journal of Physical Chemistry C*, p. 2622–2632, 2010.

JANOTTI, Anderson; VAN DE WALLE, Chris G. Native point defects in ZnO. *Physical Review B*, v. 76, n. 16, p. 165202, out. 2007.

JURAITIS, Klemensas Rimgaudas *et al.* Método de análise térmica diferencial através da técnica de fluxo de calor conhecido. *Semina*, v. 10, p. 266–271, 1989.

KARZEL, H *et al.* Lattice dynamics and hyperfine interactions in ZnO and ZnSe at high external pressures. *Physical review. B, Condensed matter*, v. 53, n. 17, p. 11425–11438, 1 maio 1996.

KITTEL, Charles. *Introdução à física do estado sólido*. Rio de Janeiro: LTC, 2006.

KNUTSEN, K. E. *et al.* Zinc vacancy and oxygen interstitial in ZnO revealed by sequential annealing and electron irradiation. *Physical Review B*, v. 86, n. 12, p. 121203, set. 2012.

KOBAYASHI, Akiko *et al.* Semiempirical tight-binding band structures of wurtzite semiconductors: AlN, CdS, CdSe, ZnS, and ZnO. *Physical Review B*, v. 28, n. 2, p. 935, 1983.

KURIAKOSE, Sini; SATPATI, Biswarup; MOHAPATRA, Satyabrata. Enhanced photocatalytic activity of Co doped ZnO nanodisks and nanorods prepared by a facile wet chemical method. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, v. 16, n. 25, p. 12741–9, 7 jul. 2014.

LAMER, Victor K.; DINEGAR, Robert H. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. v. 72, n. 8, 1950.

LI, W *et al.* ZnO r Zn phosphor thin films prepared by IBED. p. 346–350, 2000.

LIMA, R C *et al.* Toward an understanding of intermediate- and short-range defects in ZnO single crystals. A combined experimental and theoretical study. *The journal of physical chemistry. A*, v. 112, n. 38, p. 8970–8, 25 set. 2008.

MA, Xiaofei; ZACHARIAH, Michael R. Size-resolved kinetics of Zn nanocrystal hydrolysis for hydrogen generation. *International Journal of Hydrogen Energy*, v. 35, n. 6, p. 2268–2277, mar. 2010.

MOEZZI, Amir; MCDONAGH, Andrew M.; CORTIE, Michael B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. *Chemical Engineering Journal*, v. 185-186, p. 1–22, mar. 2012.

MORKOÇ, Hadis; ÖZGÜR, Ümit. *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*. Frankfurt am Main: Wiley-VCH-Verl, 2009.

NETO, Janúncio Afonso de Medeiros. *Desenvolvimento e Caracterização de Nanocristais do Tipo CdTexS1-x em Vidros Borosilicatos*. . Campinas: [s.n.], 1992

NOEL, Y. *et al.* Polarization properties of ZnO and BeO: An ab initio study through the Berry phase and Wannier functions approaches. *Physical Review B*, v. 65, n. 1, p. 014111, dez. 2001.

OLIVEIRA, Ivan S.; *Física Moderna: Para Iniciados, Interessados e Aficionados*. 1st. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2010. p. 344

ÖZGÜR, Ü. *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. *Journal of Applied Physics*, v. 98, n. 4, p. 041301, 2005.

PEARTON, S. J. *et al.* Recent progress in processing and properties of ZnO. *Progress in Materials Science*, v. 50, n. 3, p. 293–340, mar. 2005.

PRIERO, R. E. M.; *Dinâmica de Femtossegundos em Pontos Quânticos de CdTe*. 1998. Universidade Estadual de Campinas – UNICAMP, 1998.

PUNNOOSE, Alex *et al.* Cytotoxicity of ZnO Nanoparticles Can Be Tailored by Modifying Their Surface Structure: A Green Chemistry Approach for Safer Nanomaterials. *ACS sustainable chemistry & engineering*, v. 2, n. 7, p. 1666–1673, 7 jul. 2014.

QU, Fanyao *et al.* Effects of nanocrystal shape on the physical properties of colloidal ZnO quantum dots. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 23, n. 3-4, p. 410–415, jul. 2004.

RAJALAKSHMI, M. *et al.* Optical phonon confinement in zinc oxide nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 5, p. 2445, 2000.

RANA, S B *et al.* Synthesis and characterization of pure and doped ZnO nanoparticles. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, v. 12, n. 2, p. 257–261, 2010.

RAOUFI, Davood; RAOUFI, Taha. The effect of heat treatment on the physical properties of sol–gel derived ZnO thin films. *Applied Surface Science*, v. 255, n. 11, p. 5812–5817, mar. 2009.

RASHID, Md Harunar *et al.* Low-temperature polymer-assisted synthesis of shape-tunable zinc oxide nanostructures dispersible in both aqueous and non-aqueous media. *Journal of colloid and interface science*, v. 339, n. 1, p. 249–58, 1 nov. 2009.

ROCHA, Souza; DEMIATE, Ivo Mottin; FRANCO, Maria Landi. Características estruturais e físico-químicas de amidos de mandioca-salsa ( *Arracacia xanthorrhiza* ). v. 28, n. 3, p. 620–628, 2008.

ROGACH, Andrey L (Org.). *Semiconductor Nanocrystal Quantum Dots*. Munich: SpringerWienNewYork, 2008.

ROSA, E De *et al.* Controlling the Growth and Luminescence Properties of Well-Faceted ZnO Nanorods. p. 8489–8495, 2007.

RUSDI, Roshidah *et al.* Preparation and band gap energies of ZnO nanotubes, nanorods and spherical nanostructures. *Powder Technology*, v. 210, n. 1, p. 18–22, jun. 2011.

SCEPANOVIC, M. *et al.* Modification of the structural and optical properties of commercial ZnO powder by mechanical activation. *Science of Sintering*, v. 38, n. 2, p. 169–175, 2006.

SCHUMM, Marcel. *ZnO-based semiconductors studied by Raman spectroscopy: semimagnetic alloying, doping, and nanostructures.* . Wurzburg: [s.n.], 2008

SEPULVEDA-GUZMAN, S. *et al.* Synthesis of assembled ZnO structures by precipitation method in aqueous media. *Materials Chemistry and Physics*, v. 115, n. 1, p. 172–178, maio 2009.

SETYAWAN, Wahyu; CURTAROLO, Stefano. High-throughput electronic band structure calculations: Challenges and tools. *Computational Materials Science*, v. 49, n. 2, p. 299–312, ago. 2010.

SILVA, J. B.; RODRIGUES, J. A. J.; NONO, M. C. A. *Caracterização de materiais catalíticos.* . São José dos Campos: [s.n.], 2008

SOUSA, C J a *et al.* Synthesis and characterization of zinc oxide nanocrystals and histologic evaluation of their biocompatibility by means of intraosseous implants. *International endodontic journal*, p. 1–9, 6 jul. 2013.

SOUZA, Karynne Cristina D E. *Síntese e Caracterização de Nanopartículas e Nanocompósitos Magnéticos para Aplicações Biomédicas.* . Belo Horizonte: [s.n.], 2011

STATE, Solid. *Crystal structure of NaCl, ZnS (sphalerite), and ZnS (wurtzite).* Disponível em: <[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c0/NaCl\\_polyhedra.png/200px-NaCl\\_polyhedra.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/c/c0/NaCl_polyhedra.png/200px-NaCl_polyhedra.png)>, <[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/21/Sphalerite\\_polyhedra..png/220px-Sphalerite\\_polyhedra..png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/2/21/Sphalerite_polyhedra..png/220px-Sphalerite_polyhedra..png)>, <[http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8e/Wurtzite\\_polyhedra.png/600px-Wurtzite\\_polyhedra.png](http://upload.wikimedia.org/wikipedia/commons/thumb/8/8e/Wurtzite_polyhedra.png/600px-Wurtzite_polyhedra.png)>. Acesso em: 27 fev. 2015.

SUN, Yugang. Controlled synthesis of colloidal silver nanoparticles in organic solutions: empirical rules for nucleation engineering. *Chemical Society reviews*, v. 42, n. 7, p. 2497–511, 7 abr. 2013.

SURI, P; MEHRA, R. Effect of electrolytes on the photovoltaic performance of a hybrid dye sensitized ZnO solar cell. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, v. 91, n. 6, p. 518–524, 23 mar. 2007.

TAUC, J.; GRIGOROVICHI, R.; VANCU, A. Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. *Phys Status Solidi*, v. 15, p. 627, 1966.

TONTO, Parawee *et al.* Preparation of ZnO nanorod by solvothermal reaction of zinc acetate in various alcohols. *Ceramics International*, v. 34, n. 1, p. 57–62, jan. 2008.

TRIBOULET, Robert; SIFFERT, Paul. *CdTe and Related Compounds; Physics, Defects, Hetero- and Nano-structures, Crystal Growth, Surfaces and Applications.* [S.l.]: Elsevier, 2010.

VAISHAMPAYAN, Mukta V.; MULLA, Imtiaz S.; JOSHI, Satyawati S. Low temperature pH dependent synthesis of flower-like ZnO nanostructures with enhanced photocatalytic activity. *Materials Research Bulletin*, v. 46, n. 5, p. 771–778, maio 2011.

VISWANATHA, Ranjani; SANTRA, Pralay K.; SARMA, D. D. Self Assembly and Electronic Structure of ZnO Nanocrystals. *Journal of Cluster Science*, v. 20, n. 2, p. 389–398, 2 abr. 2009.

WAHAB, Rizwan *et al.* Low temperature solution synthesis and characterization of ZnO nano-flowers. *Materials Research Bulletin*, v. 42, n. 9, p. 1640–1648, set. 2007.

WANG, Dake; REYNOLDS, Nicholas. Photoluminescence of Zinc Oxide Nanowires: The Effect of Surface Band Bending. *ISRN Condensed Matter Physics*, v. 2012, p. 1–6, 2012.

WANG, J Z *et al.* Annealing properties of ZnO films grown using diethyl zinc and tertiary butanol. *JOURNAL OF PHYSICS: CONDENSED MATTER*, v. 1719, 2005.

WANG, X J *et al.* Oxygen and zinc vacancies in as-grown ZnO single crystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 17, p. 175411, 7 set. 2009.

XIAO, Qi *et al.* Photocatalytic decolorization of methylene blue over Zn<sub>1-x</sub>CoxO under visible light irradiation. *Materials Science and Engineering: B*, v. 142, n. 2-3, p. 121–125, set. 2007.

YANG, J. L. *et al.* Photocatalysis Using ZnO Thin Films and Nanoneedles Grown by Metal-Organic Chemical Vapor Deposition. *Advanced Materials*, v. 16, n. 18, p. 1661–1664, 16 set. 2004.

YANG, Xiaotian *et al.* Effect of post-thermal annealing on properties of ZnO thin film grown on c-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by metal-organic chemical vapor deposition. *Journal of Crystal Growth*, v. 252, n. 1-3, p. 275–278, maio 2003.

YU, Peter Y.; CARDONA, Manuel. *Fundamentals of Semiconductors*. 4. ed. Berkeley: Springer, 2010.

ZAK, A. Khorsand *et al.* Effects of annealing temperature on some structural and optical properties of ZnO nanoparticles prepared by a modified sol–gel combustion method. *Ceramics International*, v. 37, n. 1, p. 393–398, jan. 2011.

ZENG, Haibo *et al.* Violet photoluminescence from shell layer of Zn/ZnO core-shell nanoparticles induced by laser ablation. *Applied Physics Letters*, v. 88, n. 17, p. 171910, 2006.

ZHANG, D. H.; XUE, Z. Y.; WANG, Q. P. The mechanisms of blue emission from ZnO films deposited on glass substrate by r.f. magnetron sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 35, n. 21, p. 2837–2840, 7 nov. 2002.

ZHOU, H. *et al.* Effect of the (OH) Surface Capping on ZnO Quantum Dots. *Physica Status Solidi (B)*, v. 229, n. 2, p. 825–828, jan. 2002.