

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

KARINA CRISTINA DA SILVA

**OBTENÇÃO DE *QUANTUM DOTS* DE ÓXIDO DE ZINCO PELA
TÉCNICA SOL-GEL EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO**

SÃO PAULO
2021

FACULDADE DE TECNOLOGIA DE SÃO PAULO

KARINA CRISTINA DA SILVA

**OBTENÇÃO DE *QUANTUM DOTS* DE ÓXIDO DE ZINCO PELA
TÉCNICA SOL-GEL EM ATMOSFERA DE NITROGÊNIO**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do grau de Tecnóloga em
Materiais com ênfase em Materiais
Cerâmicos.

Orientador: Prof. Dr. Davinson Mariano da
Silva

SÃO PAULO
2021

AGRADECIMENTOS

À Deus, por me permitir chegar até aqui e realizar mais essa conquista.

Aos meus pais, Rosina e Nelson, por todo amor, apoio e incentivo incondicionais com o qual se dispõem, me amparando em todos os momentos e me impulsionando sempre a realizar todos os meus sonhos.

Aos meus familiares, que torcem por mim e se dispõem a me ouvir e a conversar quando preciso de uma palavra amiga.

Ao meu orientador, professor Davinson, pelos ensinamentos passados, por toda a dedicação a mim e ao projeto, por ser sempre tão atencioso e por ser também um grande amigo.

Aos meus amigos, Vitória, Carina, Beatriz, Rong, Bruna, Fernando e Adeilton, que foram responsáveis por me proporcionar tantos momentos de alegria ao longo do curso, sempre me motivando a superar cada obstáculo junto com eles.

Ao Paulo, meu grande amigo e amor, por estar ao meu lado, por nunca medir esforços para me incentivar a cada novo desafio e me parabenizar pelas minhas conquistas.

À Ana Paula, pela ajuda com a elaboração do diagrama de cromaticidade. À todos que auxiliaram com a elaboração de etapas do trabalho.

À FATEC, pela disponibilização dos laboratórios e toda estrutura que possibilitou a realização das sínteses e análises.

Ao CNPq pelo incentivo financeiro por meio da bolsa de Iniciação Científica.

À todos que fizeram parte da minha trajetória, muito obrigada.

“A persistência é o caminho do êxito.”

- Charles Chaplin

RESUMO

Quantum Dots (QDs) são nanopartículas (NPs) formadas de um material semicondutor de dimensão que varia de 2 a 10 nm, composto por elementos dos grupos II-VI, III-V e IV-VI. Este material é uma porção da matéria onde os buracos e elétrons estão confinados quanticamente em todas as três dimensões espaciais, onde há absorção de determinadas frequências e comprimentos de onda e, emissão em outras, gerando luminescência a partir da excitação do material. O material utilizado para a síntese é o óxido de zinco (ZnO), um material semicondutor que apresenta um band gap de 3,37 eV. Este material vem ganhando espaço no mercado pela sua vasta gama de aplicações e sua baixa toxicidade quando comparado aos elementos comumente empregues nos pontos quânticos, como cádmio e chumbo, sendo então uma solução mais amigável ao meio ambiente. Entre as aplicações mais promissoras estão as sondas biológicas fluorescentes, sensores e televisores de QDs, além de lasers aleatórios, varistores e transdutores piezoelétricos que vêm sendo estudados. A rota de síntese utilizada foi a técnica sol-gel, um método de alta pureza e homogeneidade química, realizada à temperatura ambiente e em atmosfera de N₂. Para a síntese, os materiais utilizados foram: acetato de zinco, hidróxido de sódio e álcool metílico. Obteve-se NPs com tamanho de aproximadamente 2 nm (estimado por meio da relação de Scherrer), com emissão na cor amarela e alta fotoestabilidade.

Palavras-Chave: Nanopartículas, *quantum dots*, sol-gel, luminescência.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: (a) Emissão Espontânea e (b) Emissão Estimulada.	14
Figura 2: Representação da mudança de densidade de estados em função das formas de confinamentos.	15
Figura 3: Energias de band gap de diferentes óxidos semicondutores e seus potenciais redox.	16
Figura 4: Variação da luminescência e da energia de banda proibida de acordo com os tamanhos das nanopartículas.	17
Figura 5: Configuração das NPs após a adição do TEOS.	18
Figura 6: Representação dos principais tipos de defeitos cristalinos nos materiais cerâmicos: (a) defeitos Schottky e Frenkel, (b) discordâncias e (c) contornos de grão.	20
Figura 7: Representação das vacâncias de oxigênio na estrutura.	20
Figura 8: Potenciais transições eletrônicas no ZnO, por meio da geração de vários tipos de defeitos no material.	22
Figura 9: Ilustração das camadas presentes em uma tela de QD-LEDs.	23
Figura 10: Pontos quânticos injetados em um rato vivo marcam a localização de um tumor.	25
Figura 11: Representação das etapas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel	26
Figura 12: Foto do sistema montado para realização da síntese.	27
Figura 13: Fluxograma do processo de obtenção dos QDs de ZnO.	29
Figura 14: Representação do difratômetro de raios X e seu funcionamento.	30
Figura 15: Difratômetro de raios X utilizado para a caracterização das amostras de QDs de ZnO.	31
Figura 16: Representação do espectrofluorímetro e seu funcionamento.	32

Figura 17: Espectrofluorímetro utilizado nas medições de emissão fluorescente das amostras.	33
Figura 18: Esquema de funcionamento espectrofotômetro QE Pro Ocean Optics.	34
Figura 19: Difração de raios X de alguns dos QDs sintetizados.	36
Figura 20: Padrão de difração de raios X de nanopartículas de ZnO.	36
Figura 21: Curvas de absorção dos colóides com NPs de ZnO.	37
Figura 22: Gráfico de Tauc para a amostra de 0,45 M de NaOH.	39
Figura 23: Gráfico de Tauc para a amostra de 1,40 M de NaOH.	39
Figura 24: Gráfico de Tauc para a amostra de 2,00 M de NaOH.	40
Figura 25: (a) Gráfico de energia de band gap em função da concentração de NaOH e (b) gráfico do raio da NP em função da concentração de NaOH.	41
Figura 26: Emissão fluorescente de baixa (0,45 M), intermediária (1,40 M) e alta (2,00 M) concentração de NaOH.	42
Figura 27: Amostras dos QDs de ZnO obtidos em forma de pó sem excitação.	43
Figura 28: Amostras dos QDs de ZnO obtidos em forma de pó sob excitação de luz UV.	43
Figura 29: Diagrama de cromaticidade indicando o ponto referente à cor de emissão das NPs obtidas.	44

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

QDs	<i>Quantum Dots</i>
NPs	Nanopartículas
BG	<i>Band Gap</i>
UV	Ultravioleta
LED	Diodo emissor de luz
TEOS	Tetraetilortosilicato
ZnO	Óxido de zinco
ZnC₄H₆O₄	Acetato de zinco
NaOH	Hidróxido de sódio
N₂	Gás nitrogênio
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	10
2.	OBJETIVOS	11
3.	REVISÃO DA LITERATURA	12
	3.1. <i>Quantum Dots</i>	12
	3.2. <i>Quantum Dots</i> de Óxido de Zinco	13
	3.3. Luminescência	13
	3.3.1. Transições Eletrônicas	14
	3.3.2. Efeito do confinamento quântico	15
	3.3.3. Influência do tamanho das NPs nas energias de band gaps	16
	3.4. Fotoluminescência	17
	3.4.1. Estabilidade da fotoluminescência	18
	3.4.2. Influência dos defeitos cristalinos na fotoluminescência	19
	3.4.3. Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades ópticas do ZnO	21
	3.5. Aplicações dos <i>Quantum Dots</i>	22
	3.5.1. Diodos emissores de luz – QD-LEDs	23
	3.5.2. Células Solares	24
	3.5.3. Marcadores biológicos	24
	3.6 Processo de Síntese: Sol-Gel	25
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	27
	4.1 Síntese das nanopartículas de óxido de zinco	27
	4.2 Caracterização dos <i>Quantum Dots</i>	30
	4.2.1 Difração de raios X - DRX	30
	4.2.1.1. Análise do tamanho do cristalito	31
	4.2.2 Espectrofluorímetro	32
	4.2.3. Espectrofotômetro	33
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	35
	5.1. Análise Estrutural	35
	5.2. Análise Espectroscópica	37
	5.2.1. Absorção	37

5.2.2. Estimativa da energia de band gap e tamanho das NPs	38
5.2.3. Emissão	42
6. CONCLUSÕES	45
7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	46
8. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS	47
9. REFERÊNCIAS	48

1. INTRODUÇÃO

A exploração inadequada de resíduos e exposição de materiais tóxicos ao meio ambiente, vem sendo preocupação socioambiental crescente nos últimos anos. Por outro lado, a indústria é cada vez mais impulsionada pela crescente competitividade de mercado, o que trouxe à tona a necessidade de tornar os materiais e processos mais sustentáveis, para que os impactos ambientais possam ser minimizados.

O desejo pelo aumento da expectativa de vida, também levou à extensas pesquisas para a realização de diagnósticos precoces e a detecção de problemas médicos. Há também preocupação em minimizar a exposição à radiação ou a moléculas de corantes tóxicas [1].

As pesquisas na área da nanotecnologia do começo da década de 1980, tiveram início em estudos envolvendo nanocristais com capacidade de exibir propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho, consequentes do efeito de confinamento quântico, os chamados pontos quânticos. Os pontos quânticos são inovadores devido às suas possíveis áreas de aplicação. Contudo, os elementos geralmente empregues neste tipo de material, como o chumbo, o cádmio e o telúrio fizeram com que a busca por materiais substitutos a estes fossem necessários, como o óxido de zinco [2].

O ZnO é um material de grande interesse, por apresentar baixa toxicidade, ser abundante na natureza e apresentar um *band gap* (BG) de 3,37 eV, quando em sua forma massiva, sendo um ótimo substituto aos elementos anteriormente empregues com características luminescentes tão boas quanto a dos QDs tradicionais [2, 3].

Entre as aplicações das nanopartículas de ZnO estão as sondas biológicas fluorescentes, sensores e os televisores de QDs. Sobretudo, diversos estudos vêm sendo realizados para aplicações de QDs de ZnO em lasers aleatórios, varistores e transdutores piezoelétricos [3, 4].

A seguir, uma breve descrição da estrutura do trabalho. No capítulo 2 serão abordados os objetivos gerais e específicos deste trabalho. No capítulo 3 será apresentada uma revisão da literatura, descrevendo os conceitos acerca dos

quantum dots de óxido de zinco, suas propriedades, potenciais aplicações e o processo sol-gel. O capítulo 4 detalha todo o processo de síntese empregado neste trabalho. No capítulo 5 serão mostrados e discutidos os resultados obtidos, no qual será destacado a relação entre as características estruturais e espectroscópicas dos quantum dots. No capítulo 6 serão apresentadas as conclusões. E nos capítulos 7 e 8, serão expostas as propostas para trabalhos futuros e divulgação dos resultados deste trabalho, respectivamente.

2. OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é investigar a possibilidade de sintetizar pontos quânticos de óxido de zinco através dos precursores, acetato de zinco e hidróxido de sódio diluídos em álcool metílico. A obtenção dos QDs é realizada pela técnica sol-gel sob atmosfera controlada de gás nitrogênio à temperatura ambiente.

As etapas a seguir, foram executadas com o intuito de se obter o objetivo do trabalho:

- Atestar a síntese de QDs por meio da técnica sol-gel;
- Verificar a influência de diferentes concentrações de hidróxido de sódio;
- Verificar a influência da geração de vacâncias de oxigênio nas amostras;
- Verificar a influência de uma rota de síntese em atmosfera controlada;
- Realizar a caracterização dos QDs utilizando as técnicas de espectroscopia, espectrofluorimetria e espectrofotometria.

3. REVISÃO DA LITERATURA

Esta seção abordará os principais conceitos e definições sobre QDs e as nanopartículas de óxido de zinco. Será também detalhado o método de síntese por sol-gel para a obtenção dos QDs.

3.1. *Quantum Dots*

As nanopartículas (NPs) são partículas que apresentam dimensões nanométricas, na faixa de 1 a 100 nm, que apresentam características peculiares decorrente de seu tamanho, como maior reatividade química, alta condutividade elétrica, entre outras características [5].

Os *Quantum Dots* (QDs) são NPs ou nanocristais feitos de um material semiconductor de dimensão inferior à 10 nm composto por elementos dos grupos: II-VI, III-V, IV-VI e $\text{II}_3\text{-V}_2$, que apresentam, devido ao seu tamanho nanométrico, propriedades como elevada absorção óptica, larga região no espectro de excitação, estreitas bandas de emissão, baixa tendência a fotodegradação e fotoestabilidade [2, 3].

Os QDs fazem parte, portanto, da classe de nanocristais com capacidade de exibir propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho, através do efeito de confinamento quântico. Este confinamento quântico está relacionado à mudança de densidade dos estados eletrônicos, posição e movimento das partículas livres e confinadas [6].

A incidência de um fóton com frequência de valor igual ou superior ao do *band gap* do material, promove um elétron da banda de valência para a banda de condução, gerando uma lacuna na banda de valência, formando o éxciton, isto é, um par elétron-lacuna que se mantêm unidos pela atração Coulombiana. Esta recombinação pode gerar a emissão de um fóton na região do UV ou na região do visível [2].

3.2. *Quantum Dots* de Óxido de Zinco

Os QDs de ZnO destacam-se entre os outros materiais por sua alta energia de ligação do éxciton, de 60 meV à temperatura ambiente, alta estabilidade térmica e mecânica. Em sua fase massiva, *bulk*, as NPs de ZnO têm *band gap* próximo de 3,37 eV, com uma emissão perto de 520 nm e absorção máxima de 360 nm. As NPs de óxido de zinco apresentam também como uma de suas propriedades, a capacidade de emitir luz na faixa do azul ao amarelo sob excitação com luz ultravioleta, dependendo do tamanho da nanopartícula [2].

À temperatura ambiente, os QDs apresentam uma fotoluminescência com duas emissões, uma na região do ultravioleta e outra na região do visível, na faixa do verde ao amarelo, sendo que a primeira é resultante de um efeito excitônico da recombinação lacuna-elétron na região de interface das bandas de valência e condução ou pelos estados ionizados presentes na superfície e, a emissão na região do visível é decorrente dos defeitos estruturais, como vacâncias de oxigênio e zinco e também de outras impurezas [2, 3].

Devido à alta estabilidade química do ZnO em suas diversas formas, tais como pó, cristais, colóides ou incorporados em outros materiais, é possível maior diversidade de aplicações, como será abordado na seção 3.5.

3.3. **Luminescência**

De maneira geral, a luminescência pode ser descrita como o fenômeno que envolve a absorção de energia e sua posterior reemissão na forma de luz. A luminescência ocorre, principalmente devido a transições eletrônicas. Para que isso aconteça, o material precisa ser estimulado com alguma fonte de energia. Os elétrons presentes no material luminescente passam a ocupar níveis excitados de energia e, após um período de tempo, retornam para o estado fundamental de energia, emitindo fótons [7].

3.3.1. Transições Eletrônicas

No zero absoluto (0 Kelvin), todo o sistema atômico encontra-se no estado fundamental, ou seja, o estado de menor energia. Este estado possui uma maior quantidade de elétrons do que os níveis excitados e, sob determinadas condições, ao receber estímulo energético, podem ocorrer diferentes tipos de transições eletrônicas [8].

A absorção está relacionada à transição eletrônica do nível fundamental para um nível excitado. Este fenômeno só ocorre quando o material é excitado com alguma fonte de energia externa (fótons, calor, reações químicas etc.) [8].

Um átomo não pode permanecer no estado excitado sem o estímulo dado por uma fonte de energia externa. Assim, após algum tempo, o átomo retorna ao seu estado energético inicial e pode ocorrer a liberação da energia na forma de um fóton. Este é o processo chamado de emissão espontânea. Por outro lado, quando o elétron está em um nível excitado e outro fóton com a mesma energia que separa o nível excitado do nível fundamental, incide sobre o átomo, o primeiro elétron é induzido a voltar ao seu estado inicial, liberando, assim, um fóton com a mesma energia do fóton incidente, processo chamado de emissão estimulada [8]. A figura 1 ilustra os processos de emissão espontânea e estimulada.

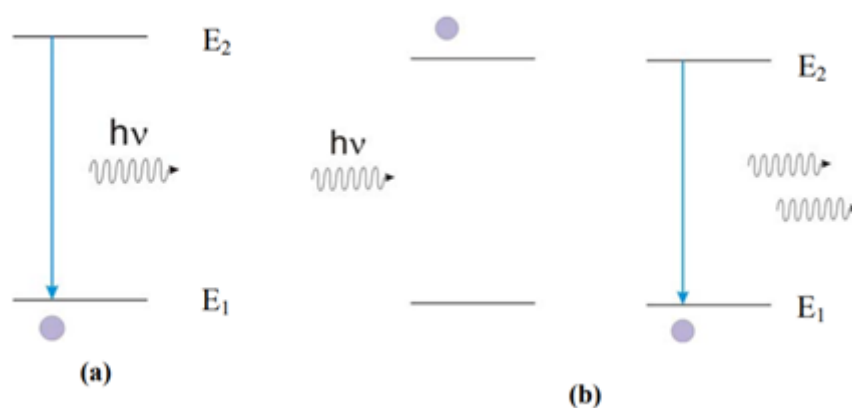


Figura 1: (a) Emissão Espontânea e (b) Emissão Estimulada [8].

3.3.2. Efeito do confinamento quântico

As NPs exibem propriedades dependentes do tamanho, através do efeito do confinamento quântico, fenômeno em que os buracos e os elétrons estão confinados nas três dimensões espaciais, gerando, assim, luminescência a partir da excitação do material [8].

O confinamento tridimensional causa para cada dimensão que esteja sob confinamento, uma mudança na densidade de estados de energia e , no caso dos QDs, propicia estados eletrônicos semelhantes a átomos, com níveis de energia discretos, ou seja, com valores bem definidos, como pode ser visto na figura 2 (d) [9].

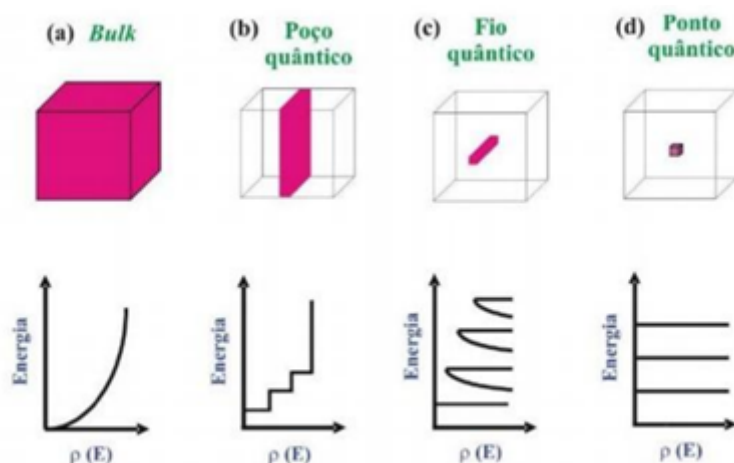


Figura 2: Representação da mudança de densidade de estados em função das formas de confinamentos [9].

Quanto maior a redução no tamanho dos QDs, em cada uma de suas direções espaciais, maior o confinamento quântico sofrido pelos portadores de carga, o que causa um aumento do “gap” de energia, que é a energia necessária para retirar um elétron da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) [9].

O óxido de zinco na sua forma massiva (bulk), é um semicondutor com um largo band gap ($E_g=3,37$ eV) [7]. A figura 3 compara os valores de band gaps de diferentes óxidos semicondutores com o óxido de zinco.

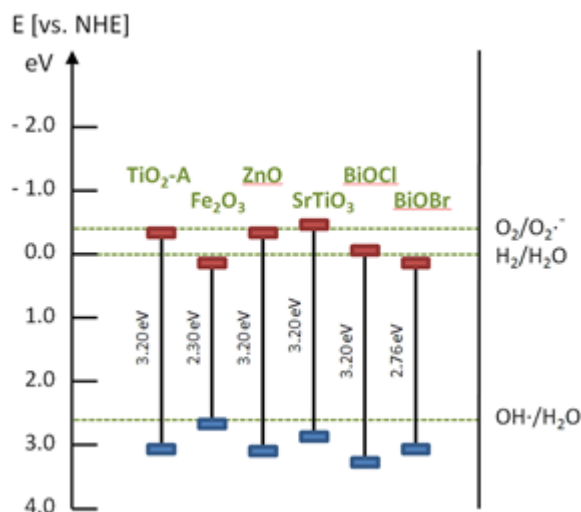


Figura 3: Energias de band gap de diferentes óxidos semicondutores e seus potenciais redox [10].

No entanto, quando as partículas de ZnO possuem dimensões da ordem de alguns nanômetros, o efeito do confinamento quântico é observado. Como consequência, as NPs de ZnO chamadas de pontos quânticos ou *quantum dots* (QDs), apresentam um maior valor de band gap [4].

3.3.3. Influência do tamanho das NPs nas energias de band gaps

Os métodos de preparação das NPs de ZnO têm grande influência nas suas propriedades luminescentes. A partir de diferentes tamanhos de partículas, é possível alterar o grau do confinamento dos elétrons e, por consequência, a estrutura eletrônica do sólido, em particular sua estrutura de bandas, que se torna ajustável com a modificação do tamanho dessas partículas [7]. A figura 4 ilustra a variação da energia de band gap e da densidade de estados de energia para diferentes tamanhos de QDs.

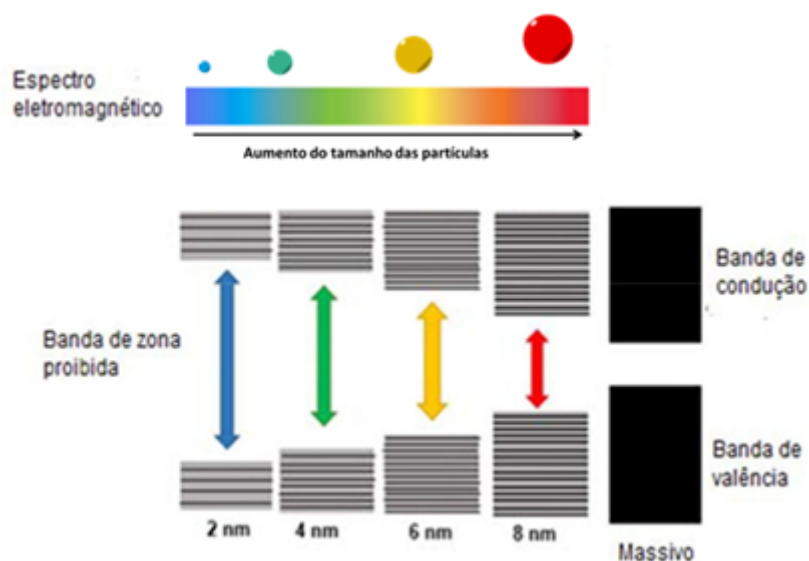


Figura 4: Variação da luminescência e da energia de banda proibida de acordo com os tamanhos das nanopartículas. Adaptado da ref. [11]

Contudo, um dos desafios encontrados na preparação dos QDs, tendo em vista a sua aplicação, está relacionado à necessidade de se obter um controle do tamanho e da distribuição destes nas amostras. A diferença de tamanhos das NPs em uma amostra, resulta em uma banda larga de emissão óptica, causando uma limitação na eficiência dos dispositivos. É necessário, portanto, um maior controle da distribuição de tamanhos dos QDs em uma amostra, de modo a garantir uma maior eficiência de emissão óptica [12].

3.4. Fotoluminescência

Pode-se dividir a luminescência em várias formas, sendo uma delas a fotoluminescência, que se refere à uma propriedade que alguns materiais possuem de emitir fótons, ou seja, energia luminosa, quando submetidos a uma fonte de excitação externa, que pode ser natural ou artificial, também originada por uma fonte luminosa [3].

A fotoluminescência é uma propriedade óptica que pode ser apresentada, por exemplo, por nanomateriais de ZnO e pode ser alterada por meio da modificação do tamanho das NPs, tendo influência direta na emissão fotoluminescente [7].

Essa capacidade dos materiais, pode ser analisada através de uma espectroscopia de fotoluminescência. A análise da luz emitida, fornece informações a respeito dos estados de energia envolvidos em uma determinada transição, que são característicos de cada elemento, tornando, portanto, o espectro uma identidade única [12].

3.4.1. Estabilidade da fotoluminescência

A área de superfície específica de partículas com dimensões nanométricas é muito alta, o que torna as partículas altamente reativas. Isto pode facilitar a coalescência de partículas por meio da Maturação de Ostwald, fenômeno caracterizado pela mudança espontânea de estabilidade das partículas ao longo do tempo, em que tende a ocorrer uma difusão das menores para as maiores, de modo a ir da região de maior potencial para a de menor potencial, isso porque as partículas maiores são mais favorecidas energeticamente [4].

Como a luminescência dos QDs é dependente do tamanho das NPs, é importante garantir que estas mantenham seus tamanhos por longos períodos de tempo [3]. A estratégia utilizada na síntese realizada neste trabalho, para esta garantia, é a aplicação do TEOS após a formação das NPs, que tem a função de criar uma casca de sílica em torno de cada uma delas, mantendo, assim, além de seus tamanhos, também a sua fotoluminescência por muito mais tempo.

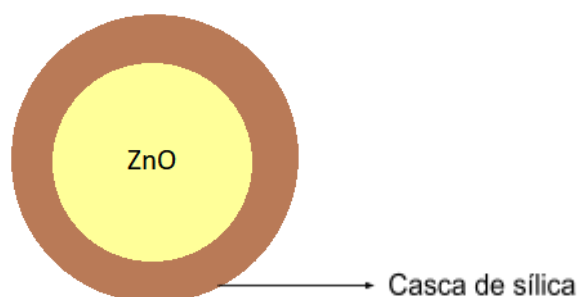


Figura 5: Configuração das NPs após a adição do TEOS. [Própria autora]

3.4.2. Influência dos defeitos cristalinos na fotoluminescência

Os defeitos cristalinos são considerados irregularidades no arranjo periódico dos átomos em um cristal. São partes constituintes, à princípio, de todos os cristais, e a concentração de defeitos é determinada principalmente pela sua composição química e pelo seu tipo de processamento [12].

Encontram-se, de maneira geral, nos materiais cerâmicos, defeitos cristalinos classificados como [12, 13]:

- Pontuais, que se estendem somente sobre alguns átomos (lacunas ou vacâncias, impurezas intersticiais e/ou substitucionais). E ainda, há os defeitos Frenkel (par formado por uma lacuna de cátion e um cátion intersticial) e Schottky (par formado por uma lacuna de cátion e outra de ânion). Defeitos complexos podem ser formados por meio da combinação de diferentes defeitos pontuais;
- Lineares, que são unidimensionais e se estendem através de uma única fileira de átomos (discordâncias);
- Planares ou bidimensionais, pois se estendem através de um plano de átomos (defeitos de empilhamento, contornos de macla, contornos de grão, interfaces entre fases diferentes);
- Volumétricos, que se estendem sobre o conjunto tridimensional dos átomos na estrutura.

A figura 5 demonstra alguns dos tipos de defeitos cristalinos encontrados nos materiais cerâmicos citados anteriormente.

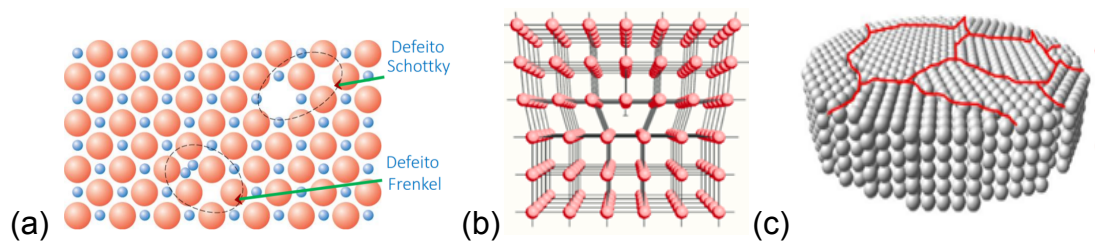


Figura 6: Representação dos principais tipos de defeitos cristalinos nos materiais cerâmicos: (a) defeitos Schottky e Frenkel, (b) discordâncias e (c) contornos de grão [12].

No ZnO, há três tipos de defeitos cristalinos mais comuns: pontuais, lineares e complexos. Os primeiros, pertencem aos átomos isolados em regiões localizadas e podem ser formados durante a síntese, os segundos estão relacionados com os átomos e apresentam discordâncias ou imperfeições nos arranjos, e os últimos, são formados pela composição de mais do que um defeito pontual [7].

Entre todos os defeitos identificados no ZnO, a vacância de oxigênio (V_O) foi reconhecida como um dos mais importantes e deve ser o defeito predominante em muitos óxidos metálicos [14]. Desse modo, o desenvolvimento de sínteses controladas para os nanomateriais de ZnO com V_O têm despertado cada vez mais interesse, a fim de abranger suas propriedades únicas e potenciais aplicações [4].

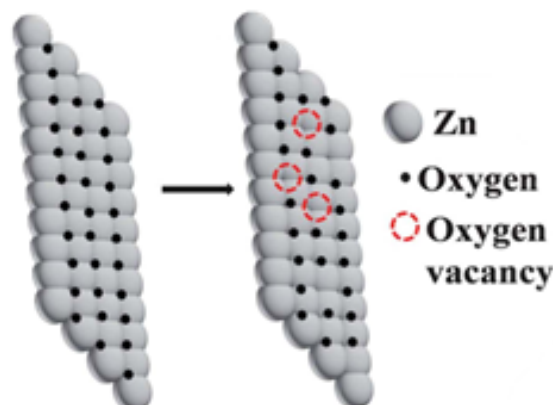


Figura 7: Representação das vacâncias de oxigênio na estrutura. [14]

3.4.3. Influência dos defeitos cristalinos nas propriedades ópticas do ZnO

É possível que sejam realizadas modificações no processo de síntese por meio de diversas estratégias, que permitem manipular, entre outros fatores, as estruturas de bandas de energia e, portanto, as propriedades ópticas dos nanomateriais. Desse modo, os defeitos cristalinos têm como função, a inserção de estados de energia entre a banda de condução e a banda de valência, podendo, assim, alterar as propriedades ópticas dos materiais cerâmicos, como o ZnO, tornando possível o estudo destes defeitos por meio da investigação da variação destas propriedades [3,4,14].

As propriedades elétricas e ópticas de um material semicondutor podem ser controladas e modificadas através da alteração na quantidade e na natureza dos defeitos. Estes defeitos podem ser introduzidos durante o processo de síntese ou por tratamentos pós-síntese, como a calcinação ou implantação de íons [7]. As NPs de ZnO têm grande potencial de aplicação óptica, devido às suas excelentes propriedades ópticas, sendo a luminescência a mais explorada delas. Essas propriedades únicas surgem do efeito de confinamento quântico e da grande densidade de defeitos neste sistema de materiais [3].

A presença de defeitos tem como efeito, o surgimento de novas transições que possibilitam a emissão em comprimentos de onda diferentes [11]. Na figura 8, estão ilustradas as potenciais transições eletrônicas no ZnO, entre os vários estados de energia que podem ser gerados entre a BC e a BV, por meio da criação de diversos tipos de defeitos neste material.

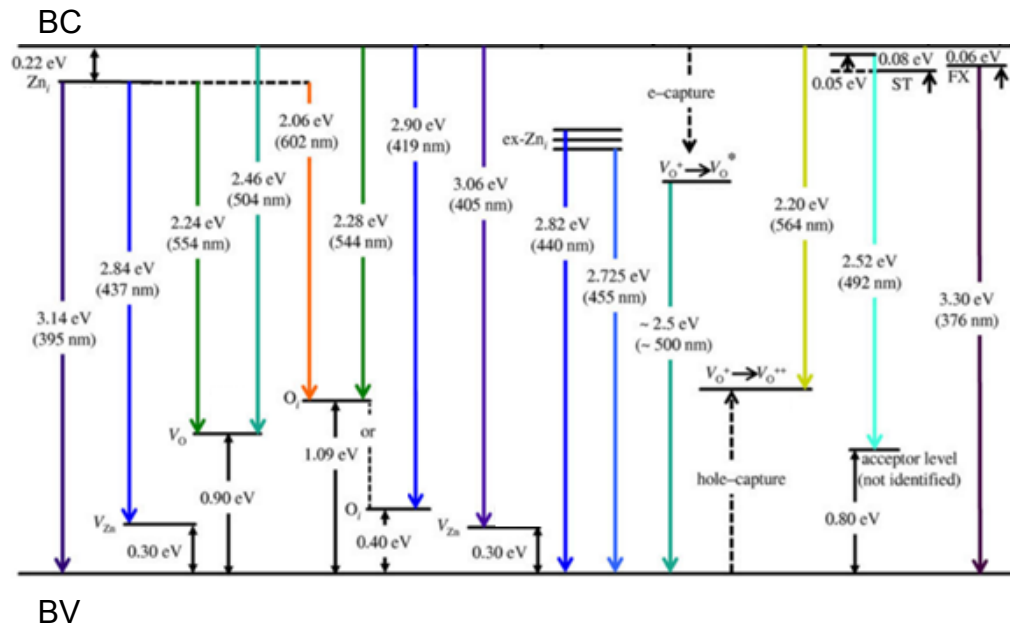


Figura 8: Potenciais transições eletrônicas no ZnO, por meio da geração de vários tipos de defeitos no material [15].

Neste trabalho, a síntese para a obtenção das NPs de ZnO foi realizada em atmosfera de N_2 . A ausência de oxigênio neste processo, tende a aumentar a concentração de vacâncias de oxigênio no material sintetizado.

De acordo com a figura 8, a inclusão de vacâncias de oxigênio na estrutura do ZnO é responsável pelo surgimento de transições eletrônicas associadas a emissão de fótons com comprimentos de onda entre 500 a 570 nm.

3.5. Aplicações dos *Quantum Dots*

A nanotecnologia surgiu como uma alternativa prática da utilização de materiais em escalas bem pequenas para criação de novos produtos ou ainda reestruturação de produtos já existentes, com a finalidade de trazer às pessoas soluções ambientalmente e humanamente mais seguras, desde extração da matéria prima, processo de fabricação e uso final.

Os *quantum dots* de ZnO são uma opção para que os QDs se tornem amigáveis ao meio ambiente, substituindo os elementos tóxicos que são normalmente empregues na síntese dos QDs semicondutores, como o chumbo,

cádmio e telúrio [2]. Desta forma, é possível ampliar as aplicações convencionais dos QDs, atingindo até a área biomédica, por exemplo.

3.5.1. Diodos emissores de luz – QD-LEDs

Os LEDs que utilizam QDs vem obtendo excelente desempenho em relação aos LEDs convencionais e orgânicos, por apresentar estabilidade térmica, elevada pureza de cores, baixo custo de produção e controle de comprimento de onda de emissão, através do controle do tamanho das NPs [2].

Uma das principais aplicações de QD-LEDs é na construção de LEDs para televisores, onde é possível formar todas as variações de cores em cada grupo de três pontos luminosos, atribuindo maior contraste, nível de brilho e precisão de saturação das imagens, isso ocorre devido à substituição da camada de fósforo pelos LEDs azuis com os nanocristais, que são capazes de absorver determinadas cores e emitir outras conforme a necessidade.

A figura 9 é uma ilustração das camadas presentes em um televisor de QDs. É possível perceber que na primeira camada, situada na parte mais distante dos olhos do espectador, é onde ocorre a emissão de luz no tom azul que atravessa a rede de pontos quânticos vermelhos, verdes e azuis (padrão RGB), que estão posicionados na segunda camada para cobrir os pixels da TV. Já na terceira camada fica o cristal líquido, que tem a função de bloquear a passagem de luz para que as imagens e cores sejam formadas.

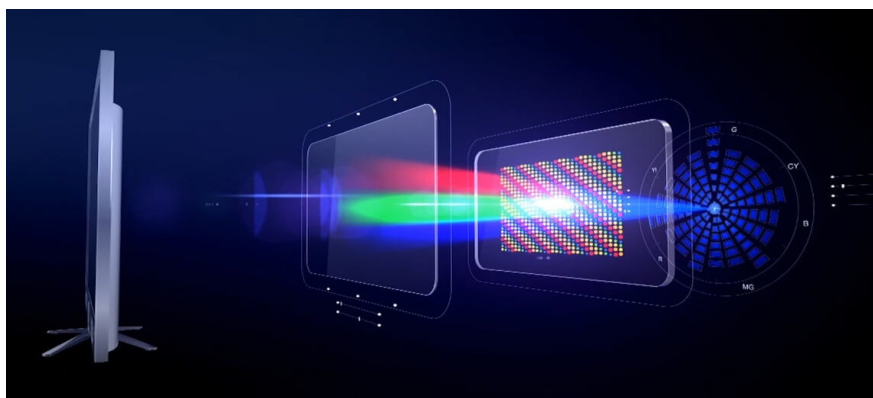


Figura 9: Ilustração das camadas presentes em uma tela de QD-LEDs. [16]

Sendo assim, a luz que chega apresenta uma qualidade de cor bem superior do que a apresentada nos modelos de LED e LCD convencionais, a quantidade de energia presente na camada dos diodos já vem calibrada da maneira correta, o que dispensa o uso de filtros [16].

3.5.2. Células solares

A construção de células solares de baixo custo e alta eficiência tem sido de particular interesse devido ao seu potencial em atender às crescentes demandas por recursos energéticos limpos e sustentáveis.

Os QDs vêm sendo utilizados para melhorar a eficiência de conversão de energia solar em eletricidade, devido à maior mobilidade eletrônica obtida através das estruturas anisotrópicas do ZnO, quando comparadas com o filme de TiO₂ geralmente utilizado, resultando em propriedades eletrônicas e ópticas únicas. Recentemente, Vitoreti e colaboradores publicaram um artigo sobre células solares de QDs retratando a possibilidade para a aplicação [2].

3.5.3. Marcadores biológicos

Os QDs de óxido de zinco têm se destacado na área de marcadores biológicos pela sua biocompatibilidade, por não serem tóxicos e não apresentarem ameaças ao meio ambiente [2].

As NPs de ZnO, comparadas às moléculas orgânicas que normalmente são empregadas nestes marcadores, apresentam uma região extensa de excitação, estreita faixa de emissão, alta estabilidade, e resistência a fotodegradação, o que possibilita um monitoramento a longo prazo sob repetidos ciclos de excitação e emissão, apresentando maior comodidade ao paciente [1].

Os QDs utilizados como marcadores biológicos precisam ser revestidos e submetidos a uma passivação superficial com moléculas hidrofóbicas seguidas de uma solubilização antes do uso, para que possa ocorrer a interação entre as NPs e biomoléculas como proteínas, enzimas, anticorpos e ácidos nucleicos, por

exemplo, em aplicações de bioimagem e detecções mais eficazes de corpos estranhos no organismo, sem irritações ou complicações ao paciente [1, 17].

Os QDs atuam como receptores de biomoléculas que se conectam com anticorpos, havendo uma interação com determinados antígenos que pode ser facilmente localizada pela fluorescência dos QDs e monitorada, sendo uma solução que melhoraria o diagnóstico precoce e tratamento de doenças [2].

A figura 10 demonstra eficiência da fluorescência dos *quantum dots* injetados em um rato vivo para a localização de um tumor, funcionando como um marcador biológico.



Figura 10: Pontos quânticos injetados em um rato vivo marcam a localização de um tumor. [18]

3.6. Processo de Síntese: Sol-Gel

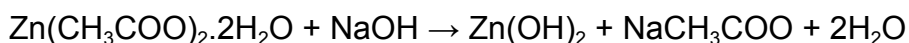
Sol-gel é um processo químico utilizado para síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, formando um material de fase dupla, podendo ser comparado com um gel úmido. O gel obtido, é um sistema sólido preenchido com uma segunda fase de partículas coloidais, que podem estar em estado líquido ou gasoso, formando uma rede tridimensional interconectada.

Os precursores utilizados nesta técnica, consistem em metal ou elemento metalóide sitiados por ligações que podem ser de sais orgânicos ou de compostos orgânicos. Durante o processo sol-gel, duas reações acontecem na preparação do sol: hidrólise e condensação ou polimerização, que utilizam como catalisadores normalmente um ácido ou uma base, para a formação dos *clusters*,

que são pequenas partículas sólidas no líquido, onde primeiramente ocorre a nucleação e depois a etapa de crescimento das partículas [2].

O processo de obtenção dos QDs de ZnO geralmente empregam como precursores sais inorgânicos como cloreto e nitrato de zinco, ou como no caso da síntese estudada neste trabalho, sais orgânicos como o acetato de zinco. Para que a formação de ZnO ocorra, é necessário que a esfera de coordenação do metal esteja saturada, de maneira espontânea ou por catálise básica, como por exemplo, utilizando hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio. É necessário também, uma grande quantidade de grupos OH^- provenientes do solvente ou da base para que todas as moléculas possam reagir.

Desta forma, geralmente é essencial o acréscimo de uma quantidade de água na reação [2]. A reação química de hidrólise do acetato de zinco catalisada por hidróxido de sódio é apresentada abaixo:



Na dissolução do acetato de zinco, gera-se íons Zn^{2+} e CH_3COO^- , e a base hidróxido de sódio, gera os íons OH^- e Na^+ . Na etapa de gotejamento da solução com o acetato de zinco, os íons Zn^{2+} e OH^- colidem-se formando o hidróxido de zinco. Os processos tanto de difusão quanto de colisão dos íons, promovem reações de desidratação, que acarretam na formação dos QDs de ZnO.

A figura 11 mostra a representação das etapas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel, sendo que, durante a primeira etapa ocorre o processo de nucleação e na segunda o crescimento das partículas [2].

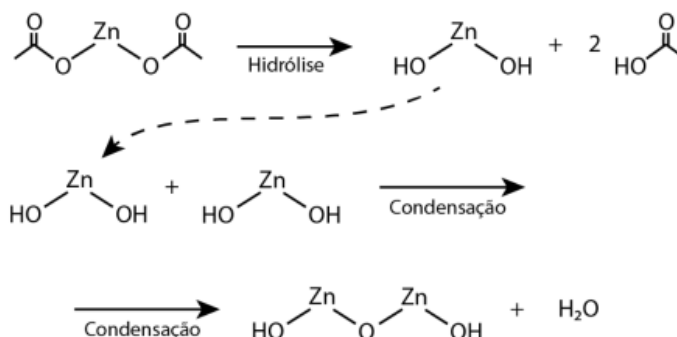


Figura 11: Representação das etapas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel [19].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção abordará as técnicas utilizadas para a síntese das nanopartículas de óxido de zinco. Também serão descritas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para a avaliação dos *quantum dots* obtidos.

4.1. Síntese das nanopartículas de óxido de zinco

A síntese das NPs de ZnO foi baseada no artigo de M.K. Patra *et.al*, utilizando como precursores o acetato de zinco, hidróxido de sódio, álcool metílico, tetraetilortosilicato e água destilada, variando apenas as concentrações do precursor NaOH, de acordo com as modificações exigidas ao longo do processo.

Para a realização da prática em laboratório, foi necessária a preparação dos seguintes instrumentos experimentais: um agitador magnético; um balão com três saídas e septos de silicone para cada saída; bexiga para armazenamento de gás nitrogênio; seringas para retirada de ar e introdução de nitrogênio e, também para inserção dos reagentes no sistema fechado.

A figura 12 demonstra todos os aparatos experimentais posicionados após a montagem do sistema para a preparação da síntese.



Figura 12: Foto do sistema montado para realização da síntese. [Própria autora]

Os precursores foram pesados separadamente em béquer de vidro por meio da utilização de uma balança digital, em quantidade fixa para o acetato de zinco de 0,6 g, variando apenas para o hidróxido de sódio entre 0,6 g e 4,6 g. Após este processo, o álcool metílico foi medido com o auxílio de uma proveta nas quantidades de 25 ml para dissolução do acetato de zinco, obtendo uma solução de 0,11M e, de 50 ml para a dissolução do hidróxido de sódio, resultando em soluções com concentrações de 0,10 M a 2,3 M.

Posteriormente, foi realizado o gotejamento da solução de hidróxido de sódio na solução de acetato de zinco e a homogeneização desta nova solução ocorreu por um período de uma hora sobre o agitador magnético, mantido em temperatura ambiente. Passado este tempo, foram inseridos no sistema 0,25 ml de TEOS e rapidamente em seguida 0,50 ml de água destilada, para o encapsulamento e controle de crescimento das nanopartículas.

É de extrema importância garantir que as NPs mantenham seus tamanhos por um longo período, uma vez que a luminescência dos QDs é dependente destes tamanhos [3]. A estratégia aplicada na síntese realizada neste trabalho, pensando nesta garantia, é a aplicação do TEOS após a formação das NPs, que tem a função de criar uma casca de sílica em torno de cada uma delas, mantendo, assim, além de seus tamanhos, também a sua fotoluminescência por muito mais tempo.

Após a preparação das amostras, o colóide foi levado para centrifugação e caracterização conforme ilustrado no fluxograma da Figura 13, de todo o processo de obtenção das NPs.

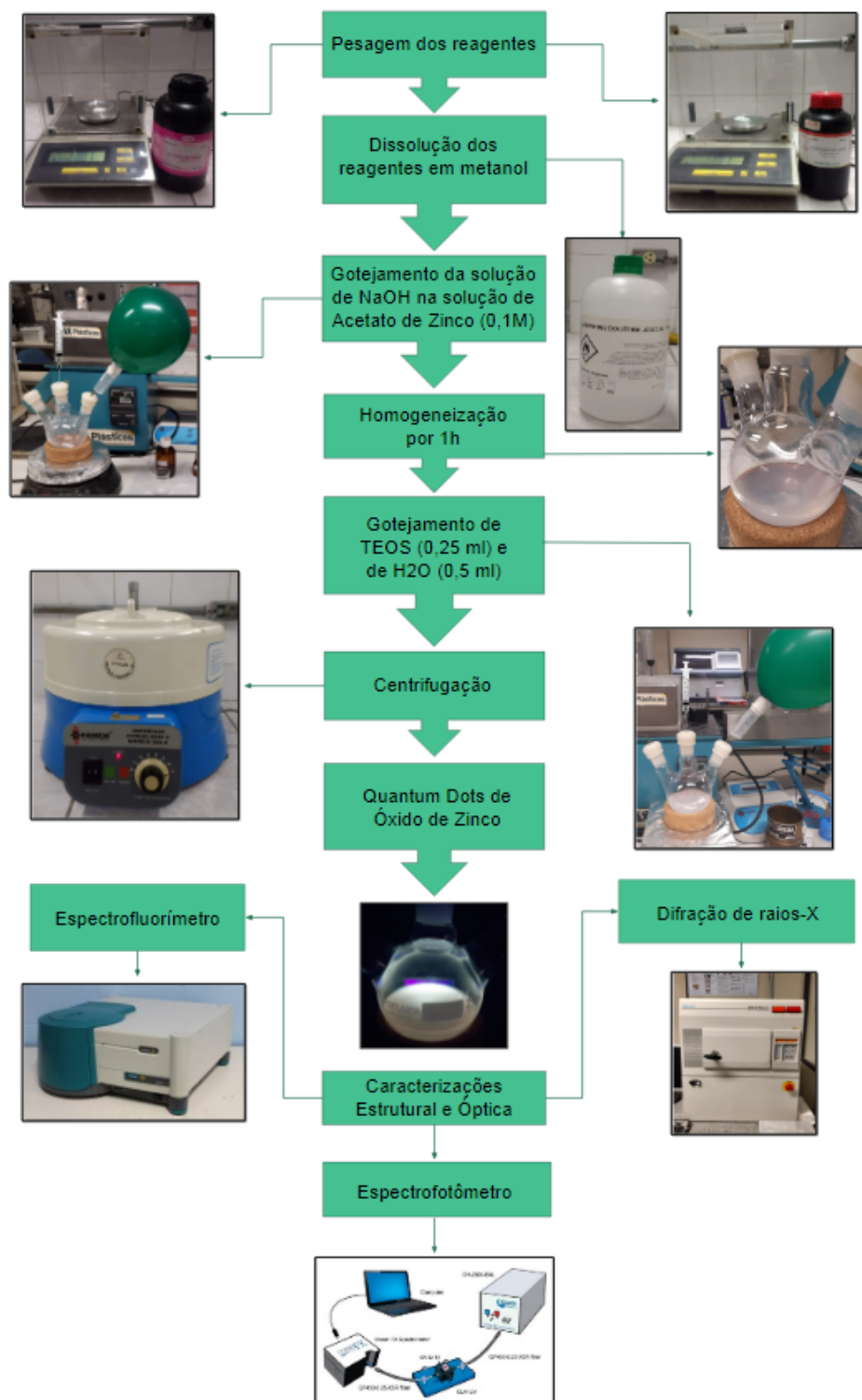


Figura 13: Fluxograma do processo de obtenção dos QDs de ZnO. [Própria autora]

4.2. Caracterização dos *Quantum Dots*

Os QDs de ZnO foram caracterizados óptica e estruturalmente com o material em forma de pó e em suspensão coloidal, por meio do uso de métodos espectroscópicos.

4.2.1. Difração de raios X - DRX

A técnica de difração de raios X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto ocorre porque na maior parte dos sólidos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X. Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A Lei de Bragg mostrada na equação 1, estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram, que são característicos para cada material [20]:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \text{sen}\theta \quad (1)$$

O difratômetro de raios X é um equipamento que realiza medidas de DRX em amostras cristalinas com padrão de ângulos entre 10 e 80 graus. A figura 14 é uma representação do sistema de um difratômetro de raios X, com as principais partes que o compõem e que interagem com a amostra.

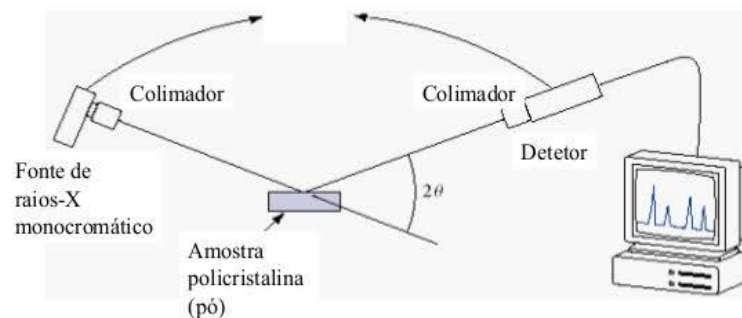


Figura 14: Representação do difratômetro de raios X e seu funcionamento.

A figura 15 é uma imagem do DRX utilizado nas medições para obtenção das emissões das amostras sintetizadas pela técnica sol-gel, realizadas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC-SP. Neste trabalho foi utilizado um difratômetro Modelo Miniflex II da Rigaku, utilizando radiação Cu-K α e os difratogramas foram obtidos para ângulos entre 20 e 70 graus.



Figura 15: Difratômetro de raios X utilizado para a caracterização das amostras de QDs de ZnO. [Própria autora]

4.2.1.1. Análise do tamanho do cristalito

Cristalito pode ser definido como um número de “células” sistemicamente agrupadas que formam espécie de um domínio de difração coerente. Quando o material analisado apresenta partículas com dimensões inferiores a 1 μm , pode ocorrer o alargamento do pico difratado [22]. O alargamento do pico (β) pode ser associado com as dimensões do cristalito (L_{hkl}) através da relação de Scherrer, mostrada na equação 2:

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta_{hkl} \cos \theta_{hkl}} \quad (2)$$

Onde: K é o fator de forma (usualmente 0,9 para partículas esféricas), λ é o comprimento de onda do raio X utilizado na análise, θ é o ângulo de Bragg do pico (hkl) e β_{hkl} é o alargamento de linha devido ao efeito do cristalito ser pequeno (dado em radiano) [22]. Para calcular o valor de β_{hkl} temos a equação 3:

$$\beta_{hkl} = (B - B_0) \quad (3)$$

Onde: B é a largura total a meia altura e a intensidade máxima do pico de difração observado e B_0 é o alargamento instrumental do pico [22].

4.2.2. Espectrofluorímetro

Espectrofluorímetro é um equipamento munido de uma fonte de luz monocromática ou de amplo espectro, capaz de excitar o composto e em seguida, determinar a intensidade da luz emitida por este material, como sua absorção e emissão, que refletem o nível vibracional fundamental e os estados eletrônicos excitados.

Em geral, os espectrofluorímetros medem a fluorescência, radiação emitida pelo material quase que imediatamente após a extinção da excitação, onde a amostra é iluminada pelo feixe de luz com comprimento de onda escolhido, e a fluorescência resultante é direcionada à um monocromador, acoplado a uma fotomultiplicadora [23].

A figura 16 é uma representação de um espectrofluorímetro, mostrando suas principais partes.

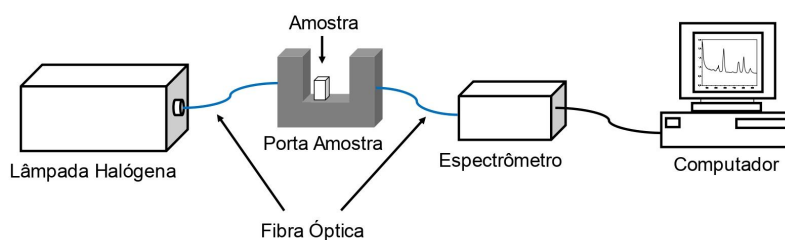


Figura 16: Representação do espectrofluorímetro e seu funcionamento [24].

A figura 17 é uma imagem de um espectrofluorímetro de mesmo modelo e marca do utilizado nas medições para obtenção das emissões das amostras sintetizadas pela técnica sol-gel, realizadas no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC-SP.



Figura 17: Espectrofluorímetro utilizado nas medições de emissão fluorescente das amostras. [25]

4.2.3. Espectrofotômetro

Espectrofotômetro é um instrumento que opera sobre uma ampla faixa de comprimentos de onda, que possibilita a obtenção de espectros de absorvância e transmitância ópticas. O espectrofotômetro é capaz de medir a intensidade de luz transmitida, absorvida e espalhada de uma solução quando exposta a um feixe de luz de excitação [12].

O arranjo óptico do espectrofotômetro possui uma lâmpada de tungstênio e uma de deutério, que funcionam como fonte de excitação da amostra e, que ao interagir com este feixe de luz, transmite uma porção da luz que é captada por uma fibra ótica que está ligada ao espectrofotômetro que transmite o sinal para o computador. O espectrômetro utilizado nos experimentos foi o *QE Pro* da *Ocean Optics*, que opera em comprimentos de onda de 200 a 850 nm.

A figura 18 mostra como o arranjo óptico do espectrofotômetro é utilizado no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP.

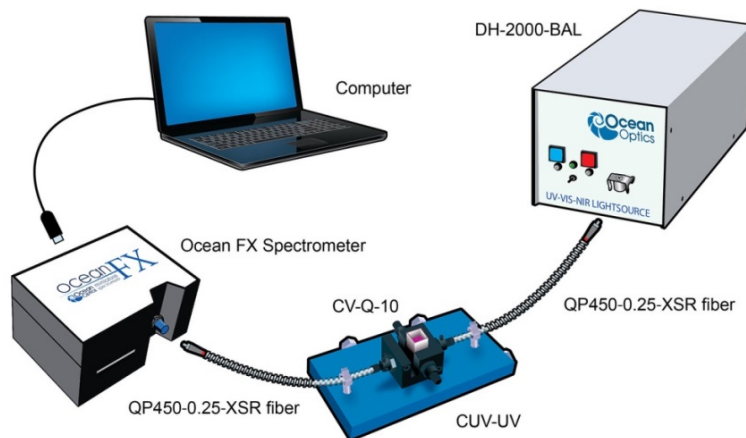


Figura 18: Esquema de funcionamento espectrofotômetro QE Pro Ocean Optics. [26]

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Esta seção apresenta os resultados obtidos através das sínteses realizadas pela técnica sol-gel sob atmosfera controlada e as respectivas caracterizações estrutural e óptica.

São discutidos, portanto, a influência da variação de concentração do precursor hidróxido de sódio, do tempo de desgaseificação das amostras e da rota de síntese utilizada. Também são mostradas algumas imagens que apresentam as amostras a olho nu e durante excitação com uma luz UV.

5.1. Análise Estrutural

A análise dos difratogramas de raios X de algumas das amostras produzidas neste trabalho, mostrada na figura 19, indicou que as amostras sintetizadas com menores concentrações de NaOH apresentaram picos referentes a ZnO com estrutura Wurtzita (*) e orientação preferencial no plano (002). Nas amostras obtidas com concentração intermediária de NaOH, há formação de NPs de ZnO de aproximadamente 2 nm (estimadas pela eq. de Scherrer [21]) e com estrutura wurtzita. Já as amostras sintetizadas com maiores concentrações de NaOH, apresentaram picos referentes ao $Zn(OH)_2$ com estrutura lamelar (\circ), sobrepostos aos picos de ZnO, indicando geração de outro subproduto.

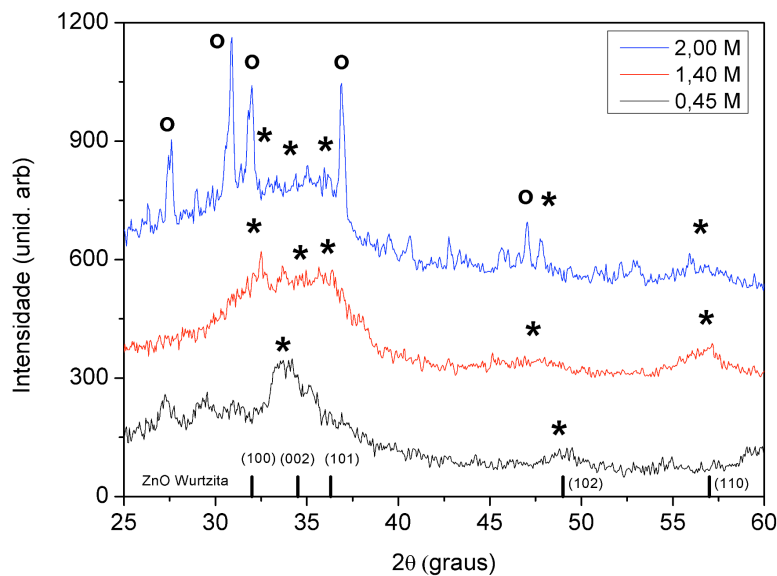


Figura 19: Difração de raios X de alguns dos QDs sintetizados. [Própria autora]

É possível concluir que a concentração de NaOH durante a síntese tem grande influência sobre a estrutura cristalina das NPs de ZnO. A figura 20 apresenta um padrão de difração de raios X do óxido de zinco, onde são indicados os planos característicos para este material associados aos picos de difração.

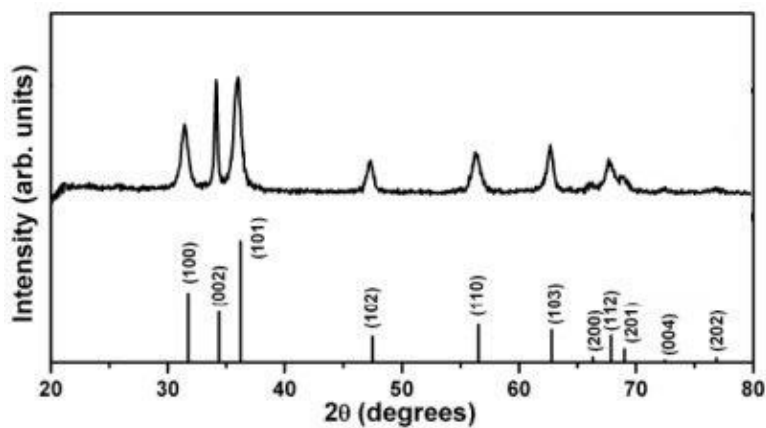


Figura 20: Padrão de difração de raios X do ZnO. [27]

5.2. Análise Espectroscópica

Neste t3pico ser3o apresentados os resultados obtidos por meio da caracteriza3o 3ptica dos QDs, realizada com o uso do espectrofot3metro e do espectrofluor3metro.

5.2.1. Absor33o

Neste processo de caracteriza3o, 3 poss3vel com o uso do espectrofot3metro, medir a intensidade da luz absorvida por uma suspens3o coloidal quando exposta a um feixe de luz policrom3tico.

Quando a energia dos f3tons incidentes corresponde 3 diferen3a de energia entre dois n3veis eletr3nicos, os el3trons presentes no material absorvem energia e realizam uma transi33o de um n3vel de menor energia para um n3vel excitado. No espectro de absor33o, as transi33es eletr3nicas s3o observadas na forma de picos.

A figura 21 mostra as curvas de absor33o dos col3ides obtidos a partir de diferentes concentra33es de NaOH.

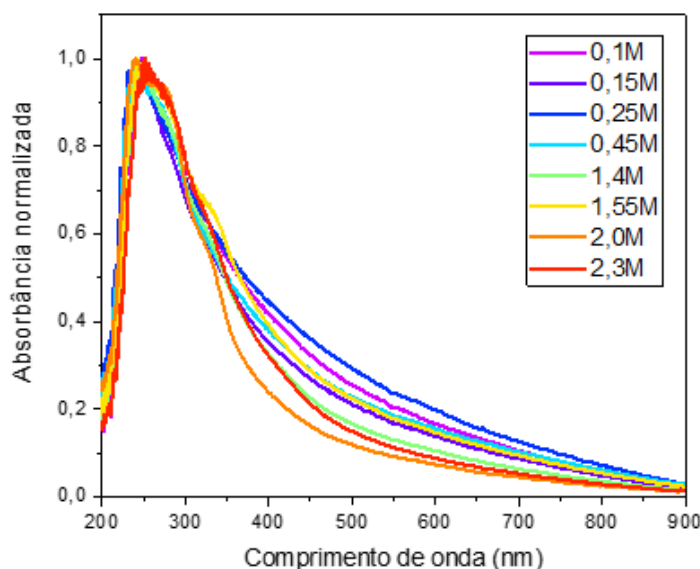


Figura 21: Curvas de absor33o dos col3ides com NPs de ZnO. [Pr3pria autora]

Observou-se um pico de absor33o centrado em ~ 250 nm em todas as amostras. Esse pico est3 relacionado 3 transi33o da banda de val3ncia para a banda de condu33o do ZnO [14].

Também foi observado um "ombro" de absorção que se estende entre 300 e 900 nm. A absorção de luz nessa região espectral está associada à presença de defeitos estruturais que geram níveis de energia dentro da região de banda proibida. Observando com atenção a figura 21, é possível verificar que a absorbância dessa região espectral é menor para as amostras sintetizadas com maiores concentrações de NaOH. É possível concluir, portanto, que a densidade de defeitos diminui à medida que a concentração de NaOH aumenta, fator que consequentemente influenciará na luz absorvida por cada uma delas [14].

5.2.3. Estimativa da energia de band gap e tamanho das NPs

A partir dos dados obtidos nos espectros de absorção, foram construídos os gráficos de $Tauc$, utilizados para determinar os valores de band gap das amostras produzidas neste trabalho. No gráfico de $Tauc$, o eixo das abscissas corresponde às energias dos fótons incidentes, que podem ser obtidas a partir da equação 4, sendo E a energia do fóton, h a constante de Planck, c a velocidade da luz e λ o comprimento de onda obtido [19].

$$E = \frac{h \cdot c}{\lambda} \quad (4)$$

O eixo das ordenadas, no gráfico de $Tauc$, corresponde ao quadrado do produto da absorbância pela energia do fóton incidente $(Abs \times hv)^2$. Esta relação é utilizada para o caso de materiais com band gap direto, nos quais não é necessária a participação de fônons para a absorção ou emissão, como é o caso do ZnO [19].

O valor do band-gap da amostra corresponde ao cruzamento da reta tangente à borda de absorção com o eixo das abscissas, para $y = 0$ [19]. As figuras 22, 23 e 24 mostram os gráficos de $Tauc$ das amostras de 0,45 M, 1,40 M e 2,00 M, representando baixa, intermediária e alta concentração de NaOH nas amostras.

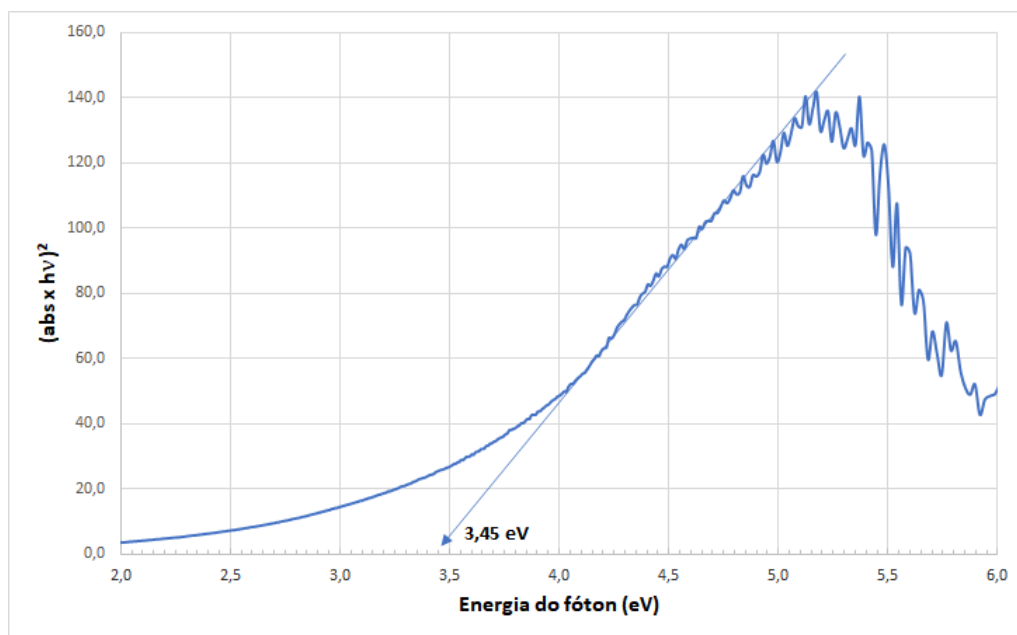


Figura 22: Gráfico de Tauc para a amostra de 0,45 M de NaOH. [Própria autora]

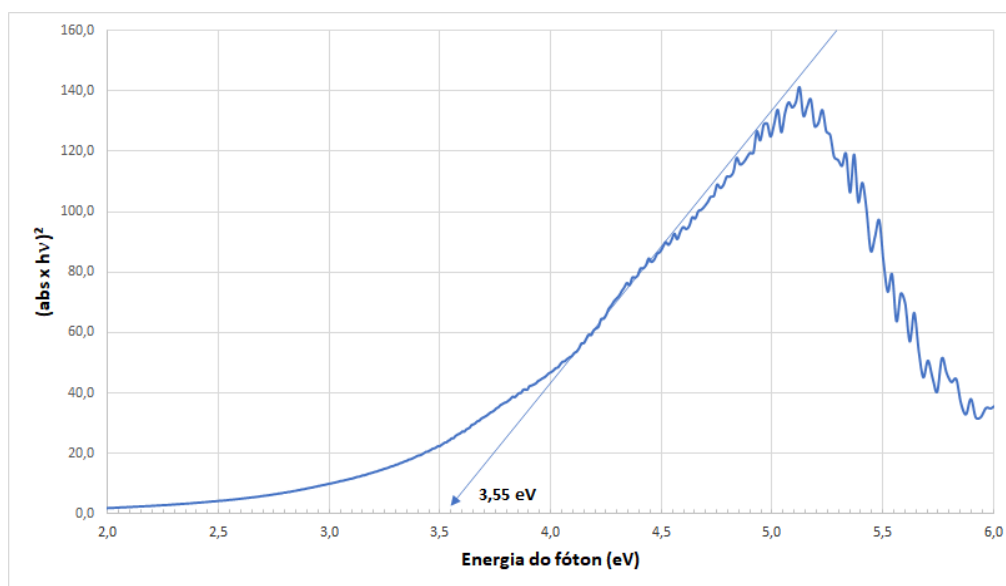


Figura 23: Gráfico de Tauc para a amostra de 1,40 M de NaOH. [Própria autora]

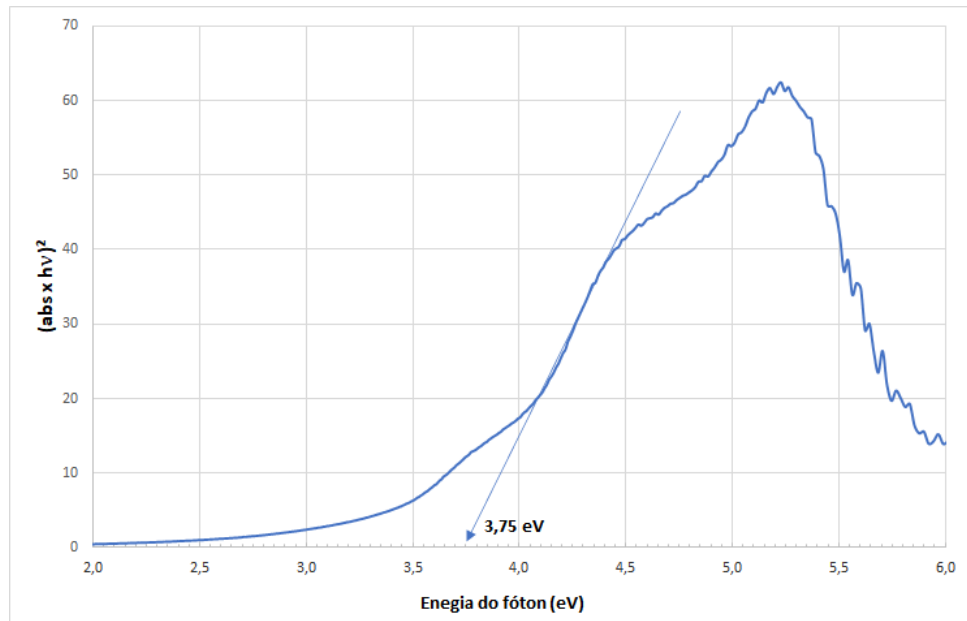


Figura 24: Gráfico de Tauc para a amostra de 2,00 M de NaOH. [Própria autora]

Por meio dos gráficos de Tauc, foi possível a obtenção dos band gaps das amostras sintetizadas com diferentes concentrações de NaOH e a partir dos valores de band gap experimentais, é possível estipular o tamanho das NPs de ZnO, através da equação 5:

$$E_g^* = E_{g \text{ bulk}} + \frac{h^2}{8R^2} \left(\frac{1}{m_e} + \frac{1}{m_h} \right) - \frac{1,8e^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r R} \quad (5)$$

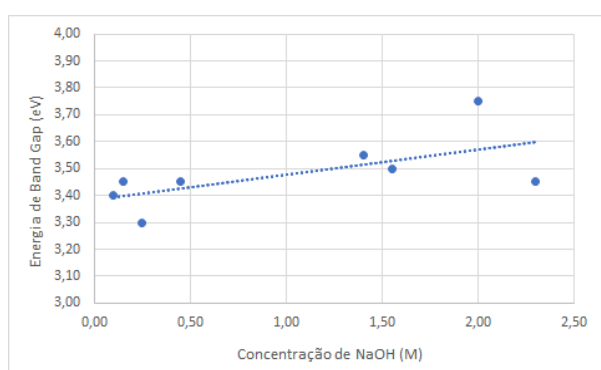
Onde $E_{g \text{ bulk}}$ corresponde à energia de BG do ZnO massivo (3,37 eV), E_g^* à energia do BG do material obtida experimentalmente, h é a constante de Planck ($\sim 6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s), e corresponde ao valor da carga do elétron ($\sim 1,602 \cdot 10^{-19}$ C), ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($\sim 8,85 \cdot 10^{-12}$ C²/N²m²), ϵ_r é constante dielétrica do ZnO (8,5) e m_e e m_h correspondem às massas efetivas dos elétrons e das lacunas, respectivamente, considerando as relações $m_e \sim 0,26m_0$ e $m_h \sim 0,59m_0$, onde m_0 corresponde à massa do elétron em repouso ($\sim 9,109 \cdot 10^{-31}$ kg) [19].

Na tabela 1 está demonstrada uma relação entre as diferentes concentrações de NaOH das NPs sintetizadas neste trabalho, os band gaps encontrados por meio da construção dos gráficos de Tauc e o tamanho estipulado para cada uma delas.

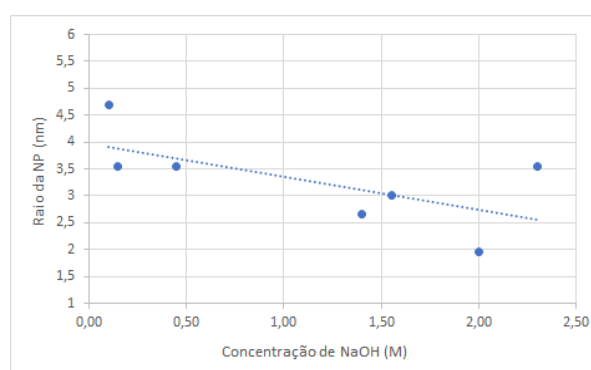
Tabela 1: Relação entre as concentrações de NaOH das NPs sintetizadas, seus respectivos band gaps e tamanhos. [Própria autora]

Concentração de NaOH (M)	Band Gap (eV)	Raio da NP (nm)
0,10	3,40	4,68
0,15	3,45	3,54
0,25	3,30	-
0,45	3,45	3,54
1,40	3,55	2,66
1,55	3,50	3,00
2,00	3,75	1,97
2,30	3,45	3,54

É possível verificar que à medida que a concentração de NaOH da amostra aumentou, houve uma tendência de aumento da energia de band gap (figura 25 (a)) e como consequência, diminuição no valor do raio da NP (figura 25 (b)).



(a)



(b)

Figura 25: (a) Gráfico de energia de BG em função da concentração de NaOH e (b) gráfico do raio da NP em função da concentração de NaOH. [Própria autora]

5.2.2. Emissão

A figura 26 mostra espectros de emissão de alguns dos QDs de ZnO obtidos a partir de diferentes concentrações de NaOH. Em todos os casos, o comprimento de onda de excitação foi de 340 nm. Este comprimento de onda foi utilizado pois permitiu obter espectros de emissão com maiores intensidades.

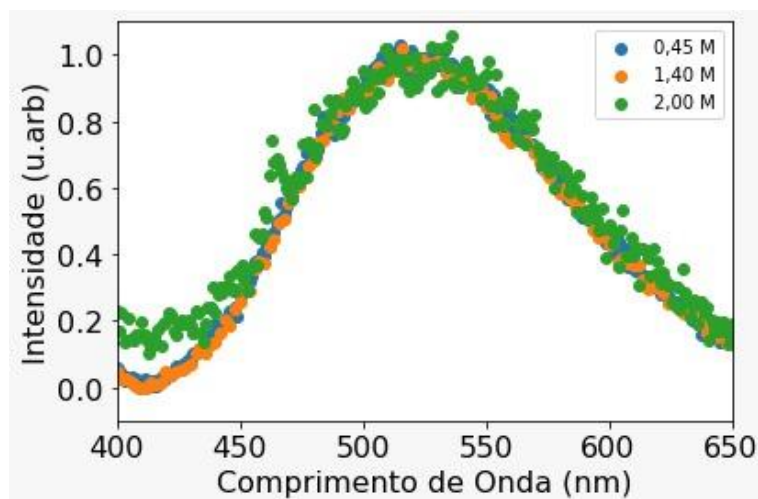


Figura 26: Emissão fluorescente de baixa (0,45 M), intermediária (1,40 M) e alta (2,00 M) concentração de NaOH. [Própria autora]

Nota-se na figura 26 uma banda de emissão centrada em aproximadamente 525 nm para todas as amostras. É importante ressaltar que as bandas de emissão observadas estão localizadas na região associada às transições eletrônicas envolvendo vacâncias de oxigênio, conforme mostrado na figura 8. Isso evidencia que o processo de síntese realizado em atmosfera controlada foi bem sucedido em inserir vacâncias de oxigênio nas NPs de ZnO. O fato de as bandas de emissão serem semelhantes em todas as amostras, indica que a emissão luminescente é mais influenciada pelas vacâncias de oxigênio do que pelo efeito do confinamento quântico.

A figura 27 mostra como as amostras dos QDs obtidos são vistas a olho nu, sem excitação da luz UV, indicadas com as suas respectivas concentrações do precursor NaOH.

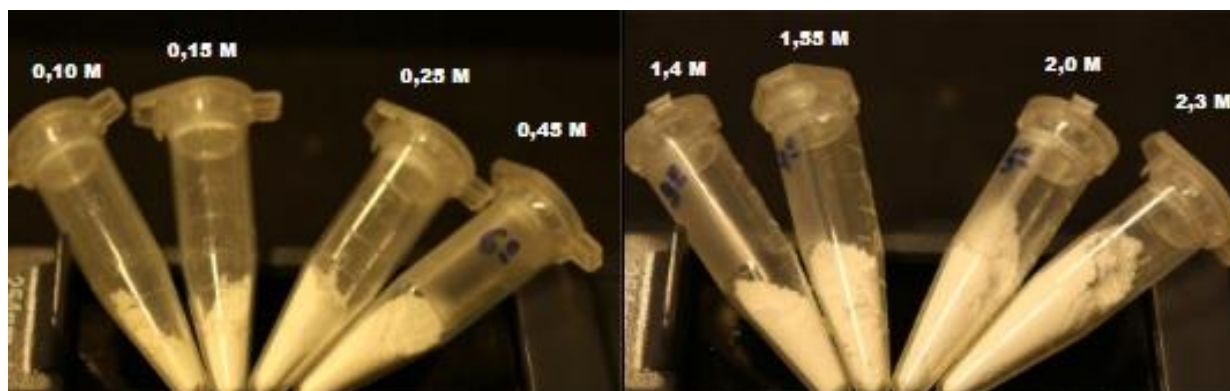


Figura 27: Amostras dos QDs de ZnO obtidos em forma de pó sem excitação.

[Própria autora]

Observou-se que as amostras de QDs de ZnO obtidas por meio desta rota de síntese, atingiram maior rendimento à medida que a concentração do precursor NaOH foi aumentada.

A figura 28 mostra as amostras de QDs de ZnO na mesma ordem apresentada na figura 27, desta vez sob excitação de luz ultravioleta em 365 nm. Visualiza-se fotoluminescência para as amostras produzidas com concentrações acima de 0,45 M, que se mantém até 2,3 M. Nas amostras fotoluminescentes, foi observada uma emissão amarela.

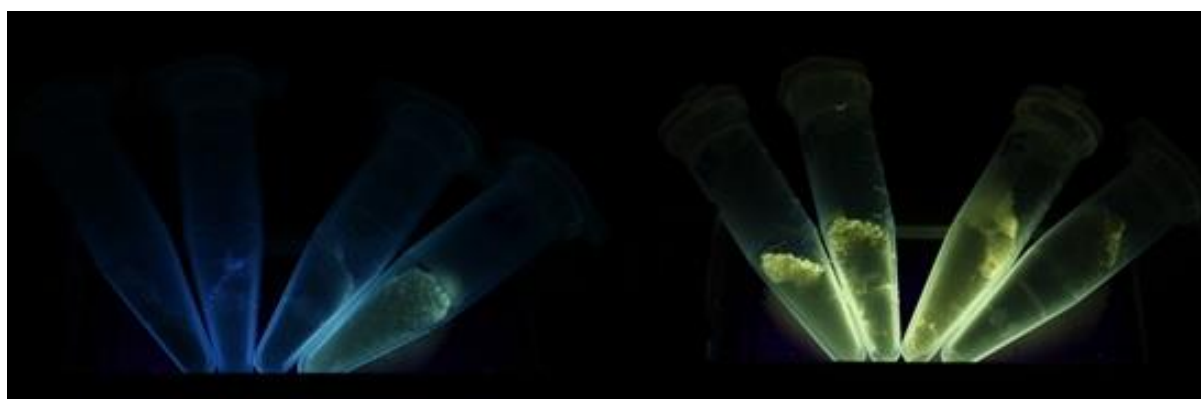


Figura 28: Amostras dos QDs de ZnO obtidos em forma de pó sob excitação de luz

UV. [Própria autora]

É importante salientar, que as NPs apresentaram uma boa fotoestabilidade, visto que a sua emissão luminescente se manteve praticamente constante, mesmo após mais de um ano de sua síntese. Isso se deve ao fato da camada de sílica formada pela adição do TEOS impedir a maturação de Ostwald.

O diagrama de cromaticidade consiste em uma representação gráfica, das cores que enxergamos para as cores primárias em coordenadas x, y e z, denominadas valores triestímulos pelo CIE (Commission Internationale de l'Eclairage) [28]. A figura 29 apresenta o diagrama de cromaticidade das NPs obtidas.

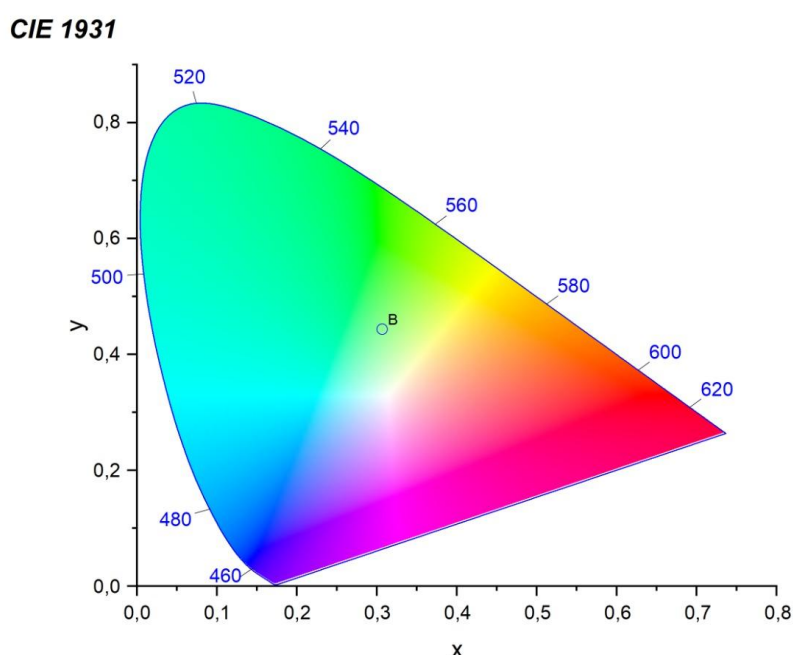


Figura 29: Diagrama de cromaticidade indicando o ponto referente à cor de emissão das NPs obtidas. [Própria autora]

A análise espectral por meio do diagrama de cromaticidade com os valores de x (0,30) e y (0,45), reforça que a emissão dos QDs sintetizados ocorre na faixa de transição entre o verde e o amarelo (verde amarelado).

6. CONCLUSÕES

O trabalho mostrou com sucesso a possibilidade de obtenção de QDs de ZnO pela técnica sol-gel em atmosfera de N_2 a partir de precursores ambientalmente mais amigáveis, por um processo de baixo custo e com alto rendimento.

Através da análise de difração de raios X, foi possível verificar que as nanopartículas obtidas neste trabalho possuem estrutura wurtzita e apresentaram tamanhos da ordem de 2 nm. As amostras sintetizadas com concentrações de NaOH maiores do que 2,00 M também apresentaram picos referentes ao $Zn(OH)_2$ com estrutura lamelar.

A partir dos espectros de absorção, foi possível estimar os band gaps das NPs, que variaram entre 3,45 a 3,75 eV. Observou-se ainda, que a concentração de NaOH tem bastante influência nos valores de band gap e por consequência, no tamanho das nanopartículas.

Por meio dos espectros de emissão, constatou-se que as bandas de emissão estão associadas às transições eletrônicas envolvendo as vacâncias de oxigênio, o que indica que a realização do processo em atmosfera controlada obteve êxito. As NPs produzidas neste trabalho exibiram luminescência na cor amarela quando excitadas com luz UV. Também é importante salientar que a estrutura núcleo (ZnO) casca (sílica) foi determinante para a obtenção de QDs com alta fotoestabilidade.

Contudo, o trabalho mostrou que é possível obter, de maneira assertiva, NPs luminescentes por meio da geração de defeitos no material, juntamente à condições ambientais livres de oxigênio e taxas molares do precursor NaOH variáveis. Os resultados surpreendentes deste trabalho sugerem diversas possibilidades para futuros estudos e para aplicações bastante promissoras, uma vez que o processo de síntese adotado e a utilização do ZnO são alternativas de biocompatibilidade e de baixa toxicidade, ampliando a gama de aplicações dessas NPs, como na área biomédica, eletrônica e optoeletrônica.

7. PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

- Modificar as condições de síntese, a fim de obter outras cores de emissão;
- Realizar outras análises, como Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), para verificação do tamanho e morfologia das NPs obtidas;
- Estudar a aplicação dos QDs em dispositivos como LEDs e lasers.

8. DIVULGAÇÃO DOS RESULTADOS

Os resultados deste trabalho foram expostos no 1º Simpósio em Ciência e Engenharia de Materiais da Região do Grande ABC, que ocorreu na UFABC – Campus Santo André, São Paulo, em novembro de 2019.

Foram expostos também no 22º Simpósio de Iniciação Científica e Tecnológica, realizado pela FATEC São Paulo em novembro de 2020 e no 28º Simpósio Internacional de Iniciação Científica e Tecnológica, realizado pela USP em novembro de 2020, ambos ocorreram de maneira remota.

9. REFERÊNCIAS

- [1] KARAKOTI, A. S., SHUKLA, R., SHANKER, R., SIGHT, S. **Surface functionalization of quantum dots for biological applications**, 2014. Advances in Colloid and Interface Science. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868614002887>>.
- [2] SANDRI, C., KRIEGER, M. V., COSTA, W.C., SILVA, A. R, BECHTOLD, I. H., ZIMMERMAM, L. M. **Pontos Quânticos ambientalmente amigáveis: destaque para o óxido de zinco**, 2017. Química nova. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?pid=S0100-40422017001001215&script=sci_abstract&tlng=pt>.
- [3] BOSSHARD, G. Z., **Propriedades ópticas e estruturais de óxido de zinco contendo enxofre**, 1986. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo. Disponível em: <http://repositorio.unicamp.br/jspui/bitstream/REPOSIP/250265/1/Bosshard_GabrielaZanotto_M.pdf>.
- [4] YANG, W., ZHANG, H., DING, W., ZHANG, B., WANG, L., **Fast synthesize ZnO quantum dots via ultrasonic method**, 2016. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1350417715300808?via%3Dihub>>.
- [5] CARDOSO, L. H. G., **Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco**, 2011. Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. Disponível em: <http://www.ime.eb.mil.br/arquivos/teses/se4/mec2011/Lucia_Helena.pdf>.
- [6] VASUDEVAN, D., GADDAN, R.R., TRINCHI, A., COLE, I. **Core-Shell quantum dots: Properties and applications**, 2015. Journal of Alloys and Compounds. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0925838815005319>>.
- [7] OLIVEIRA, R. C. **Caracterização de materiais luminescentes nanoestruturados de composição ZnO em função do método de síntese através da incorporação de Mg**, 2017. Dissertação de Mestrado em Física. Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista. São Paulo. Disponível em: <https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/151975/oliveira_rc_me_rcla.pdf?sequence=3&isAllowed=y>.

- [8] SILVA, D. M. **Produção e caracterização de materiais vítreos de germanato com nanopartículas metálicas e íons de érbio para aplicações em fotônica**, 2007. Dissertação de Mestrado em Engenharia. Escola Politécnica da Universidade de São Paulo. São Paulo. Disponível em: <https://www.teses.usp.br/teses/disponiveis/3/3140/tde-08012008-092018/publico/Dissertacao_Davinson_com_ficha.pdf>.
- [9] DIAS, D. B. **Propriedades ópticas de pontos quânticos semicondutores de InAs/GaAs**, 2011. Dissertação de Graduação em Processos Químicos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR). Apucarana, Paraná. Disponível em: <http://repositorio.roca.utfpr.edu.br/jspui/bitstream/1/454/1/AP_COPEQ_2011_2_02.pdf>.
- [10] JURADO, J. B. **Preparación de nuevos materiales fotocatalizadores para la descontaminación de gases NOx**, 2017. Universidad de Córdoba, Instituto Universitario de Investigación en Química Fina y Nanoquímica. Dissertação de Doutorado em Química. Córdoba, Espanha. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/323143501_Preparacion_de_nuevos_materiales_fotocatalizadores_para_la_descontaminacion_de_gases_NOx>.
- [11] VITORETI, A.B. F., et al. **Células solares sensibilizadas por pontos quânticos**, 2017. Química Nova, Vol. 40, No. 4, 436-446. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.21577/0100-4042.20160192>>.
- [12] PADILHA, A.F. **Materiais de Engenharia**, 1997. Hemus Editora Limitada, São Paulo, 343 págs. Ed. Eletrônica.
- [13] POLI USP. **Defeitos Cristalinos**, 2005. Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. Disponível em: <http://sites.poli.usp.br/d/pmt2100/Aula03_2005%201p.pdf>.
- [14] WANG, J., et al. Synthesis, properties and applications of ZnO nanomaterials with oxygen vacancies: A review, 2018. Ceramics International, Vol. 44, Pages 7357-7377. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.02.013>>.
- [15] VEMPATI, S., MITRA, J., DAWSON, P. **One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore**, 2012. Nanoscale Research Letters. Disponível em: <<https://nanoscalereslett.springeropen.com/articles/10.1186/1556-276X-7-470>>.

[16] ABDALA, Erico. **Pontos Quânticos: entenda como funciona essa tecnologia**, 2016. Showmetech. Disponível em: <<https://www.showmetech.com.br/pontos-quanticos-entenda-como-funciona-essa-tecnologia/>>.

[17] ZHOU, W., COLEMAN, J. J. **Semiconductor quantum dots**, 2016. Current Opinion in Solid State and Materials Science. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359028616300729>>.

[18] JUNIOR, M. L. L. **Produção e caracterização de pontos quânticos de CdS em meio aquoso**, 2015. Dissertação para o título de Magister Sciential, Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais. Disponível em: <<http://www.locus.ufv.br/bitstream/handle/123456789/6351/texto%20completo.pdf>>.

[19] ROCHA, A. P. de M. **Obtenção de quantum dots de óxido de zinco pela técnica sol-gel para aplicações em materiais fluorescentes**, 2019. Dissertação de Graduação em Materiais. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo.

[20] ALBERS, A. P. F.; MELCHIADES, F. G.; MACHADO, R.; BALDO, J. B.; BOSCHI, A. O. **Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios X (A simple method for the characterization of clay minerals by X-ray diffraction)**. Universidade do Vale do Paraíba, UNIVAP; Universidade Federal de S. Carlos. Disponível em: <<http://www.scielo.br/pdf/ce/v48n305/a0848305>>.

[21] BERTOLINO, Luiz Carlos Prof. **Apostila de Geologia**. Universidade do estado do Rio de Janeiro, 2005. Disponível em: <<https://www.docsity.com/pt/apostila-geologia-bertolino/4786081/>>.

[22] SANTOS, K. F. **Deposição da Hidroxiapatita sintetizada a partir da casca de ovos sobre a superfície de ligas de titânio**, 2018. Dissertação de Graduação em Materiais. Faculdade de Tecnologia de São Paulo, São Paulo.

[23] FILARDI, V. L. **Espectrotopógrafo de fluorescência UV-VIS para caracterização de substâncias e meios fluorescentes homogêneos ou não – Spectratomus-UVIS**, 2016. Tese de Doutorado em mecânica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia. Disponível em: <<https://repositorio.ufba.br/ri/handle/ri/22819>>.

[24] CÂMARA, J. G. **Produção e caracterização de materiais espalhadores de luz a partir de vidros teluritos dopados com Nd³⁺ para aplicação em lasers aleatórios**, 2021. Dissertação de Mestrado em Ciências. Universidade de São Paulo, São Paulo.

[25] SCHERER, Marisa Daniele. ***Caracterização óptica do diesel, biodiesel, óleo e suas misturas: Desenvolvimento de uma metodologia alternativa para a quantificação do teor de biodiesel na mistura diesel/biodiesel***, 2011. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia Ambiental, Universidade Federal da Grande Dourados, Faculdade de Ciências Exatas e Tecnologia. Disponível em: <<http://docplayer.com.br/42116265-Universidade-federal-da-grande-dourados-faculdade-de-ciencias-exatas-e-tecnologia-marisa-daniele-scherer.html>>.

[26] EXPO 21 XX. **General-purpose UV-Vis and NIR spectrometers from Ocean Optics**. Disponível em: <https://www.expo21xx.com/automation21xx/21968_st3_testing_machine/default.htm>.

[27] AREFI, Mohammad; REZAEI-ZARCHI, Saeed. **Synthesis of Zinc Oxide Nanoparticles and Their Effect on the Compressive Strength and Setting Time of Self-Compacted Concrete Paste as Cementitious Composites**, 2012. International journal of molecular sciences. Disponível em: <https://www.researchgate.net/publication/224979948_Synthesis_of_Zinc_Oxide_Nanoparticles_and_Their_Effect_on_the_Compressive_Strength_and_Setting_Time_of_Self-Compacted_Concrete_Paste_as_Cementitious_Composites>.

[28] USP. **Diagrama de cromaticidade**. Disponível em: <https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/2282176/mod_resource/content/0/Diagrama%20Crom%C3%A1tico%20-%20Resumo.pdf>