

ANA PAULA DE MELLO ROCHA

**OBTENÇÃO DE QUANTUM DOTS DE ÓXIDO DE ZINCO PELA TÉCNICA
SOL-GEL PARA APLICAÇÕES EM MATERIAIS FLUORESCENTES**

São Paulo

2019

ANA PAULA DE MELLO ROCHA

**OBTENÇÃO DE QUANTUM DOTS DE ÓXIDO DE ZINCO PELA TÉCNICA
SOL-GEL PARA APLICAÇÕES EM MATERIAIS FLUORESCENTES**

Monografia apresentada no curso de Tecnologia de Materiais da FATEC - SP como requisito parcial para obtenção do título de Tecnóloga em Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva

São Paulo
2019

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer primeiramente aos meus pais, Wagner Xavier da Rocha e Maria de Fátima de Mello, por me concederem a oportunidade de me dedicar integralmente aos meus estudos, por me apoiarem nos momentos difíceis e também por acreditarem que eu poderia alcançar meus objetivos, além de todo amor e carinho. Agradeço também em especial minha irmã Nathália, por ouvir meus desabaços pacientemente, sempre me apoiar e incentivar a continuar nesta jornada.

Ao meu orientador Prof. Dr. Davinson Mariano da Silva, agradeço pela oportunidade de realizar este projeto, por dividir seu conhecimento com empenho e também por toda amizade, apoio, e ajuda para que este trabalho pudesse ser realizado da melhor maneira possível.

Agradeço à Prof. Dra. Luciana Reyes Pires Kassab pela disponibilização do Laboratório de Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos para a realização de medidas e também à Deissy Johanna pela realização das medidas de Raman.

À Prof. Dra. Vanessa Duarte Del Cacho, agradeço pela indicação ao Prof. Dr. Davinson Mariano quando a procurei para um projeto, pelos ensinamentos passados, pela disponibilização do Laboratório de Síntese de Materiais e pela lâmpada UV, sem a qual não conseguiria observar com fascínio minhas amostras.

Agradeço aos auxiliares docentes Augusto, Abrão e Silvano e à aluna Camila, pelo auxílio nas realizações de medidas e manuseio de equipamentos.

Aos meus amigos Beatriz, Fernando, Karina F., e Mourtalla, agradeço de coração pela amizade, apoio e ajuda durante todo curso, tornando os meus dias na faculdade muito mais fáceis, particularmente à Karina C., e Bruno, por estarem comigo desde o início. Em especial agradeço ao Fábio pelo amor e apoio durante esses anos, por me fazer desacelerar nos momentos de maior estresse e também por me fazer comemorar cada conquista.

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

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

Agradeço a Deus pela conquista.

“Minha mente é minha arma...e uma
mente necessita de livros da mesma
forma que uma espada necessita de uma
pedra de amolar para se manter afiada.”

- George R. R. Martin

RESUMO

Quantum Dots são nanopartículas (NPs) feitas de materiais semicondutores com dimensões variando de 2 a 10 nm, compostas geralmente por elementos dos grupos II-VI, III-V e IV-IV. Em geral, os QDs apresentam altos coeficientes de absorção óptica, fotoestabilidade, ampla região do espectro de excitação, baixa tendência à degradação e estreitas bandas de emissão que podem ser sintonizadas pelo tamanho das NPs. O ZnO é um semicondutor que exibe alta energia de ligação de excítons (60 meV) à temperatura ambiente, um band gap de 3,37 eV, além de excelente estabilidade térmica e mecânica. O ZnO ganhou muito interesse devido à sua ampla gama de aplicações, bem como a baixa toxicidade quando comparado a outros pontos quânticos que podem conter cádmio e chumbo, por exemplo. As aplicações mais promissoras são sondas biológicas fluorescentes, sensores e displays QDs, além de lasers aleatórios, entre outros. No presente trabalho, as NPs de ZnO foram sintetizadas utilizando o método sol-gel, no qual o acetato de zinco foi empregado como precursor em uma solução de álcool metílico, obtendo-se QDs com e sem estrutura casca-núcleo de SiO₂-ZnO. As condições de síntese foram modificadas, obtendo NPs com tamanhos diferentes, emitindo nas regiões azul, verde, amarela e vermelha. Por meio das medidas de absorvância observou-se a eficiência do agente encapsulador na promoção de defeitos, sendo as NPs sintetizadas com menor concentração de NaOH as com maior número de vacâncias de oxigênio e zinco intersiticial. Os valores de *band gap* apresentaram-se menores comparados ao valor do *bulk*. O tamanho das NPs ficou em torno de 2 nm. A variação do precursor acetato de zinco não apresentou mudanças significativas nos espectros de emissão fluorescente, diferentemente do hidróxido de sódio, que promoveu deslocamento. As análises de DRX revelaram formação da fase Wurtzita no material e o halo amorfo nas amostras com estrutura núcleo-casca de SiO₂. O espectro Raman obtido, indicou picos entre 470 e 600 cm⁻¹ relacionados aos defeitos estruturais gerados, e também o tipo de vibração característico da Wurtzita, em 437 cm⁻¹.

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

ABSTRACT

Quantum Dots are nanoparticles (NPs) made of semiconductor materials with dimensions ranging from 2 to 10 nm, usually composed of elements from groups II-VI, III-V and IV-IV. In general, the QDs present high coefficients of optical absorption, photostability, wide region of excitation spectrum, low tendency to degradation and narrow emission bands that can be tuned by the size of NPs. ZnO is a semiconductor that exhibits high exciton bonding energy (60 meV) at room temperature, a band gap of 3.37 eV, and excellent thermal and mechanical stability. ZnO has gained much interest because of its wide range of applications as well as low toxicity when compared to other quantum dots that may contain cadmium and lead, for example. The most promising applications are fluorescent biological probes, QDs sensors and displays, as well as random lasers, among others. In the present work, the ZnO NPs were synthesized using the sol-gel method, in which zinc acetate was used as a precursor in a methyl alcohol solution, obtaining QDs with and without shell-core structure of SiO₂-ZnO. The synthesis conditions were modified, obtaining NPs with different sizes, emitting in the blue, green, yellow and red regions. By means of the absorbance measurements, the efficiency of the encapsulating agent in the promotion of defects was observed, the NPs synthesized with the lowest NaOH concentration were the ones with the highest number of oxygen and interstitial zinc vacancies. The band gap values were smaller compared to the bulk value. The size of the NPs was around 2 nm. The variation of the zinc acetate precursor did not show significant changes in the fluorescence emission spectra, unlike sodium hydroxide, which promoted displacement. XRD analyzes revealed Wurtzite phase formation in the material and the amorphous halo in SiO₂ core-shell samples. The obtained Raman spectra indicated peaks between 470 and 600 cm⁻¹ related to the structural defects generated, as well as the type of vibration characteristic of Wurtzite at 437 cm⁻¹.

Keywords: Nanoparticles, quantum dots, sol-gel, luminescence.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 – Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, corpos massivos e em quantum dots.....	15
Figura 2 – Densidade de estados em uma banda de um semiconductor em função do tamanho e da dimensão: 3D (a), 2D (b), 1D (c) e 0D (d).....	15
Figura 3 – Representação entre o tamanho das nanopartículas, seu band gap e variação da luminescência.....	16
Figura 4 – Comparação entre os televisores de LED convencional e de QD-LED.	18
Figura 5 – Ilustração das camadas presentes em uma tela de QD-LEDs.....	19
Figura 6 – Representação genérica de QDs ligados a biomoléculas exemplificando o funcionamento como marcador biológico.....	20
Figura 7 – Quantum dots injetados em um rato vivo, marcam a localização de um tumor...	21
Figura 8 – Ilustração dos métodos de síntese top-down e bottom-up.....	21
Figura 9 – Representação das etapas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel.....	23
Figura 10 – Esquema das etapas de envelhecimento das NPs.....	24
Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção dos QDs de ZnO.	27
Figura 12 – Fluxograma do processo de síntese dos QDs encapsulados.	28
Figura 13 – Fluxograma do processo de síntese das amostras sob atmosfera de nitrogênio.	30
Figura 14 – Esquema de funcionamento espectrofotômetro QE Pro Ocean Optics.	31
Figura 15 – Representação simplificada da transição de bandas.....	32
Figura 16 – Exemplos de obtenção dos valores de band gap a partir dos gráficos de Tauc.	33
Figura 17 – Representação do espectrofluorímetro e seu funcionamento.....	34
Figura 18 – Espectrofluorímetro utilizado nas medições de emissão fluorescente das amostras.....	35
Figura 19 – Arranjo experimental utilizado nas medidas dos espectros de emissão.	36
Figura 20 – Pastilhas de QDs de ZnO sendo submetidas as medidas de emissão, sendo em (a) antes da medida e (b) durante a medida.	36
Figura 21 – Microscópio Raman confocal Alpha 300R.	37
Figura 22 – Ilustração da lei de Bragg, planos adjacentes da rede cristalina, e os feixes incidentes e refletidos de ângulo θ	38
Figura 23 – Equipamento MiniFlex II utilizado para a caracterização das amostras de QDs de ZnO.....	39
Figura 24 – Gráfico comparativo das absorbâncias características obtidas com e sem	

TEOS.....	41
Figura 25 – Amostras em coloides apresentando diferentes cores, sob excitação com lâmpada UV, em ~365 nm. (a) Amostra sintetizada na presença de TEOS, em 40 °C; (b) Amostra sintetizada sem TEOS, em 40 °C.....	41
Figura 26 – Gráfico de espectros de emissão de amostras com e sem TEOS.....	42
Figura 27 – Gráfico comparativo entre as concentrações de acetato de zinco.....	42
Figura 28 – Gráfico comparativo entre a relação de TEOS e a temperatura.	43
Figura 29 – Amostras luminescentes em pó. (a) Amostra sintetizada na presença de TEOS a 49 °C; (b) Amostra sintetizada na presença de TEOS em temperatura ambiente.	44
Figura 30 – Gráfico absorbâncias amostras com diferentes concentrações de NaOH.	45
Figura 31 – Gráfico de Tauc obtido para as amostras de diferentes concentrações de NaOH.	45
Figura 32 – Relação entre band gap e concentração molar de NaOH.	46
Figura 33 – Ilustração das bandas de energia do ZnO na presença de vacâncias de oxigênio.	47
Figura 34 – Gráfico emissão luminescente das amostras das seguintes concentrações: 0,13 M; 0,2 M; 0,4 M; 0,5 M; 1 M, sob excitação em 355 nm.	48
Figura 35 – Relação comprimento de onda central e concentração molar.	49
Figura 36 – Amostras luminescentes de diferentes concentrações de NaOH, sob excitação de 365 nm. Todas as amostras apresentadas, foram sintetizadas sob atmosfera controlada, com exceção da amostra de 0,11 M de $Z_nC_4H_6O_4$	50
Figura 37 – Pastilhas sob excitação de luz UV.....	51
Figura 38 – Difrátograma comparativo de três amostras: encapsulada, não encapsulada e sob atmosfera controlada.....	52
Figura 39 – Célula unitária de ZnO na fase Wurtzita.	53
Figura 40 – Espectro Raman amostra sem encapsulamento com TEOS.	54

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

B.C Banda de Condução

B.V Banda de Valência

DRX Difração de raios X

EPUSP Escola Politécnica da Universidade Federal de São Paulo

FATEC-SP Faculdade de Tecnologia do Estado de São Paulo

Z_nC₄H₆O₄ Acetato de Zinco

LED Diodo emissor de luz

MET Microscopia eletrônica de transmissão

NaOH Hidróxido de Sódio

NPs Nanopartículas

PQ Pontos Quânticos

QDs *Quantum dots*

SiO₂ Sílica

TEOS Tetraetilortosilicato

UV Ultravioleta

VIS Visível

ZnO Óxido de Zinco

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	11
1.1	JUSTIFICATIVAS.....	11
2	OBJETIVOS	13
3	REVISÃO DA LITERATURA	14
3.1	QUANTUM DOTS	14
3.2	QUANTUM DOTS DE ÓXIDO DE ZINCO	16
3.3	APLICAÇÕES DOS QUANTUM DOTS.....	17
3.3.1	Diodos emissores de luz – QD LEDs.....	17
3.3.2	Células solares.....	19
3.3.3	Marcadores biológicos	19
3.4	MÉTODO TOP-DOWN E BOTTOM-UP	21
3.5	PROCESSO DE FABRICAÇÃO: SOL-GEL.....	22
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO SEM ENCAPSULAMENT.....	
4.2	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ENCAPSULAMENTO.....	27
4.3	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ENCAPSULAMENTO SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO	28
4.4	CARACTERIZAÇÃO DOS QUANTUM DOTS.....	30
4.4.1	Espectrofotometria	31
4.4.2	CÁLCULO DO BAND GAP.....	31
4.4.3	ESTIMATIVA DO TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS A PARTIR DO BAND GAP EXPERIMENTAL.....	33
4.4.4	Espectrofluorímetro	34
4.4.5	Medidas de emissão com o laser Opolette 355	35
4.4.6	Espectroscopia Raman	37
4.4.7	Difração de Raios X.....	38
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	40

5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO SEM E COM ENCAPSULAMENTO NA AUSÊNCIA DE CONTROLE DA ATMOSFERA.....	40
5.1.1 Medidas de absorbância óptica	40
5.1.2 Resultados de emissão fluorescente.....	41
5.1.3 Influência da temperatura e da adição de TEOS nos espectros de emissão luminescentes dos QDs	43
5.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ENCAPSULAMENTO SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO	44
5.2.1 Medidas de absorbância óptica	44
5.2.2 Resultados de emissão fluorescente.....	48
5.3 DIFRAÇÕES DE RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA RAMAN	51
6 CONCLUSÕES	55
7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	57
8 DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS.....	58
9 REFERÊNCIAS.....	59

1 INTRODUÇÃO

1.1 JUSTIFICATIVAS

A exploração inadequada de resíduos e exposição de materiais tóxicos ao meio ambiente, vem sendo uma preocupação social desde que o setor industrial, pressionado pela necessidade de suprir a grande demanda de produtos, tornou-se o maior responsável pelo aumento de resíduos tóxicos, trazendo à tona a necessidade de tornar os materiais e processos mais sustentáveis, para que os impactos ambientais possam ser diminuídos e minimizados [SANDRI, 2017]. O desejo por aumento da expectativa de vida também levou a extensas pesquisas em diagnósticos precoces e detecção de problemas médicos, que visavam a menor exposição à radiação e moléculas de corante [KARAKOTI, 2014].

Assim, as pesquisas na área da nanotecnologia no início da década de 1980 iniciaram seus estudos na classe dos nanocristais com capacidade de exibir propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho, advindas do efeito de confinamento quântico, os chamados pontos quânticos. Pontos quânticos ou *quantum dots*, são estruturas de tamanho nanométrico que apresentam elevados coeficientes de absorção óptica, fotoestabilidade, larga região espectral de excitação, baixa tendência de fotodegradação e estreitas bandas de emissão [SANDRI, 2017]. Na década de 80, foram sintetizados os primeiros QDs utilizando precursores metálicos e calcogenetos, contudo tal método de síntese não apresentou efetivo controle de tamanho e nem boa densidade dos nanocristais. Na década seguinte, Murray e sua equipe obtiveram nanocristais coloidais, obtidos através de precursores organometálicos em um solvente coordenante em temperaturas em torno de 300 °C. Ainda na década de 90, Rogach e seus colaboradores obtiveram QDs dispersos em água, sendo uma rota de baixo custo, baixa toxicidade e boa reprodutibilidade, sendo estes de menor valor de rendimento quântico quando comparado aos obtidos por Murray [VITORERI, 2016].

A partir de então, os *quantum dots* apareceram como um material inovador devido às suas possíveis áreas de aplicação, como a área biomédica, por exemplo. Contudo, os elementos geralmente empregados neste tipo de material, como o chumbo, o cádmio e o telúrio fizeram com que a busca por materiais substitutos a estes fosse necessário, como o óxido de zinco [SANDRI, 2017].

O ZnO é um material de grande interesse por apresentar baixa toxicidade, ser abundante na natureza, apresentar uma alta energia de ligação do excíton à temperatura ambiente e um *band gap* de 3,37 eV quando em sua forma massiva, sendo um ótimo substituto aos elementos anteriormente empregados, com características luminescentes tão boas quanto a dos QDs tradicionais [BOSSHARD, 1986; SANDRI, 2017].

Entre as aplicações das NPs de ZnO estão as sondas biológicas fluorescentes, sensores e os televisores de QDs. Além disso, diversos estudos vêm sendo realizados para aplicações de QDs de ZnO em lasers aleatórios, varistores e transdutores piezoelétricos [YANG, 2016; BOSSHARD, 1986].

2 OBJETIVOS

O objetivo principal deste estudo é investigar a possibilidade de sintetizar *quantum dots* de óxido de zinco através dos precursores acetato de zinco e hidróxido de sódio diluídos em álcool metílico pela técnica sol-gel. Neste trabalho, três metodologias são empregues, a síntese com e sem o encapsulamento das NPs com TEOS (tetraetilortosilicato), e a síntese sob promoção de vacâncias de oxigênio nas NPs com encapsulamento, a fim de verificar a influência de diferentes proporções dos precursores, a influência da presença de TEOS nas amostras, a temperatura no momento da síntese e também a influência de uma atmosfera controlada em uma nova rota de síntese.

Neste estudo, os QDs obtidos foram caracterizados por meio de espectroscopia Raman, análise de difração de Raios X (DRX), espectrofotômetro e espectrofluorímetro, afim de compreender melhor os mecanismos de emissão das NPs obtidas em diferentes condições. A obtenção dos valores de *band gap* do material e tamanho das nanopartículas também é apresentado através dos dados obtidos nas espectroscopias.

3 REVISÃO DA LITERATURA

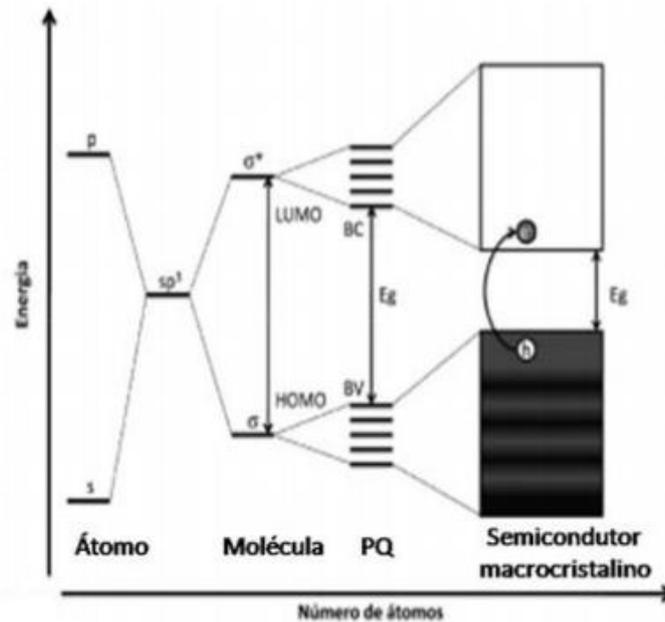
Esta seção abordará os principais conceitos e definições sobre QDs e as NPs de óxido de zinco. Será também detalhado o método de síntese por sol-gel para a obtenção dos QDs.

3.1 QUANTUM DOTS

As NPs são partículas que apresentam dimensões nanométricas, na faixa de 1 a 100 nm, que apresentam características peculiares advindas de seu tamanho, como maior reatividade química, alta condutividade elétrica, entre outras características [CARDOSO, 2011].

Os *Quantum Dots* 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 II_3-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 [SANDRI, 2017; BOSSHARD, 1986]. Os QDs portanto, fazem parte da classe de nanocristais com capacidade de exibir propriedades espectroscópicas dependentes do tamanho, através do efeito de confinamento quântico, o que os caracterizam como materiais intermediários entre átomos, moléculas e um corpo massivo, como representado na Figura 1 [VITORETI, 2016].

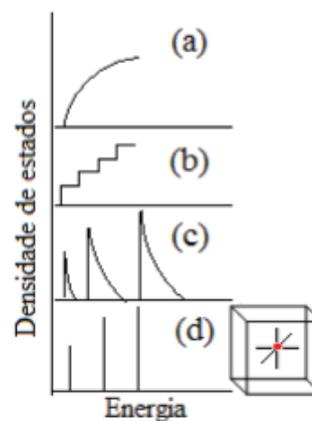
Figura 1 – Níveis eletrônicos presentes em átomos, moléculas, corpos massivos e em *quantum dots*.



Fonte: [VITORETI, 2016].

Este confinamento quântico está relacionado à mudança de densidade dos estados eletrônicos, sua posição e movimento das partículas confinadas e livres. A Figura 2, ilustra a densidade de estados partindo de um material massivo, tridimensional (a) que progressivamente sofre o confinamento em uma das dimensões (b)-(d) [SANDRI, 2017; VASUDEVAN, 2015].

Figura 2 – Densidade de estados em uma banda de um semicondutor em função do tamanho e da dimensão: 3D (a), 2D (b), 1D (c) e 0D (d).



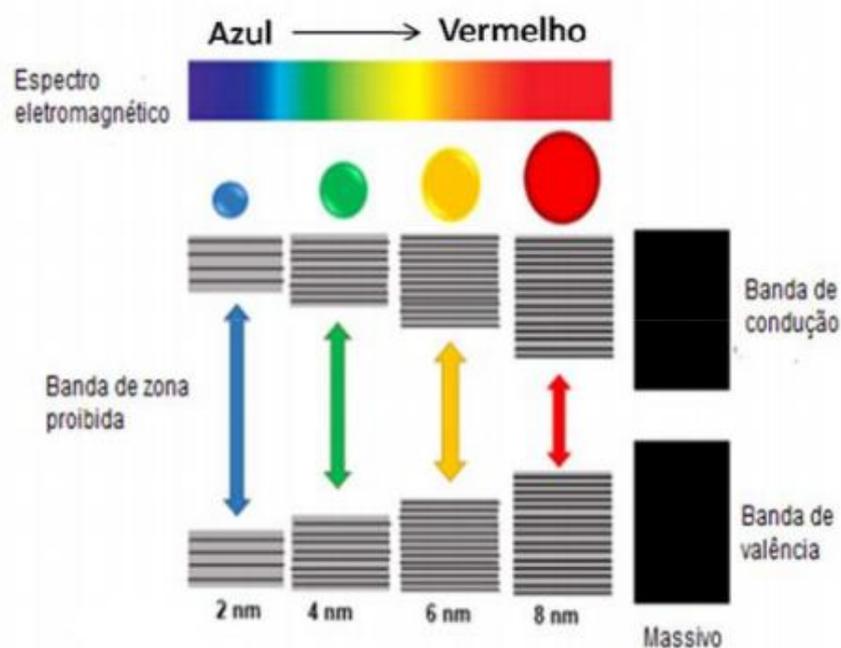
Fonte: [SANDRI, 2017].

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 B.V formando o excíton, isto é, um par elétron-lacuna que se mantém unido pela atração Coulombiana. Esta recombinação pode gerar a emissão de um fóton na região do UV ou na região do visível, como será abordado com maiores detalhes na seção 3.2 [SANDRI, 2017].

A Figura 3, ilustra a relação entre o tamanho e luminescência das NPs, onde é possível perceber que quando há um aumento no tamanho da partícula a luminescência do material se desloca para comprimentos de onda maiores do espectro eletromagnético, na faixa do visível [VITORETI, 2016].

Figura 3 – Representação entre o tamanho das nanopartículas, seu *band gap* e variação da luminescência.



Fonte: [VITORETI, 2016].

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 excíton, de 60 meV à temperatura ambiente, alta estabilidade térmica e mecânica. Em sua fase massiva, *bulk*, as NPs de ZnO tem *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 como propriedade a capacidade de emitir luz na faixa do azul ao amarelo sob excitação com luz ultravioleta, dependendo do tamanho da nanopartícula [SANDRI, 2017].

À temperatura ambiente, os QDs apresentam uma fotoluminescência com duas emissões, uma na região do UV 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, zinco e também impurezas. [SANDRI, 2017; BOSSHARD, 1986]

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

3.3 APLICAÇÕES DOS *QUANTUM DOTS*

A nanotecnologia veio para suprir a necessidade por materiais com aspectos ambientalmente amigáveis, não tóxicos e compatíveis para os seres vivos. Os QDs de óxido de zinco apareceram como uma alternativa para que os QDs se tornassem ambientalmente corretos, substituindo os elementos tóxicos que são normalmente empregados na síntese dos QDs semicondutores, como o chumbo, cádmio e telúrio [SANDRI, 2017]. Desta forma, é possível ampliar as aplicações convencionais dos QDs, atingindo a área biomédica, por exemplo. Nos próximos tópicos serão tratados brevemente algumas aplicações para as NPs de ZnO.

3.3.1 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 o controle de comprimento de onda de emissão, através do controle do tamanho das NPs [SANDRI, 2017].

Uma das principais aplicações de QD-LEDs é a construção de LEDs para televisores, onde se é possível formar todas as variações de cores em cada grupo de três pontos luminosos, entregando tons *dégradé*, maior contraste e nível de brilho

das imagens, isso devido à substituição da camada de fósforo pelos LEDs azuis com os nanocristais. A Figura 4 mostra a comparação entre dois televisores, sendo que o da direita apresenta a tecnologia com os QD-LEDs, empregando maior intensidade de cores, maior contraste e também maior fidelidade com a realidade da imagem, e o outro LED convencional, que apresenta desgaste com o tempo e cores com menor contraste [ZHOU, 2016].

Figura 4 – Comparação entre os televisores de LED convencional e de QD-LED.



Fonte: [TECHTUDO, 2015].

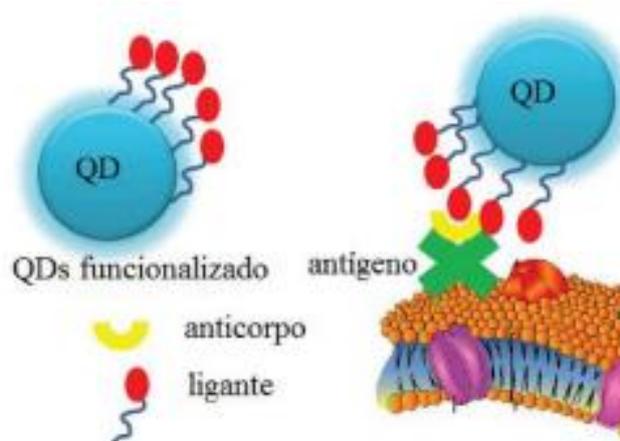
A Figura 5 é uma ilustração das camadas presentes em um televisor de QDs, onde se é possível perceber a emissão de luz no tom azul que atravessa a rede de pontos quânticos verdes e vermelhos para cobrir os pixels da TV. Sendo assim, a luz que chega apresenta uma qualidade de cor bem superior do que a possível nos modelos de LED e LCD convencionais, a quantidade de energia presente na camada dos diodos já vem calibrada da maneira correta, que descarta o uso de filtros [TECHTUDO, 2015].

monitoramento a longo prazo sob repetidos ciclos de excitação e emissão, apresentando maior comodidade ao paciente [KARAKOTI, 2014].

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. A interação das NPs pode ocorrer com diferentes tipos de biomoléculas como proteínas, enzimas, anticorpos e ácidos nucleicos [ZHOU, 2016; KARAKOTI, 2014].

A Figura 6 é uma representação genérica de um sistema atuando como marcador biológico a partir de uma unidade sinalizadora de *quantum dots*, representando o QD conjugado a biomoléculas que podem se conectar com anticorpos para que aconteça a interação com determinados antígenos [SANDRI, 2017].

Figura 6 – Representação genérica de QDs ligados a biomoléculas exemplificando o funcionamento como marcador biológico.



Fonte: [SANDRI, 2017].

Os *quantum dots* atuam como receptores de biomoléculas que se acoplam às NPs, havendo uma interação que pode ser facilmente localizada pela fluorescência dos QDs e monitorada, sendo uma solução que melhoraria o diagnóstico precoce e tratamento de doenças [SANDRI, 2017]. A Figura 7 demonstra a eficiência da fluorescência dos *quantum dots* injetados em um rato vivo para a localização de um tumor, funcionando como um marcador biológico.

Figura 7 – *Quantum dots* injetados em um rato vivo, marcam a localização de um tumor.



Fonte: [JUNIOR, 2015].

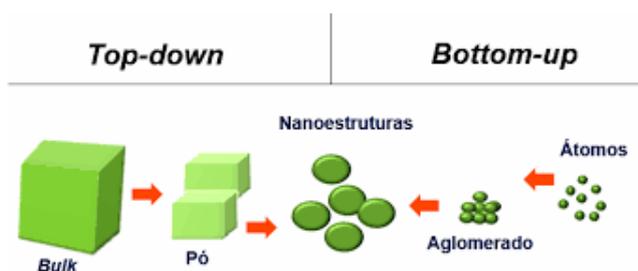
3.4 MÉTODO *TOP-DOWN* E *BOTTOM-UP*

Existem duas abordagens para a síntese, o método *top-down* e *bottom-up*. O primeiro método, “de cima para baixo”, consiste em tentar obter nanocristais a partir de materiais massivos através de algumas técnicas físicas, como corrosão química em solução, litografia por feixes de íons ou lasers e eletrodeposição por exemplo, sendo uma vantagem para a obtenção de nanomateriais com grau elevado de pureza e grande quantidade de material para produção em larga escala, contudo com maior dificuldade no controle do tamanho das partículas.

Já o método *bottom-up*, “de baixo para cima”, consiste na produção de materiais a partir de rotas sintéticas em sistemas coloidais com maior homogeneidade de dispersão, como é o caso da síntese aqui abordada, em que apresenta como vantagem o melhor controle da uniformidade e o tamanho dos nanocristais, e por este motivo será melhor abordada na seção 3.5 [SANDRI, 2017].

A Figura 8 retrata de maneira simplificada os dois métodos, sendo que o *top-down* parte do material massivo, *bulk* e *bottom-up* de átomos, conforme ilustrado.

Figura 8 – Ilustração dos métodos de síntese *top-down* e *bottom-up*.

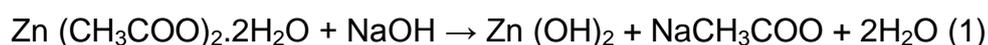


Fonte [HASTENTEUFEL, 2015].

3.5 PROCESSO DE FABRICAÇÃO: SOL-GEL

O sol-gel é um processo químico utilizado para a síntese de uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido a baixas temperaturas, onde se é possível obter maior controle da morfologia do produto final. Os precursores utilizados nesta técnica consistem em um metal ou um elemento metaloide rodeado por várias ligações, que podem ser soluções aquosas de sais inorgânicos ou compostos orgânicos. Em geral, o processo envolve a transição de um sistema de coloides no estado líquido “sol”, onde predomina-se a fase líquida no sistema, para uma fase de “gel” sólida, predominando a fase sólida. 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 primeiro ocorre a nucleação e depois a etapa de crescimento das partículas [MORAIS, 2002; SANDRI, 2017].

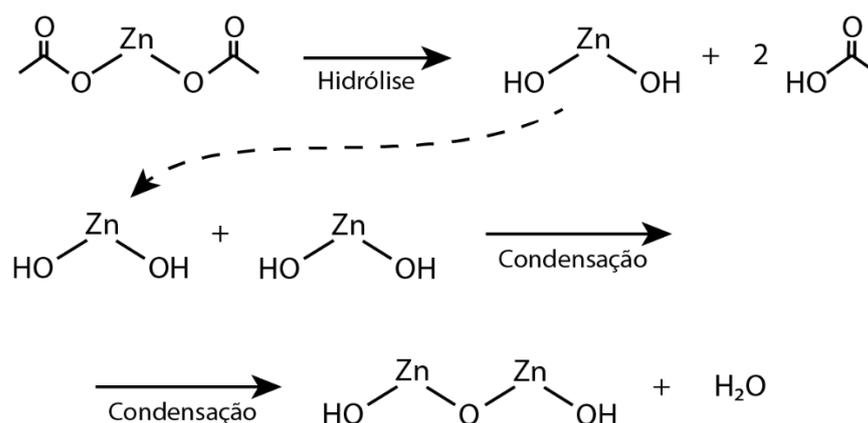
O processo de obtenção dos QDs de ZnO geralmente emprega como precursores sais inorgânicos, como cloreto e nitrato de zinco ou como no caso da síntese estudada neste trabalho, sais orgânicos como o acetato de zinco. Para que a formação de ZnO ocorra, é necessário que a esfera de coordenação do metal 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 necessário o acréscimo de uma quantidade de água na reação [SANDRI, 2017]. A reação química 1 representa a hidrólise do acetato de zinco catalisada por hidróxido de sódio.



Na dissolução do acetato de zinco, gera-se íons Zn²⁺ e CH₃COO⁻, 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 Zn²⁺ 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 9 mostra a representação das etapas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel, sendo que durante a primeira etapa ocorrem os processos de nucleação e na segunda o crescimento das partículas [SANDRI, 2017].

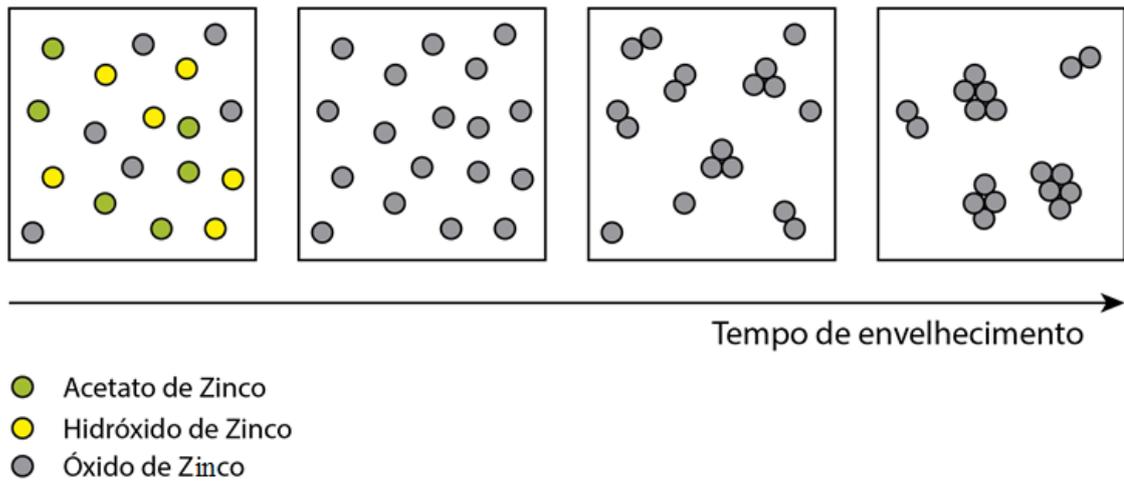
Figura 9 – Representação das etapas de hidrólise e condensação durante o processo sol-gel.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 10 é uma ilustração do processo de envelhecimento que as NPs passam após a síntese, onde as reações continuam a ocorrer aumentando a conectividade da rede, a fortalecendo. Na primeira etapa ilustrada, é possível notar a formação do óxido de zinco e ainda algumas partículas de acetato de zinco e hidróxido de zinco. Na segunda etapa há a formação mais homogênea do óxido de zinco, seguida da terceira etapa onde há a conectividade dessas NPs e na última etapa, o aumento desta conectividade, fortalecendo a rede.

Figura 10 – Esquema das etapas de envelhecimento das NPs.



Fonte: Próprio Autor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Esta seção abordará as técnicas utilizadas para a síntese das NPs de ZnO. Também serão descritas as técnicas de caracterização que foram utilizadas para a avaliação dos QDs obtidos.

4.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO SEM ENCAPSULAMENTO

A síntese das NPs de óxido de zinco foi baseada no artigo de M.K. Patra *et.al*, utilizando o acetato de zinco dihidratado, hidróxido de sódio, álcool metílico, tetraetilortosilicato e água destilada.

Para a preparação dos experimentos, foi necessário a montagem do aparato experimental, o qual consiste em agitador magnético com chapa de aquecimento, um recipiente para aquecimento com glicerina para banho maria e um termômetro para aferição da temperatura.

Os reagentes foram pesados separadamente em vidros de relógio, por meio da utilização de uma balança digital (precisão de 0,0001g).

De maneira geral, preparou-se duas soluções em álcool metílico, uma com hidróxido de sódio e outra com acetato de zinco. A concentração da solução de NaOH foi de 1M em todas as sínteses. Neste trabalho, a preparação da referida solução envolveu a mistura de 2 g de NaOH em 50 ml de álcool metílico. Foram preparadas também soluções com diferentes concentrações de acetato de zinco, cuja massa variou de 0,5 a 0,9 g, em intervalos de 0,1 g em álcool metílico (25 ml).

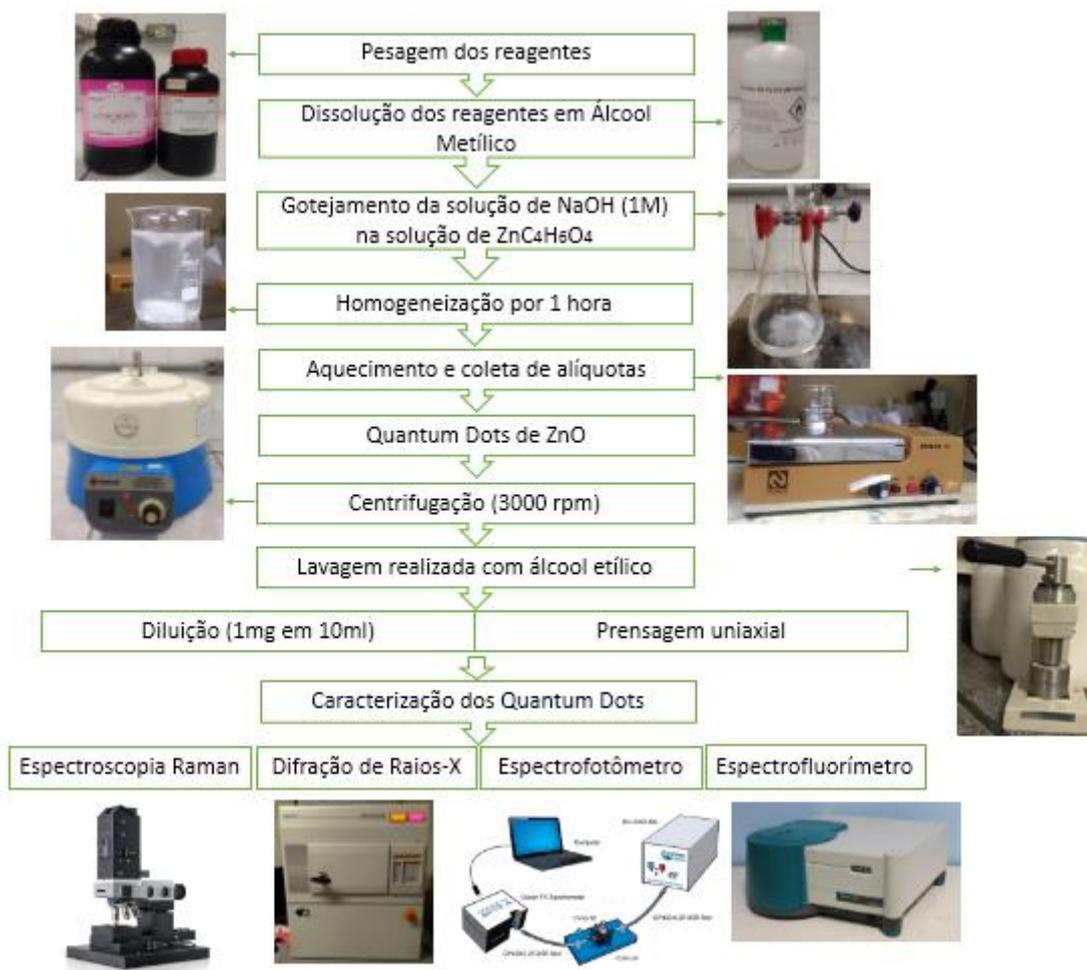
Após preparadas ambas as soluções, foi efetuado o gotejamento da solução de hidróxido de sódio na solução de acetato de zinco e a homogeneização da solução resultante ocorreu por um período de uma hora no agitador magnético. A etapa seguinte prosseguiu com o aquecimento da solução até que atingisse 40 °C, momento no qual foi realizada a retirada da primeira alíquota. A solução foi mantida sob aquecimento, de forma que as alíquotas subseqüentes fossem retiradas sob diferentes temperaturas em intervalos de 10 minutos. A temperatura máxima no momento da retirada da última alíquota ficou em torno de 70 °C.

Após a preparação das amostras, o coloide foi levado para centrifugação dentro de tubos falcon, com três etapas de lavagem com álcool metílico, sendo a

primeira realizada após 10 minutos de centrifugação, onde a parte líquida foi separada do precipitado das NPs de ZnO, que ficaram no tubo falcon, sendo acrescentando o álcool metílico até completar 15 ml e centrifugado por 5 minutos. Posteriormente, duas novas lavagens foram realizadas, a parte líquida foi novamente retirada do recipiente e adicionado álcool na mesma quantidade utilizada na primeira etapa. Para que as etapas de caracterização seguintes obtivessem maior controle para comparação das amostras, os pós obtidos na etapa de centrifugação foram desaglomerados com auxílio de um almofariz de ágata e pistilo, para serem diluídos na proporção de 1 mg para 10 ml de álcool metílico, para a medição dos comprimentos de absorvância das amostras.

Já para as medições dos espectros de emissão das amostras, foi necessário a etapa de prensagem dos pós para obtenção de pastilhas de ZnO. O processo de prensagem uniaxial, por meio de pressão aplicada em uma única direção, consistiu basicamente no preenchimento da cavidade do molde metálico com o pó, compactação da massa sob a pressão desejada e extração da peça, obtendo-se as pastilhas. A Figura 11 mostra fluxograma do processo de síntese para obtenção das NPs de ZnO sem encapsulamento com TEOS.

Figura 11 – Fluxograma do processo de obtenção dos QDs de ZnO.

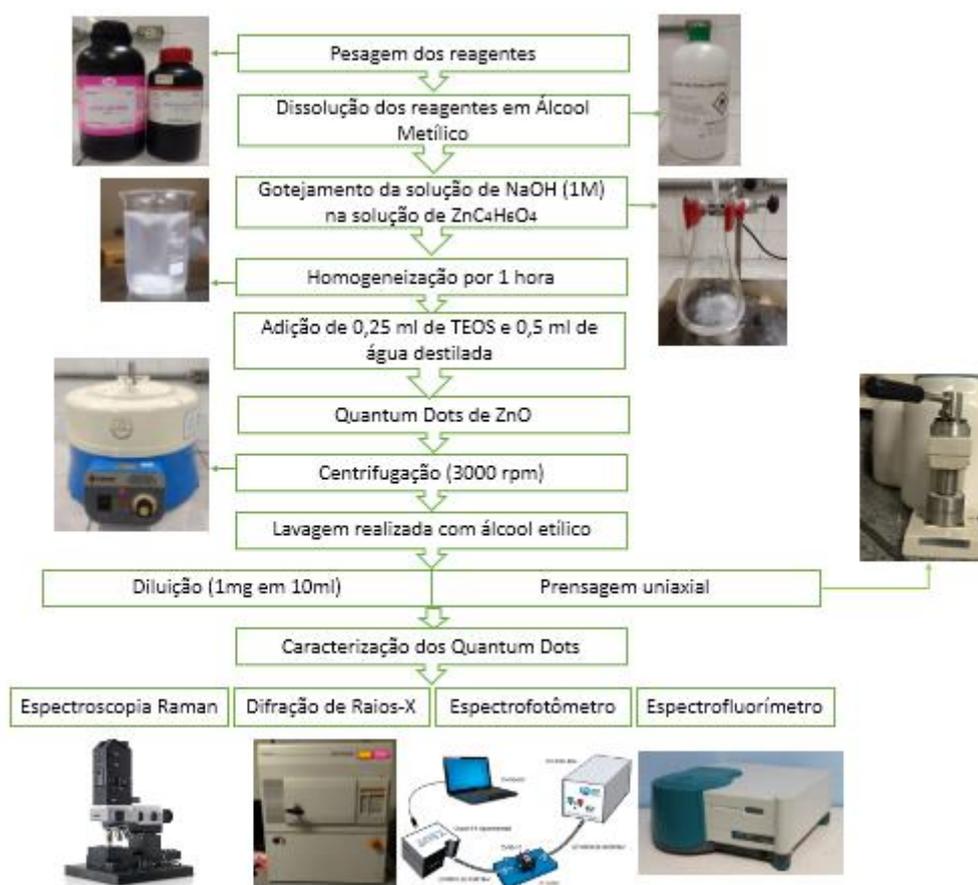


Fonte: Próprio Autor.

4.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ENCAPSULAMENTO

Para a síntese de QDs de ZnO encapsulados com SiO₂, foi utilizado um processo bastante semelhante ao apresentado na seção anterior, mas utilizando uma concentração de 0,11 M de ZnC₄H₆O₄. Entretanto, após a homogeneização das soluções de NaOH e acetato de zinco por um período de 1 h, foi adicionado 0,25 ml de TEOS e, rapidamente em seguida, 0,5 ml de água destilada, para que o encapsulamento das NPs ocorresse e a formação núcleo-casca pudesse ser obtida. A Figura 12 retrata o fluxograma do processo de síntese das partículas encapsuladas com TEOS.

Figura 12 – Fluxograma do processo de síntese dos QDs encapsulados.



Fonte: Próprio Autor.

4.3 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ENCAPSULAMENTO SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO

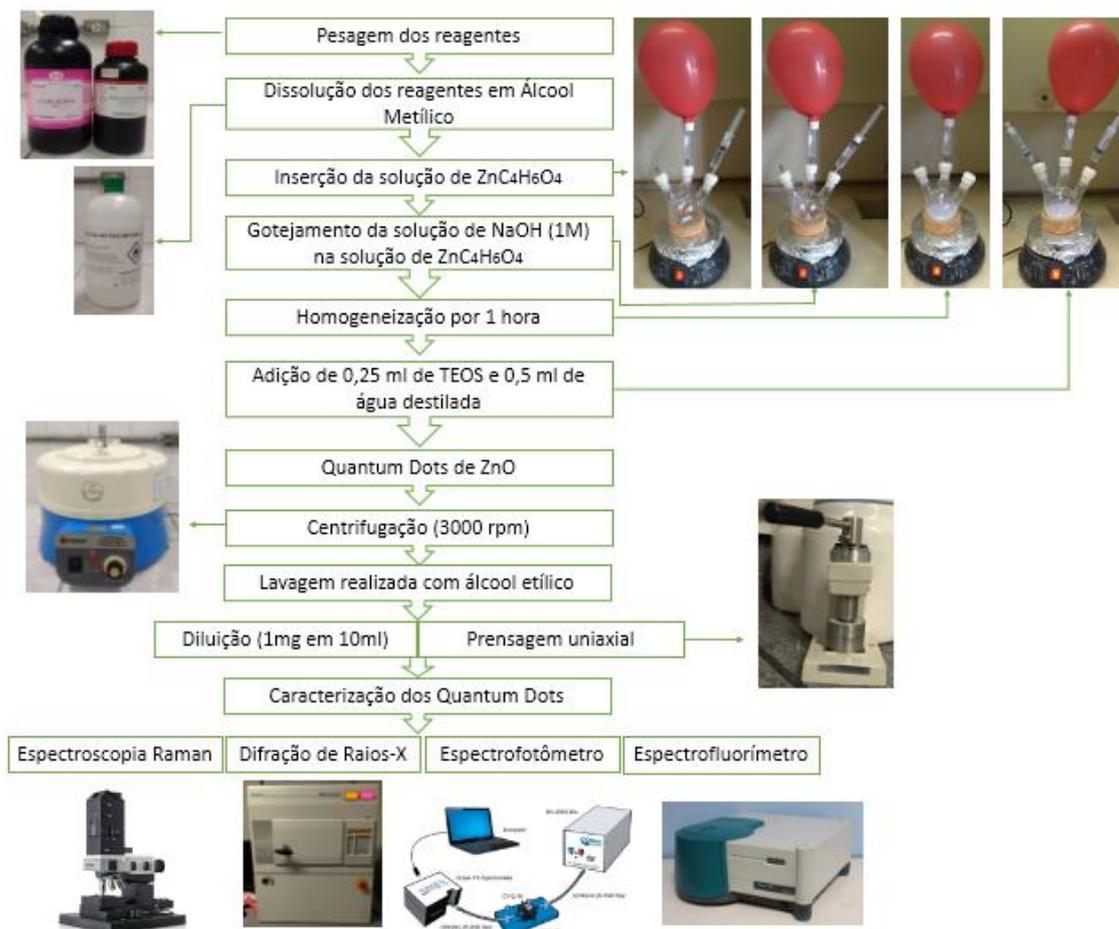
A síntese das NPs de óxido de zinco sob atmosfera de nitrogênio foi baseada no artigo de *Adersh Asok et.al*, utilizando como precursores o acetato de zinco dihidratado, hidróxido de sódio, álcool metílico, tetraetilortosilicato e água destilada, variando-se as concentrações do precursor hidróxido de sódio para a promoção de vacâncias de oxigênio no material.

Para a preparação destas amostras, foi utilizada uma chapa com agitação magnética, um balão de fundo redondo de 3 saídas, septos de silicone e um balão com nitrogênio. Os precursores foram colocados separadamente em vidros de relógio para a pesagem em balança digital (precisão de 0,0001 g) seguindo os valores referentes as concentrações de 1M; 0,5M; 0,4M; 0,2M; 0,13M, e posterior homogeneização em álcool metílico como nas sínteses anteriores.

Após a preparação das soluções, algumas amostras sofreram um processo extra de degaseificação em uma ultrassônica por um período de 7 minutos antes de serem utilizadas na síntese. O passo seguinte foi a vedação da vidraria com os septos e a inserção do balão com o gás nitrogênio e a saída de ar para a preparação da atmosfera para a síntese. Com auxílio de uma seringa e agulha, a solução de acetato de zinco foi inserida no balão, seguida pela solução de NaOH que foi inserida aos poucos no recipiente, onde a solução resultante foi homogeneizada por um período de uma hora.

Passado esse período, foi adicionado também com auxílio de uma seringa e agulha 0,25 ml de TEOS e 0,5 ml de água destilada, obtendo-se então, os QDs com núcleo-casca de sílica e com vacâncias de oxigênio. Após a preparação das NPs, os QDs resultantes foram centrifugados conforme esquematizado na Figura 13, onde o fluxograma mostra as etapas no processo de síntese sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 13 – Fluxograma do processo de síntese das amostras sob atmosfera de nitrogênio.



Fonte: Próprio Autor.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DOS QUANTUM DOTS

Neste relatório serão apresentadas as caracterizações espectroscópicas relacionadas à obtenção dos espectros de absorção e emissão de coloides contendo as NPs produzidas.

Os métodos espectroscópicos de análise medem a quantidade de radiação produzida ou absorvida pelas moléculas ou espécies atômicas em função do comprimento de onda. Neste relatório, foram obtidos espectros de absorção óptica, por espectrofotometria e espectros de emissão luminescente com auxílio do espectrofluorímetro. Análises de DRX e Raman também serão apresentadas. As técnicas mencionadas serão detalhadas nas seções a seguir.

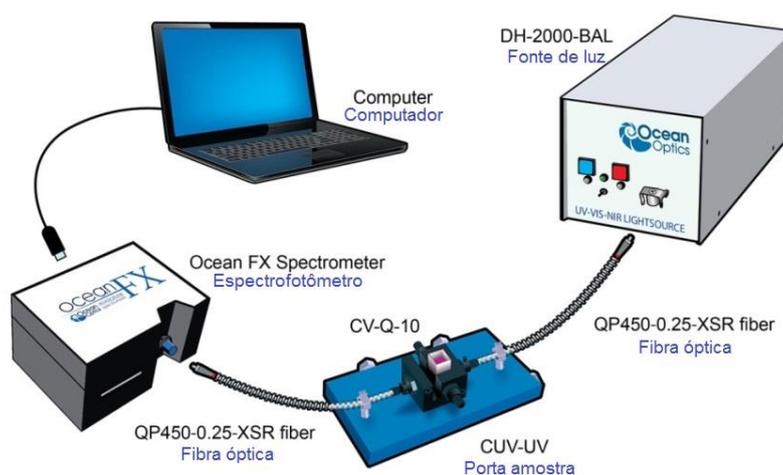
4.4.1 Espectrofotometria

Espectrofotômetro é um instrumento que opera sobre uma ampla faixa de comprimentos de onda, que faz medidas de absorvância e transmitância ópticas. São capazes de medir a intensidade de luz transmitida, absorvida e espalhada de uma solução quando exposta a um feixe de luz de excitação, onde se é captado a resposta por uma fibra ótica que transmite a um aparelho receptor, e é levado ao computador [FILARDI, 2016].

O espectrofotômetro utilizado nas medições da amostra foi o *QE Pro* da *Ocean Optics* de feixe simples, que opera em comprimentos de onda de 200 a 850 nm. Este arranjo possui uma lâmpada de tungstênio e uma de deutério, que funcionam como fonte de excitação da amostra que encontra-se dentro de uma cubeta 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, o qual transmite o sinal para o computador.

A Figura 14 mostra como ocorre o funcionamento do espectrofotômetro utilizado no Laboratório de Tecnologia em Materiais Fotônicos e Optoeletrônicos da FATEC-SP.

Figura 14 – Esquema de funcionamento espectrofotômetro QE Pro Ocean Optics.



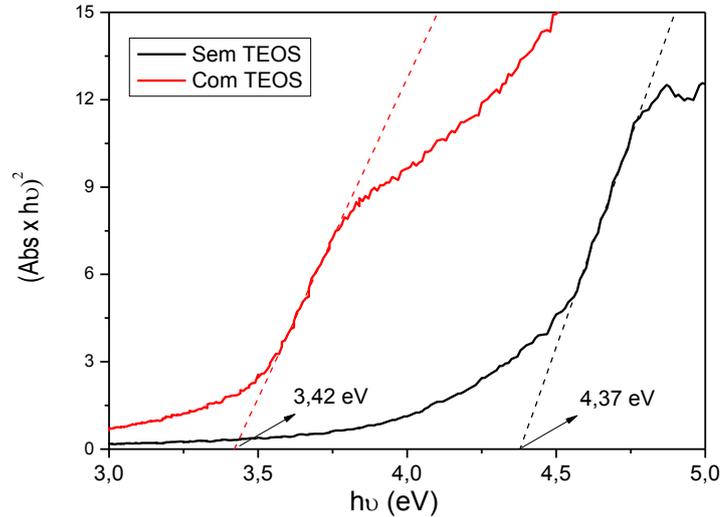
Fonte: [OCEANOPTICS, 2019].

4.4.2 CÁLCULO DO *BAND GAP*

Nos semicondutores, o *band gap* é a separação entre a energia mais baixa

O valor do *band-gap* da amostra corresponde ao cruzamento da reta tangente à borda de absorção com o eixo das abscissas, para $y = 0$. A Figura 16, ilustra um exemplo com gráficos de Tauc de duas amostras e seus respectivos *band-gaps*.

Figura 16 – Exemplos de obtenção dos valores de *band gap* a partir dos gráficos de Tauc.



Fonte Próprio Autor.

4.4.3 ESTIMATIVA DO TAMANHO DAS NANOPARTÍCULAS A PARTIR DO BAND GAP EXPERIMENTAL

A partir dos valores de band gap experimentais, é possível estimar o tamanho das NPs de ZnO, a partir da equação 2 [SCHEJN, 2014].

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

onde Eg_{bulk} corresponde à energia de *band gap* do ZnO massivo (3,37 eV), Eg^* corresponde à energia do *band gap* do material obtida experimentalmente, h é a constante de Planck ($\sim 6,626 \cdot 10^{-34} m^2kg/s$), e corresponde ao valor da carga do elétron ($\sim 1,602 \cdot 10^{-19} C$), ϵ_0 é a permissividade elétrica do vácuo ($\sim 8,85 \cdot 10^{-12} C^2/N^2m^2$), 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 $m_e \sim 0,26 m_0$ e $m_h \sim 0,59 m_0$, onde m_0 corresponde à massa do elétron em repouso ($\sim 9,109 \cdot 10^{-31} kg$).

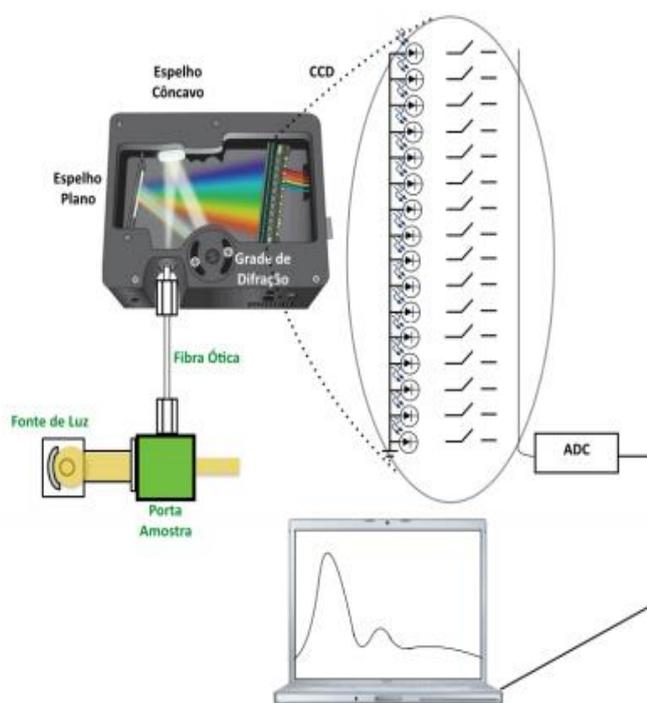
Em geral, o valor estimado pela equação é comparado com o tamanho das NPs, observado com auxílio de um microscópio eletrônico de transmissão (MET). Entretanto, não foi possível, neste trabalho, realizar as análises de MET.

4.4.4 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 coletada à 90° por uma fibra ótica ou mensurada por sensores óticos, como fotodiodos e fototransistores.

A Figura 17 é uma representação de um espectrofluorímetro, mostrando suas principais partes, como: fonte de luz, porta amostra, fibra ótica, espelho plano, espelho côncavo, grade de difração, CCD e ADC [FILARDI, 2016].

Figura 17 – Representação do espectrofluorímetro e seu funcionamento.



Fonte: [FILARDI, 2016].

Neste trabalho, foi utilizado um espectrofluorímetro CaryEclipse/ Varian. O comprimento de onda de excitação foi selecionado em ~355 nm e foi observada a emissão das amostras na região do visível, entre 400 e 700 nm. A Figura 18 é uma imagem do 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 18 – Espectrofluorímetro utilizado nas medições de emissão fluorescente das amostras.

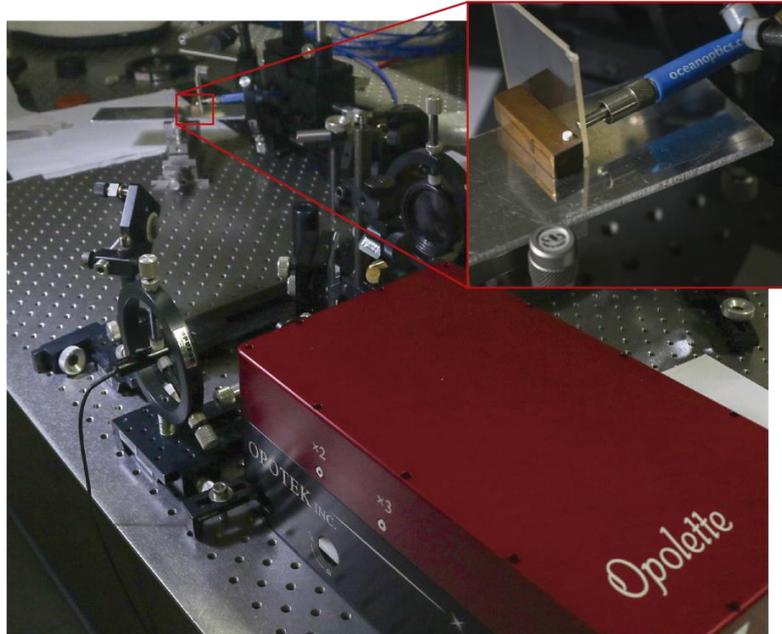


Fonte: [UTFPR, 2019].

4.4.5 Medidas de emissão com o laser Opolette 355

O laser opolette 355 foi utilizado nas medidas de emissão das amostras encapsuladas com TEOS sob atmosfera de nitrogênio em formato de pastilha. O equipamento citado corresponde a um laser baseado em um oscilador paramétrico óptico (OPO), com feixe pulsado, sob taxa de repetição de 20 Hz e largura temporal de pulsos de ~5 ns. Neste trabalho, foi utilizada para a excitação da amostra, o terceiro harmônico da transição do Nd^{3+} (355 nm). A Figura 19, é uma foto tirada do arranjo experimental utilizado.

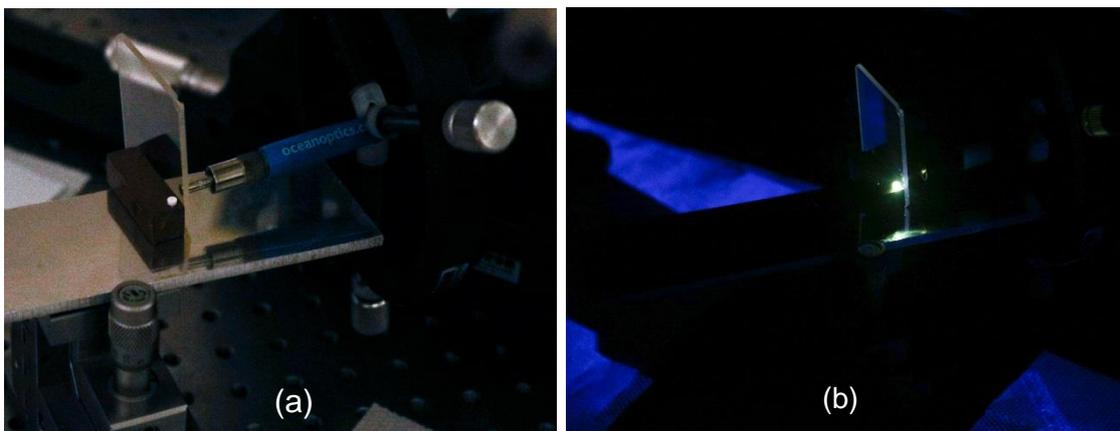
Figura 19 – Arranjo experimental utilizado nas medidas dos espectros de emissão.



Fonte: Próprio Autor.

A Figura 20 mostra o detalhe da amostra, durante as medidas de emissão óptica, sendo que em (a) a amostra está preparada para o início da medida e em (b) o arranjo está em funcionamento, com a amostra emitindo luz verde, sob excitação com laser sintonizado em 355 nm.

Figura 20 – Pastilhas de QDs de ZnO sendo submetidas as medidas de emissão, sendo em (a) antes da medida e (b) durante a medida.



Fonte: Próprio Autor.

4.4.6 Espectroscopia Raman

Esta técnica utiliza uma fonte monocromática de luz, que ao atingir um objeto é espalhada, gerando uma luz de mesma energia com comportamento elástico, ou de energia diferente do feixe incidente, comportamento inelástico. No primeiro caso o espalhamento não é de interesse para a análise, enquanto o comportamento inelástico possibilita a obtenção de informações sobre a composição química do objeto a partir da diferença de energia.

A diferença de energia entre a radiação incidente e a espalhada corresponde à energia com que os átomos presentes na área estudada estão vibrando, o que permite saber como os átomos estão ligados e portanto, é possível obter informações sobre a geometria molecular, as espécies químicas entre outras informações [FARIA, 2011; CANEVAROLO, 2007]. A medida de espectro Raman foi realizada em um microscópio Raman confocal, Alpha 300R, da marca WITEC do Laboratório de Microeletrônica da EPSUP, utilizando como fonte de excitação, um laser CW de 532 nm, conforme ilustrado na Figura 21.

Figura 21 – Microscópio Raman confocal Alpha 300R.



Fonte: [WITEC, 2019].

4.4.7 Difração de Raios X

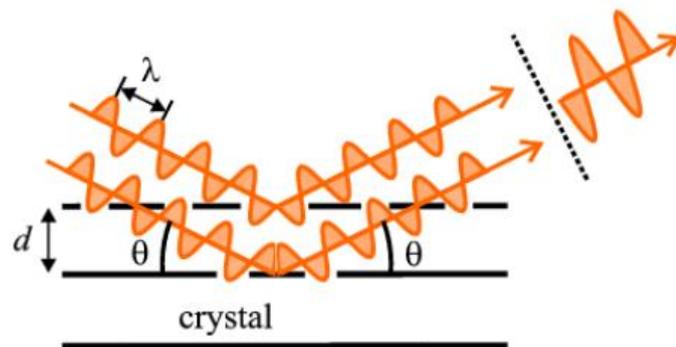
Esta técnica utiliza raios X, que são ondas eletromagnéticas de comprimento de onda de 10^{-10} a 10^{-8} m, para se obter informações sobre os tipos de átomos que constituem o material, geometria cristalina e arranjo atômico.

A difração de raios X pode ser definida como um fenômeno de espalhamento de radiação eletromagnética em um arranjo periódico de centros de espalhamentos, que apresentam um espaçamento de mesma ordem de magnitude do comprimento de onda da radiação incidente [FRANCIO, 1999; CANEVAROLO, 2007].

A análise consiste na interação dos elétrons na amostra, onde as posições atômicas funcionam como centros de dispersão. Os planos cristalográficos são irradiados por um feixe de raios X, que incidem sobre os planos de rede em um ângulo θ . A Figura 22 ilustra a lei de Bragg, onde os planos adjacentes da rede cristalina possuem espaçamento d , e o feixe incidente é refletido com o mesmo ângulo θ . A lei de Bragg, é mostrada na equação 3.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3)$$

Figura 22 – Ilustração da lei de Bragg, planos adjacentes da rede cristalina, e os feixes incidentes e refletidos de ângulo θ .



Fonte: [QUEIROZ, 2019]

Os tubos de raios X do equipamento, utilizam um feixe de alta energia, ~50kV, que são direcionados a um alvo metálico refrigerado. A energia do feixe gerado, em sua maioria, é perdida em colisões que levam os átomos a entrar em movimento e emitir calor e a parcela que interage com o campo elétrico do átomo,

que ao ser desacelerado, reemite como raios X uma radiação policromática denominada “*bremstrahlung*” ou radiação branca, com espectro contínuo. A menor porção dos feixes de elétrons colidem com os elétrons dos átomos do alvo metálico e acaba por remover os elétrons dos orbitais, levando os átomos a um estado excitado, onde a energia armazenada é emitida assim que os elétrons de outros orbitais preenchem o orbital vazio, apresentando comprimentos de ondas específicos, denominada radiação característica. Sendo assim, os raios X que deixam o alvo apresentam comprimentos de ondas específicos sobrepostos a radiação branca [FRANCIO, 1999; CANEVAROLO, 2007].

A Figura 23 é uma imagem do equipamento MiniFlex II da marca Rigaku utilizado no Laboratório de Processamento e Caracterização de Materiais da FATEC-SP para a caracterização das NPs de ZnO. O equipamento opera com radiação característica de Cu-K α ($\lambda \sim 1,54 \text{ \AA}$) com tensão de 30 kV e corrente de 15 mA.

Figura 23 – Equipamento MiniFlex II utilizado para a caracterização das amostras de QDs de ZnO.



Fonte: Próprio Autor.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

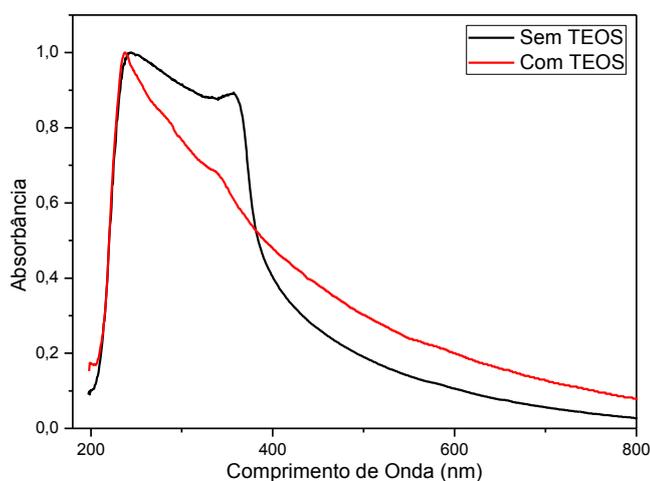
Esta seção apresenta os resultados obtidos após a síntese de NPs de ZnO pela técnica sol-gel. São apresentados resultados relacionados à influência da adição de TEOS nas amostras, a temperatura de coleta das alíquotas e também a concentração do precursor acetato de zinco. Também são mostradas algumas imagens obtidas através da excitação com luz ultravioleta em algumas amostras.

5.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO SEM E COM ENCAPSULAMENTO NA AUSÊNCIA DE CONTROLE DA ATMOSFERA.

5.1.1 Medidas de absorvância óptica

A Figura 24 apresenta duas curvas de absorvância de amostras de QDs de ZnO, sintetizadas com e sem a adição de TEOS. O pico de absorção em ~360 nm é típico da absorção interbandas do ZnO em suas várias formas, como monocristais, agulhas e etc. Já o ombro de absorção no intervalo de ~400 a 800 nm pode ser atribuído à presença de vacâncias de zinco, oxigênio e íons intersticiais [BOSSHARD, 1986; VEMPATI, 2012]. Os gráficos sugerem que as amostras obtidas na presença de TEOS apresentam uma maior concentração de defeitos superficiais.

Figura 24 – Gráfico comparativo das absorbâncias características obtidas com e sem TEOS.

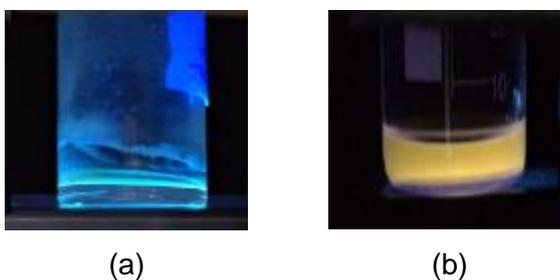


Fonte: Próprio Autor.

5.1.2 Resultados de emissão fluorescente

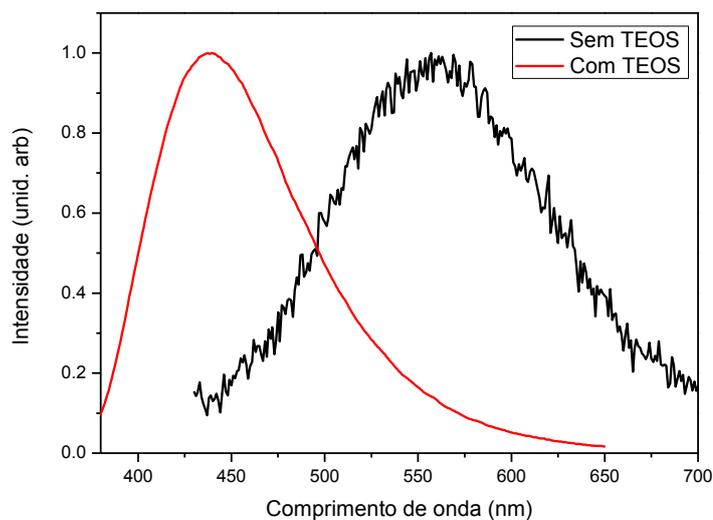
A Figura 25 apresenta duas amostras de suspensões coloidais, sob iluminação com lâmpada UV (~ 365 nm) contendo QDs de ZnO, obtidas sob diferentes condições de síntese. A amostra com coloração azulada foi obtida na presença de TEOS, em 40 °C. Já amostra com coloração amarela foi obtida sem TEOS também a 40 °C.

Figura 25 – Amostras em coloides apresentando diferentes cores, sob excitação com lâmpada UV, em ~ 365 nm. (a) Amostra sintetizada na presença de TEOS, em 40 °C; (b) Amostra sintetizada sem TEOS, em 40 °C.



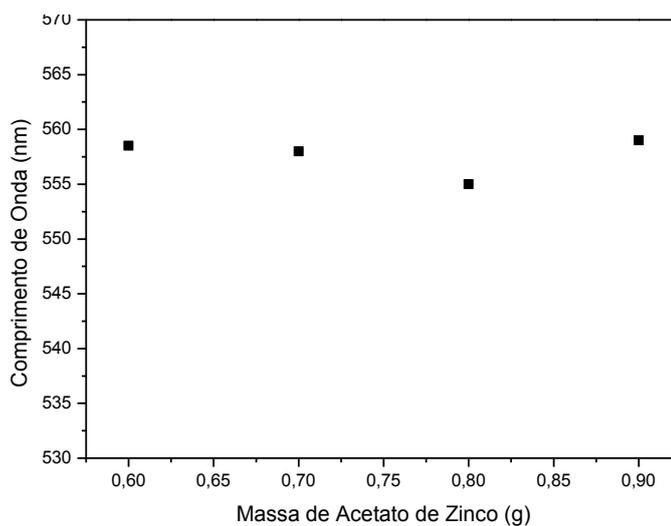
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 26 mostra os espectros de emissão das amostras apresentadas na Figura 25. Nota-se claramente como as condições de síntese modificam as características luminescentes dos QDs obtidos.

Figura 26 – Gráfico de espectros de emissão de amostras com e sem TEOS.

Fonte: Próprio Autor.

Desta forma, para verificar com mais clareza as condições de síntese, foram produzidas amostras sob diferentes concentrações do precursor acetato de zinco. O gráfico mostrado na Figura 27 mostra como o comprimento de onda central de emissão varia com a mudança na concentração do precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, durante a síntese.

Figura 27 – Gráfico comparativo entre as concentrações de acetato de zinco.

Fonte: Próprio Autor.

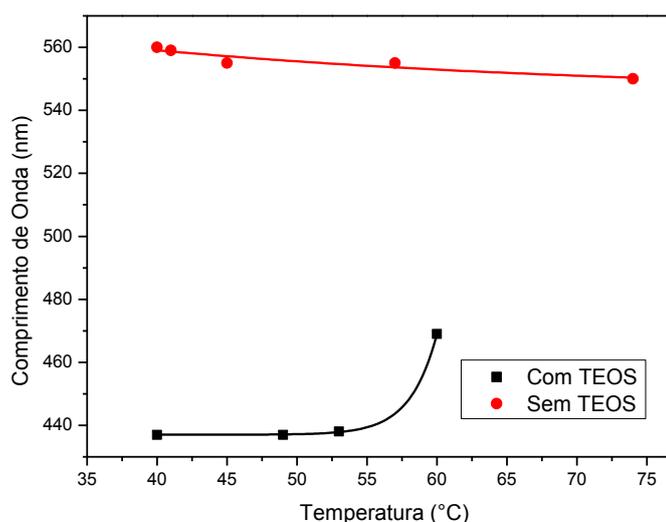
Verificou-se que a modificação da quantidade do precursor $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ não apresentou grande influência nos comprimentos de onda obtidos, que ficaram

em média, centrados em torno de 557 nm.

5.1.3 Influência da temperatura e da adição de TEOS nos espectros de emissão luminescentes dos QDs

A Figura 28 apresenta o gráfico no qual se é ilustrado a influência da temperatura nas alíquotas com e sem a presença do TEOS. Verificou-se que as amostras sintetizadas na presença de TEOS apresentaram menores comprimentos de onda centrais de emissão. Ainda, a medida que a temperatura na qual a alíquota foi retirada aumentou observou-se aumento no comprimento de onda central de emissão para as amostras sintetizadas com TEOS. Por outro lado, as amostras obtidas sem TEOS apresentaram um leve decréscimo no seu comprimento de onda central de emissão.

Figura 28 – Gráfico comparativo entre a relação de TEOS e a temperatura.

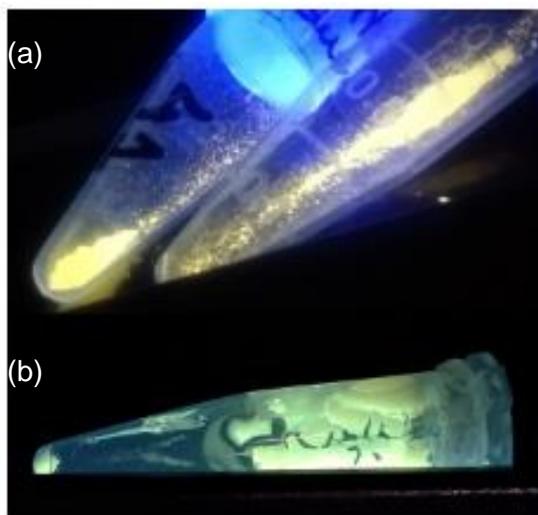


Fonte: Próprio Autor.

Estas análises sugerem que através do controle das condições de síntese e da presença de TEOS é possível obter uma maior variação de comprimentos de onda de emissão e portanto, maior gama de colorações das amostras.

A Figura 29 mostra duas amostras na forma de pó encapsuladas com TEOS sob excitação da lâmpada UV, apresentando coloração amarela e verde. Salienta-se que as amostras sem encapsulamento não apresentaram luminescência na forma de pó.

Figura 29 – Amostras luminescentes em pó. (a) Amostra sintetizada na presença de TEOS a 49 °C; (b) Amostra sintetizada na presença de TEOS em temperatura ambiente.



Fonte: Próprio Autor.

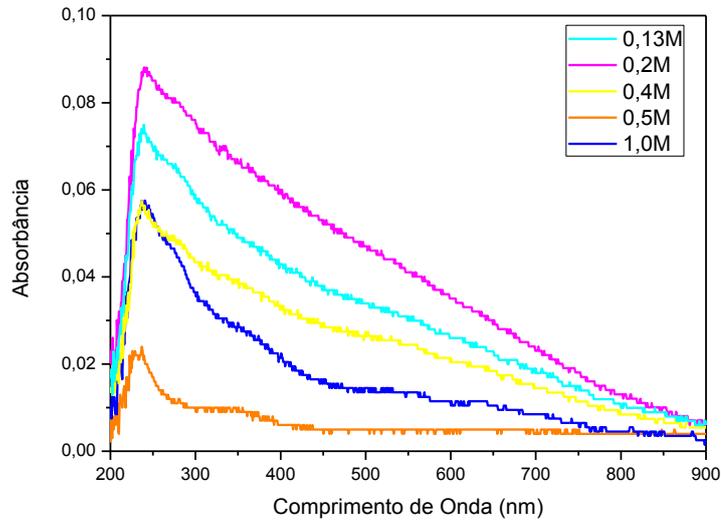
5.2 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ZINCO COM ENCAPSULAMENTO SOB ATMOSFERA DE NITROGÊNIO

5.2.1 Medidas de absorbância óptica

A Figura 30 retrata os espectros de absorção obtidos nas amostras de diferentes concentrações do precursor NaOH. Nota-se que as bandas de absorção correspondentes a presença de vacâncias de oxigênio, entre outros defeitos (~400 a 800 nm), são mais intensas nas amostras sintetizadas com menor concentração de NaOH.

Através deste gráfico é perceptível que os picos de absorbância não apresentam grande definição quanto os obtidos na etapa da síntese de NPs com encapsulamento sem atmosfera de nitrogênio, fato este que pode ser explicado pela inserção de defeitos na rede, as vacâncias de oxigênio, através da rota de síntese adotada [VEMPATI, 2012].

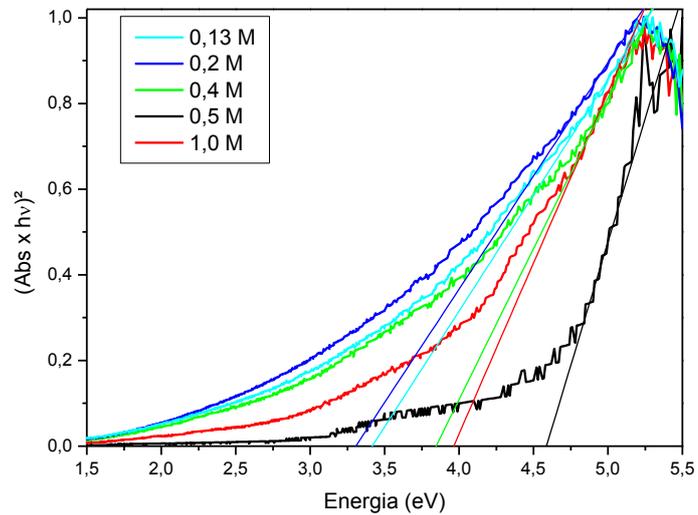
Figura 30 – Gráfico absorbâncias amostras com diferentes concentrações de NaOH.



Fonte: Próprio Autor.

Por meio dos dados obtidos nas medidas de absorbância, foi possível a construção dos gráficos de Tauc mostrados na Figura 31, conforme detalhado na seção 4.4.2.

Figura 31 – Gráfico de Tauc obtido para as amostras de diferentes concentrações de NaOH.

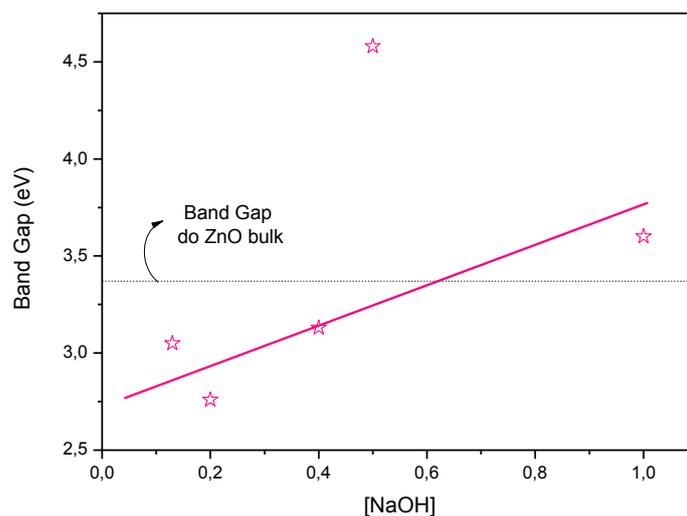


Fonte: Próprio Autor.

A partir dos gráficos de Tauc foi possível a obtenção dos band gaps das amostras sintetizadas a diferentes concentrações de NaOH. A Figura 32 representa o gráfico obtido através dos dados da Figura 31, exemplificando de maneira mais

clara a relação entre a concentração de NaOH e os valores de band gap das amostras. O gráfico presente na Figura 32, mostra que o band gap cresce conforme a concentração de NaOH aumenta.

Figura 32 – Relação entre *band gap* e concentração molar de NaOH.



Fonte: Próprio Autor.

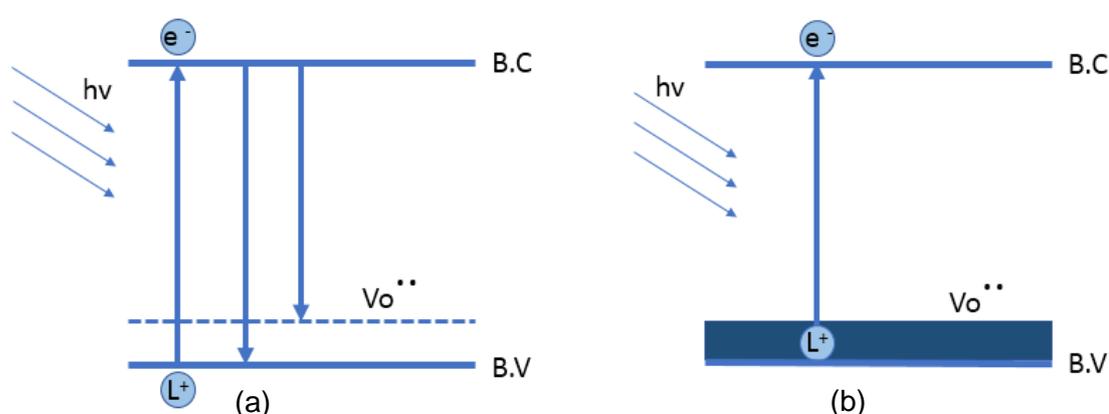
A partir dos valores de *band gap* foi possível estipular o tamanho das NPs. Para excluirmos a contribuição dos defeitos no *band gap* do ZnO foi utilizado o valor de ~5,2 eV, que corresponde ao pico de absorção. Este valor indica que o tamanho das NPs é de aproximadamente 2 nm, para todas as amostras, com exceção da amostra sintetizada com 0,5 M de NaOH, cujo valor utilizado para o band gap foi de 5,37 eV, correspondente a NPs de 1,90 nm.

A Figura 33 ilustra as bandas de energia do material ZnO na presença das vacâncias de oxigênio, sendo em (a) representado as transições diretas entre a B.V e B.C nas duas primeiras setas e na terceira, a transição que passa a ocorrer a partir do subnível energético criado pela presença dos defeitos, representado pela linha tracejada. Na figura (b), tem-se a representação da estrutura de bandas do ZnO quando a concentração de vacâncias de oxigênio é maior. Neste caso, os estados de energia relacionados as impurezas, se tornam mais delocalizados e se sobrepõem a borda superior da B.V fazendo com que o *band gap* do material resultante diminua [WANG, 2012].

A Figura 33 retrata ainda, a diferença do band gap do material com vacâncias de oxigênio e sem a promoção destes defeitos, sendo que no primeiro

caso o valor de entre as bandas de valência e condução, é menor quando comparado ao valor do material massivo, *bulk*, de 3,37 eV. Ressalta-se que o valor do *gap* de energia do material deve ser maior do que o de ZnO massivo, sendo inversamente proporcional ao tamanho das NPs. Contudo, os valores obtidos através dos dados de absorvância, mostram que a quantidade de defeitos estruturais promovidos na síntese fez com que estes valores fossem menores que o do *bulk* [PATRA, 2008].

Figura 33 – Ilustração das bandas de energia do ZnO na presença de vacâncias de oxigênio.



Fonte: Próprio Autor.

Nota-se que a amostra com 0,5 M de NaOH apresentou o maior valor de *band gap*, que pode ser explicado por uma quantidade menor de defeitos estruturais obtidos no material. Isto pode ter ocorrido por uma má vedação na vidraria, fazendo com que ocorresse a entrada de ar.

As amostras com 0,13 M e 0,2 M sofreram uma etapa extra antes do processo de síntese, o processo de desgaseificação na ultrassônica por um período de 7 minutos. Este passo fez com que o oxigênio presente nas soluções preparadas pudesse ser “expulsado” antes do início da síntese sob as condições de atmosfera de nitrogênio, fazendo com que possivelmente estas amostras apresentassem maior quantidade de vacâncias de oxigênio em relação as obtidas sem a etapa de desgaseificação.

Sendo assim, o *band gap* do ZnO é influenciado por dois fenômenos concorrentes: no primeiro, o aumento nos valores de *gap* energético ocorre quanto menor for o tamanho das NPs; entretanto, com a adição das vacâncias de oxigênio,

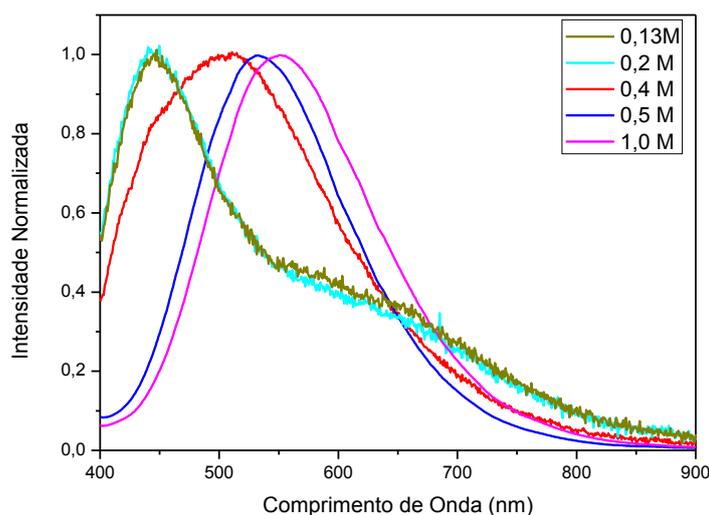
menor será o *gap*. Desta forma, o *band gap* medido neste trabalho é uma resultante entre estes dois valores.

5.2.2 Resultados de emissão fluorescente

A Figura 34 mostra os espectros de emissão normalizados das amostras sintetizadas sob diferentes concentrações de NaOH. Analisando os dados obtidos, percebe-se que os comprimentos de onda de emissão sofreram um deslocamento conforme a concentração de NaOH foi aumentada, fato já observado nas amostras após o momento de síntese quando excitadas com uma lâmpada ultravioleta, como será mostrado ainda nesta seção.

As amostras de 0,13 M e 0,2 M apresentam comprimento de onda médio de emissão em ~444 nm, que indica coloração azul. A amostra de 0,4 M ficou na região correspondente a coloração verde, entre ~500 nm e 580 nm, sendo este o pico de maior largura obtido no espectro de emissão. As amostras de 0,5 M e 1,0 M apresentam uma diferença de 30 nm entre os valores dos comprimentos de onda, ficando ambas as amostras, na região do amarelo.

Figura 34 – Gráfico emissão luminescente das amostras das seguintes concentrações: 0,13 M; 0,2 M; 0,4 M; 0,5 M; 1 M, sob excitação em 355 nm.



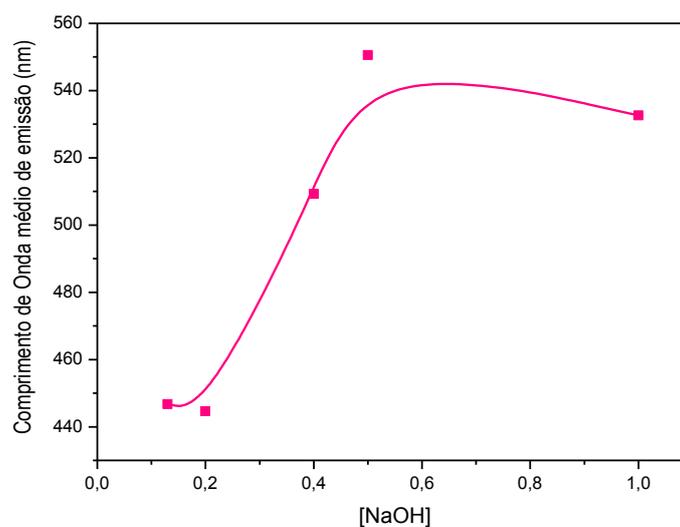
Fonte: Próprio Autor.

A Figura 35 retrata a relação diretamente proporcional entre o comprimento de onda central e a concentração molar de NaOH, havendo um aumento no

crescimento de λ conforme maior a concentração utilizada na síntese sob atmosfera de nitrogênio.

As amostras de menor concentração de NaOH, apresentaram os menores valores de comprimento de onda médio de emissão, em oposição ao encontrado nas amostras de maior concentração, o que indica que as NPs obtidas no primeiro caso apresentam menor tamanho, sendo estas as que apresentam coloração azul.

Figura 35 – Relação comprimento de onda central e concentração molar.

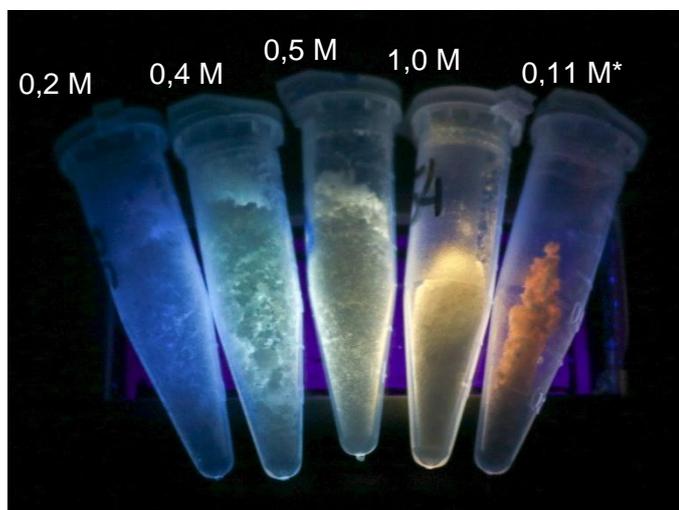


Fonte: Próprio Autor.

Desta maneira, as bandas de emissão próximas aos comprimentos de onda do ultravioleta estão relacionadas aos defeitos intersticiais de zinco na rede, e os comprimentos de emissão maiores que ~ 520 nm referem-se as vacâncias de oxigênio no material [VEMPATI, 2012].

A Figura 36 é uma imagem obtida dos QDs de ZnO obtidas neste trabalho, sob excitação de uma lâmpada UV. Observa-se da esquerda para direita, as amostras obtidas com as seguintes concentrações de NaOH 0,2 M; 0,4 M; 0,5 M; 1 M, sendo a última amostra obtida sem o encapsulamento com TEOS com concentração de 0,11 M de $Z_nC_4H_6O_4$.

Figura 36 – Amostras luminescentes de diferentes concentrações de NaOH, sob excitação de 365 nm. Todas as amostras apresentadas, foram sintetizadas sob atmosfera controlada, com exceção da amostra de 0,11 M de $Z_nC_4H_6O_4$.

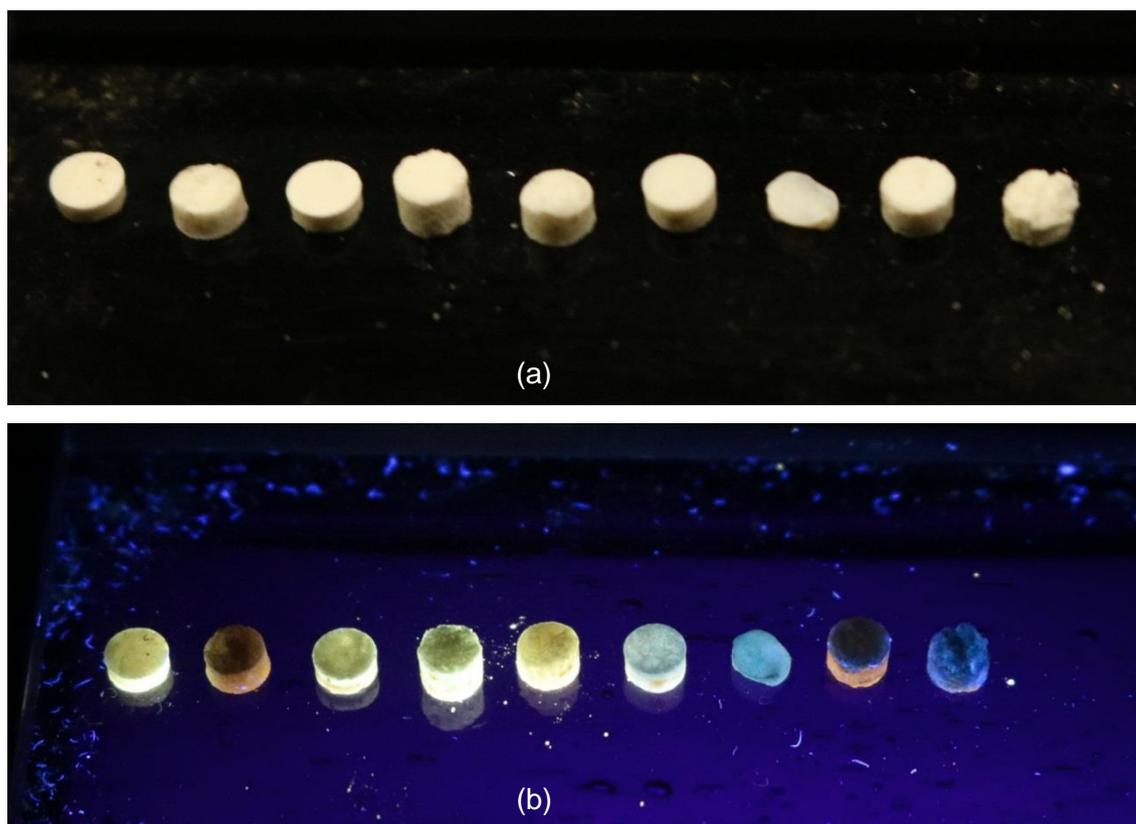


Fonte: Próprio Autor.

Embora espectros de emissão relacionados ao envelhecimento das amostras não tenham sido apresentados neste trabalho, foi possível através de observações visuais com o passar do tempo, verificar que as amostras com encapsulamento mantiveram sua coloração, quando excitada com a lâmpada UV, enquanto as amostras sem encapsulamento com TEOS apresentaram mudanças de cor tendendo ao vermelho, diminuindo sua intensidade de luminescência e resultando após um determinado período, ausência de emissão luminescente. Para trabalhos futuros, salienta-se o interesse neste estudo.

Na Figura 37, em (a) as pastilhas estão sob excitação de luz visível, não apresentando luminescência, e em (b) as pastilhas estão posicionadas sob a lâmpada UV, sofrendo excitação com um comprimento de onda em torno de ~ 365 nm, apresentando luminescência em diferentes comprimentos de onda.

Figura 37 – Pastilhas sob excitação de luz UV.



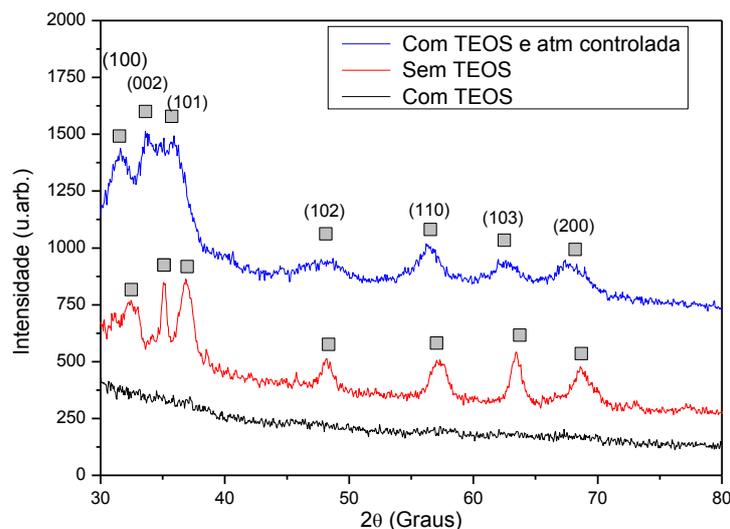
Fonte: Próprio Autor.

5.3 DIFRAÇÕES DE RAIOS-X E ESPECTROSCOPIA RAMAN

Nesta seção será tratado os resultados estruturais obtidos no DRX e espectroscopia Raman.

A Figura 38 apresenta os difratogramas obtidos a partir das análises de três amostras de QDs de ZnO, sem encapsulamento, com encapsulamento e com encapsulamento sob atmosfera de nitrogênio.

Figura 38 – Difratograma comparativo de três amostras: encapsulada, não encapsulada e sob atmosfera controlada.

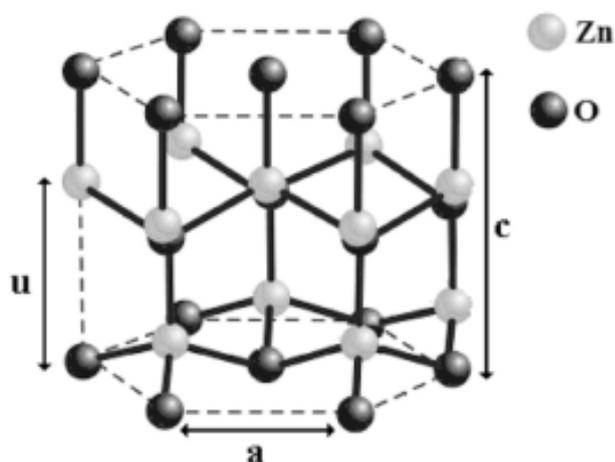


Fonte: Próprio Autor.

É possível constatar que a amostra sem encapsulamento e com encapsulamento sob atmosfera de nitrogênio apresentam todos os picos esperados para o material, sendo estes picos observados correspondentes a estrutura da Wurtzita hexagonal de ZnO (JCPDS No. 36-1451) [WANG, 2012].

O material ZnO na fase wurtzita, exemplificado na Figura 39, consiste em uma estrutura hexagonal na qual, na célula unitária, cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado a quatro átomos de oxigênio. Esta célula unitária possui dois parâmetros de rede externos: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z [MANARA, 2010].

Figura 39 – Célula unitária de ZnO na fase Wurtzita.



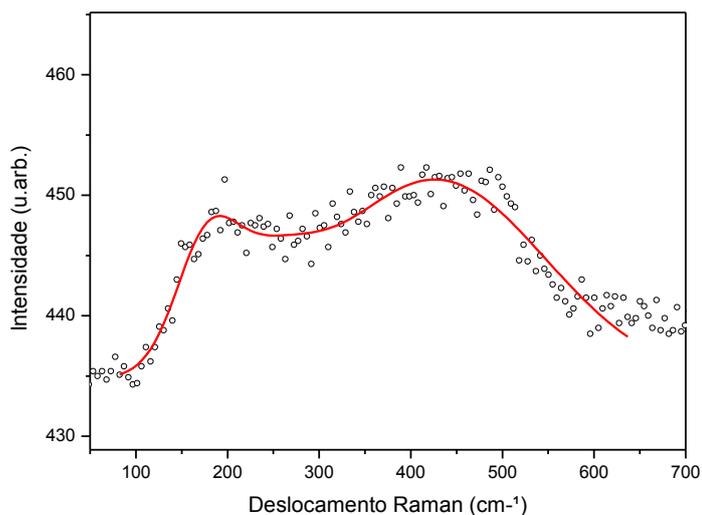
Fonte: [MANARA, 2010].

Os picos presentes neste difratograma, Figura 38, correspondem aos planos (100), (002), (101), (102), (110), (103) e (200), indicando a estrutura hexagonal do ZnO [Patra, 2008]. Além disto, a largura dos picos no DRX sugere a formação de partículas nanométricas em todas as amostras.

Embora a terceira amostra tenha sofrido encapsulamento com TEOS, o difratograma indica que não há a formação de nenhum pico correspondente ao ZnO, o que pode ser explicado pelo halo amorfo da SiO_2 , apontando que o encapsulamento nas NPs foi bastante eficiente, não havendo NPs sem a estrutura núcleo-casca.

A Figura 40 mostra o resultado da análise Raman obtido para a amostra encapsulada com TEOS e concentração de 0,1 M de acetato de zinco. O espectro apresenta um pico em torno de $\sim 437 \text{ cm}^{-1}$ corresponde aos modos típicos de vibração do ZnO na estrutura wurtzita [WANG, 2012]. Além disso, os múltiplos picos entre 470 e 600 cm^{-1} podem ser atribuídos a defeitos como vacâncias de oxigênio e átomos de zinco intersticiais [VEMPATI, 2012].

Figura 40 – Espectro Raman amostra sem encapsulamento com TEOS.



Fonte: Próprio Autor.

Em consequência de alguns problemas como tempo para conclusão do trabalho, necessidade de agendamento prévio para a análise de Raman na USP, mau funcionamento do DRX, não foi possível a realização de análises de todas as amostras no período de elaboração desta monografia, sendo possível apresentar apenas a análise de algumas amostras.

Desta forma, foi mostrada através do trabalho a viabilidade de obtenção de QDs de ZnO a partir do método sol-gel. Ressalta-se que foi a primeira vez em que NPs luminescentes de todas as colorações de ZnO foram sintetizadas na FATEC-SP, e desta maneira, este trabalho servirá de referência para a continuidade do projeto.

6 CONCLUSÕES

O trabalho mostrou com sucesso, a possibilidade de síntese e obtenção de QDs luminescentes de ZnO de diversas colorações na região do visível. Por meio do método sol-gel, dos precursores acetato de zinco dihidratado e hidróxido de sódio, e da promoção de defeitos induzidos em um ambiente deficiente de oxigênio, foi possível por meio das medidas de absorvância obtidas no trabalho, a percepção de que o agente encapsulador TEOS é o responsável pela estabilidade da fluorescência das amostras durante o processo de envelhecimento, e também pela quantidade de defeitos estruturais de vacâncias de oxigênio e zinco intersticial, que se estendem para todo o espectro visível.

Os valores de *band gap*, apresentaram-se menores comparados ao valor do *bulk*, quando em grandes quantidades de defeitos, sendo este uma resultante entre o *band gap* relacionado ao tamanho das partículas e o dos defeitos estruturais. O cálculo do tamanho das NPs ficou em torno de 2 nm para todas as amostras sintetizadas.

A variação do precursor acetato de zinco não apresentou mudanças significativas nos comprimentos de emissão fluorescente, diferentemente do hidróxido de sódio, que ao apresentar maiores valores de concentração, promoveu deslocamento nos picos de emissão, estando relacionado aos defeitos estruturais promovidos.

As análises de DRX revelaram o efeito da estrutura núcleo-casca de SiO₂ na amostra com TEOS, com um halo amorfo sendo formado, diferentemente das amostras sintetizadas sem o agente encapsulador e com TEOS sob atmosfera de nitrogênio, que apresentaram a formação da fase cristalina hexagonal pura do ZnO. O espectro Raman obtido, indicou picos entre 470 e 600 cm⁻¹ relacionados aos defeitos estruturais gerados, e também o tipo de vibração característico da Wurtzita, em 437 cm⁻¹.

Desta forma, este trabalho mostrou que é possível obter *quantum dots* de ZnO através do ajuste da sintonia de emissão luminescente das NPs de ZnO por meio da mudança dos parâmetros de síntese, como temperatura, atmosfera deficiente de oxigênio, estrutura núcleo-casca e concentração do precursor. Os resultados deste trabalho sugerem possibilidades de engenharia de *band gap*, efeito quântico relacionado ao tamanho da nanopartícula, e engenharia de defeitos

estruturais de nanoescala.

Este procedimento de síntese pode ser adotado também, para a futura tecnologia verde, por utilizar o ZnO material com características de biocompatibilidade e baixa toxicidade, ampliando a gama de aplicações em que as NPs de ZnO podem ser usadas, como na área biomédica, eletrônica e optoeletrônica.

7 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros propõem-se:

- Realizar todas as medições de Raman e DRX das amostras que faltam;
- Realizar as medidas de MET, para melhor estudo sobre a estrutura do material, e espectroscopia de infravermelho para a identificação da composição das amostras;
- Estudar a eficiência quântica das amostras;
- Analisar as amostras em diferentes intervalos de tempo, para observar possíveis alterações;
- Sintetizar QDs de ZnO com modificações de pH;
- Realizar outros métodos de síntese;

8 DIVULGAÇÃO DE RESULTADOS

Os resultados deste trabalho foram expostos no 20º Congresso de Tecnologia, que ocorreu na FATEC-SP em São Paulo, nos dias 17 e 18 de outubro de 2018.

O trabalho foi aceito para participação no XVIII Encontro da SBPMat/B-MRS Meeting, que irá ocorrer em Balneário Camboriú (SC), nos dias 22 a 26 de setembro de 2019.

9 REFERÊNCIAS

ASOK, A., GANDHI, M. N., KULKARNI, A. R., ***Enhanced visible photoluminescence in ZnO quantum dots by promotion of oxygen vacancy***, *Nanoscale*, v. 4, p. 4943 – 4943, 2012.

BOSSHARD, G. Z., ***Propriedades ópticas e estruturais de óxido de zinco contendo enxofre***, Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, São Paulo, 1986.

CARDOSO, L. H. G., ***Nanopartículas magnéticas de ferritas mistas de cobalto e zinco***, Tese de doutorado, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

CANEVAROLO, Sebastião. ***Técnicas de caracterização de polímeros***. São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2007.

DIAS, J. H. ***Síntese e caracterização de nanopartículas de carbono***, Trabalho de conclusão de curso, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2015.

Difração de Raios X. Disponível em:<
http://www.ifsc.usp.br/~lavfis/images/BDApastilas/ArRaios-X/Manual_RX_v2.pdf>.
Acesso em: 22 de Maio de 2019.

Entenda o que é espectroscopia Raman. Disponível em:<
https://www.crq4.org.br/sms/files/file/Espectroscopia_Raman_4.pdf>. Acesso em:
05 de Maio de 2019.

FRANCIO, E. ***Aplicação do método de Rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de Raios-X***, Dissertação de Mestrado, Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, São Paulo, 1999.

FILARDI, V. L. ***Espectrotopógrafo de fluorescência UV-VIS para caracterização de substâncias e meios fluorescentes homogêneos ou não – Spectratomus-UVIS***, Tese de doutorado em mecânica, Universidade Federal da Bahia, Salvador, Bahia, 2016.

JUNIOR, M. L. L. ***Produção e caracterização de pontos quânticos de CdS em meio aquoso***, Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, Minas Gerais, 2015.

KARAKOTI, A. S., SHUKLA, R., SHANKER, R., SIGHT, S. ***Surface functionalization of quantum dots for biological applications***, Advances in Colloid and Interface Science, v. 215, p. 28, 2015.

MANARA, N. L., SAMBRANO, J. R., ***Propriedades eletrônicas, estruturas e constantes elásticas do ZnO***, Química Nova, v. 33, p.811, 2010.

Measurement of optical band gap of semiconductor materials. Disponível em:<

https://www.researchgate.net/profile/Sajjad_Ullah2/post/How_can_I_measure_the_band_gap_of_bismuth_telluride/attachment/59d61de579197b807797c041/AS%3A273832475070476%401442298157555/download/Aula-1.pdf >. Acesso em: 18 de Novembro de 2018.

MORAIS, E. A., ***Incorporação de Er em SnO2 obtido via sol-gel: uma análise de xerogéis e filmes finos***, Dissertação de mestrado. Universidade de São Paulo, São Carlos, 2002.

OCEAN OPTICS. Disponível em:< <https://oceanoptics.com/product/gepro-bundle-abs/>>. Acesso em: 10 de Março de 2019.

PATRA, M. K., MANOTH, M., SINGH, V. K., GOWD, G. S., CHOUDHRY, V. S., VANERA, S. R., KUMAR, N. ***Synthesis of stable dispersion of ZnO quantum dots in aqueous medium showing visible emission from bluish green to yellow***, Journal of Luminescence, v.1229, p. 320, 2008.

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**, Química nova, v. 40, p. 1215, 2017.

SCHEJN, A., FRÉGNAUX, M., COMMENGE, J., BALAN, L., FLAK,L., SCHNEIDER. **Size-controlled synthesis of ZnO quantum dots in microreactors**, IOPScience, v. 25, 145606, 2014.

TECHTUDO, 2015.Disponível em:< <https://www.techtudo.com.br/noticias/noticia/2015/11/pontos-quanticos-conheca-tecnologia-das-telas-das-tvs-top.html>>. Acesso em: 03 de Fevereiro de 2019.

UTFPR. Disponível em:< <http://www.utfpr.edu.br/curitiba/estrutura-universitaria/diretorias/dirppg/laboratorios-multiusuario/lamaq/equipamentos-multiusuario>>. Acesso em: 01 de Março de 2019.

VASUDEVAN, D., GADDAN, R.R., TRINCHI, A., COLE, I. **Core-Shell quantum dots: Properties and applications**, Journal of Alloys and Compounds, v. 636, p. 395, 2015.

VEMPATI, S., MITRA, J., DAWSON, P. **One-step synthesis of ZnO nanosheets: a blue-white fluorophore**, Nanoscale Research Letters, v.7, p. 470, 2012.

VITORETI, A. B. F. et. al. Células solares sensibilizadas por pontos quânticos. Brasil: Química Nova, 40:4. p.436-446, 2017.

ZHOU, W., COLEMAN, J. J. **Semiconductor quantum dots**, Current Opinion in Solid State and Materials Science, v. 20, p. 352, 2016.

WANG, J., Wang, Z., HUANG, B., MA, Y., LIU, Y., QIN, X., ZHANG, X., DAI, Y., **Oxygen vacancy induced band-gap narrowing and enhanced visible light**

photocatalytic activity of ZnO, Applied materials & interfaces, p. 4024-4030, 2012.

YANG, W., ZHANG, H., DING, W., ZHANG, B., WANG, L., ***Fast synthesize ZnO quantum dots via ultrasonic method***, Ultrasonics Sonochemistry, v. 30, p. 103, 2016.