

ADRIANA SATIE UEDA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO SEMICONDUTORES

São Paulo

2010

ADRIANA SATIE UEDA

SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS DE ZnO SEMICONDUTORES

Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.

Departamento de Engenharia Metalúrgica e
de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Walker Soares Drumond.

São Paulo

2010

DEDALUS - Acervo - EPMT



31800007525

TF- 2010

Ueda

FICHA CATALOGRÁFICA

Ueda, Adriana Satie

Síntese de Nanopartículas de ZnO Semicondutores/
Adriana Satie Ueda. São Paulo, 2010. Número de
páginas 37.

Trabalho de formatura – Escola Politécnica da USP –
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais.

1. ZnO 2. Semicondutores 3. Quantum dots 4.
Processo Sol-Gel

I. Universidade de São Paulo. Escola Politécnica.
Departamento de Engenharia Metalúrgica de
Materiais.

2156285 M 2010 E

— “Comece fazendo o que é necessário, depois o que é possível, e de repente você estará fazendo o impossível.”

(São Francisco de Assis)

Agradecimentos

Agradeço à minha família, que sempre me apoiou.

Às minhas amigas Jing e Sandra, que estão sempre me apoiando.

À professora Drª Wang Shu Hui, pela oportunidade deste trabalho.

Ao professor Dr. Walker Soares Drumond, pela orientação e dedicação durante a execução deste trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Engenharia de Macromoléculas (LEM) do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, que colaboraram direta ou indiretamente.

Aos colegas do Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo, que me auxiliaram com algumas análises.

Resumo

O desenvolvimento de nanoestruturas e suas aplicações compõem uma das áreas científicas que estão se desenvolvendo mais rapidamente. Entre os materiais empregados nesta nova área de pesquisa está o óxido de zinco. Ao modificar alguns parâmetros de síntese, é possível obter óxido de zinco com propriedades ópticas e eletrônicas desejadas. Neste trabalho, foram sintetizadas diversas dispersões coloidais de ZnO pelo processo sol-gel com alterações de parâmetros de síntese. Algumas dispersões coloidais mostraram uma vasta banda de emissão na região do visível (450 a 700 nm), enquanto outras mostraram uma emissão estreita próxima à região do UV, sendo estes materiais candidatos promissores para dispositivos optoeletrônicos. Estes comportamentos diversificados foram atribuídos aos defeitos de superfície, resultantes das modificações dos parâmetros de síntese. As análises de difração de raio-x demonstraram que foram obtidos nanocristais de ZnO com estrutura hexagonal.

Abstract

The development of nanostructures and their application constitute a scientific area that is developing quickly. The zinc oxide is among the materials used in this novel area of research. When some of its synthesis parameters are modified, it is possible to obtain ZnO with determined optical and electronic properties. In this work, colloidal ZnO was synthesized by the sol-gel technique, and modifications of the synthesis parameters were studied. Some colloidal solution showed a wide visible emission band (450 to 700 nm), while others showed a sharp emission in UV band-edge region, which indicates their application in optoelectronic devices. These different behaviors were related to the surface defects from the modifications of synthesis parameters. The x-ray analysis showed that ZnO nanocrystals with hexagonal structure were obtained.

Lista de Figuras

Figura 1: evolução dos estados eletrônicos de átomos a cristais semicondutores.....	5
Figura 2: Redução da dimensão do cristal semicondutor e efeitos qualitativos sobre sua estrutura de bandas.	5
Figura 3: Condutividade em $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ de vários materiais à temperatura ambiente.	6
Figura 4: Diagrama esquemático dos níveis eletrônicos de ZnO. As setas cheias representam as transições não radiativas; as setas tracejadas representam as emissões possíveis; e a seta tracejada e cheia representa a emissão verde.....	8
Figura 5: Lei de Bragg e difração de raios X.....	14
Figura 6: Exemplo de espectro de difração de raio-x de cristais de NaCl.....	14
Figura 7: Sistema de refluxo usado nas sínteses C.....	17
Figura 8: Fluxograma da síntese 1.	17
Figura 9: Espectro de excitação dos colóides de ZnO da síntese 1.	21
Figura 10: Espectros de fotoluminescência dos nano colóides de ZnO da síntese 1B, 1A e 1C excitados em 318 nm.....	21
Figura 11: Curvas de DRX de pós de ZnO: síntese 1A; ZnO bulk e síntese 1C.....	23
Figura 12: Curva de DRX, pó de ZnO da síntese 1A, antes da lavagem.....	24
Figura 13: Espectros de excitação UV-Vis e de fotoluminescência, excitado em 318nm, do nano colóide de ZnO da síntese 2A.....	24
Figura 14: Espectros de excitação UV-Vis e de fotoluminescência da síntese 2C ..	26
Figura 15: <i>Pre-scan</i> e espectros de PL da síntese 3A.....	27
Figura 16: Espectro de excitação da síntese 3B.....	27
Figura 17: Espectros de PL do ZnO da síntese 3B.....	28
Figura 18: Espectros de PL e excitação do ZnO da síntese 3C.....	29
Figura 19: Espectro de excitação UV-Vis do ZnO da síntese 4A.....	29
Figura 20: Espectros PL do ZnO da síntese 4A.....	30
Figura 21: Espectros PL do ZnO da síntese 4B.....	31
Figura 22: Espectros de PL, com excitação em 265, 275 e 282 nm, e de excitação do ZnO da síntese 4C (monitorando emissão em 305 nm).	32
Figura 23: Espectros de <i>pre-scan</i> e PL, com excitação em 294 nm, do ZnO da síntese 5.	33

Lista de Tabelas

Tabela 1: Componentes das sínteses.....	15
---	----

Lista de Abreviações

ZnO-QDs	Quantum dots de óxido de zinco
QD(s)	Quantum dot(s)
CdSe	Seleneto de cádmio
ZnS	Sulfeto de zinco
CdTe	Telureto de cádmio
PbSe	Seleneto de chumbo
CdS	Sulfeto de cádmio
TiO ₂	Dióxido de titânio
SiO ₂	Dióxido de silício
ZnO	Óxido de zinco
UV	Ultravioleta
V _O *	Vacância de oxigênio monopositiva
V _O **	Vacância de oxigênio dipositiva
O _{Zn}	Oxigênio em sítio catiônico
V _{Zn}	Vacância de zinco
Zn _i	Zinco intersticial
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Acetato de zinco dihidratado
NaOH	Hidróxido de sódio
NaCH ₃ COO	Acetato de sódio
UV-Vis	Ultravioleta-visível
PL	Fotoluminescência
DRX	Difração de raio-x

Sumário

1	INTRODUÇÃO	3
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
2.1	QUANTUM DOTS.....	4
2.1.1	O QUE SÃO QUANTUM DOTS	4
2.1.2	SEMICONDUTORES.....	6
2.1.3	QUANTUM DOTS MAIS USADOS COMO SEMICONDUTORES	7
2.1.4	QUANTUM DOTS DE ZNO	7
2.2	TÉCNICAS DE SÍNTESE DE QUANTUM DOTS DE ZNO SEMICONDUTORES	9
2.2.1	PROCESSO SOL-GEL.....	10
2.3	CARACTERIZAÇÕES.....	12
2.3.1	ESPECTROFOTOMETRIA.....	12
2.3.2	DIFRAÇÃO DE RAIO-X (DRX)	13
3	OBJETIVO.....	15
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	15
4.1	SÍNTESE 1.....	16
4.1.1	MATERIAIS.....	16
4.1.2	METODOLOGIA.....	16
4.2	SÍNTESE 2.....	18
4.2.1	MATERIAIS.....	18
4.2.1	METODOLOGIA.....	18
4.3	SÍNTESE 3.....	18
4.3.1	MATERIAIS.....	18
4.3.2	METODOLOGIA.....	19
4.4	SÍNTESE 4.....	19

4.4.1 MATERIAIS.....	19
4.4.2 PROCEDIMENTO	20
4.5 SÍNTESE 5.....	20
4.5.1 MATERIAIS.....	20
4.5.2 PROCEDIMENTO	20
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	20
5.1 SÍNTESE 1	20
5.2 SÍNTESE 2.....	24
5.3 SÍNTESE 3.....	26
5.4 SÍNTESE 4.....	29
5.5 SÍNTESE 5.....	32
6 CONCLUSÃO.....	34
7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA.....	35

1 Introdução

Os materiais semicondutores são muito importantes na eletrônica moderna, sendo empregados como dispositivos eletrônicos, células fotovoltaicas, diodos, entre outros. Recentemente, ocorre um grande investimento em pesquisas voltadas aos materiais com escalas nanométricas, pois suas propriedades ópticas são freqüentemente superiores aos dos materiais convencionais. Um dos materiais inorgânicos mais pesquisado para aplicação em semicondutores e células fotovoltaicas são os *quantum dots* de óxido de zinco (ZnO-QDs), devido a suas propriedades impares.

Este trabalho teve como foco principal a síntese de óxido de zinco em escala nanométrica (*quantum dots, wires, wells*), utilizando-se de procedimento simples que possa ser reproduzido até mesmo em escala industrial.

2 Revisão Bibliográfica

2.1 Quantum dots

2.1.1 O que são quantum dots

Quantum dots (QDs), ou pontos quânticos, são materiais semicondutores cujos éxcitons, par elétron-buraco, estão confinados nas três dimensões espaciais (confinamento quântico). Como resultado deste confinamento, apresentam dimensões e propriedades intermediárias entre a molécula e o material na forma maciça (*bulk*). Esses materiais têm dimensão na ordem de nanômetros, por isso podem ser denominados de nanopartículas ou nanocrystalos [1,2].

O éxciton (combinação par elétron/buraco) é restrinido nas três direções espaciais, geralmente ocorrendo na região de superfície do nano material, enquanto no material *bulk* a combinação se encontra na rede cristalina e pode se deslocar em qualquer direção.

Quando se confina um elétron em um pequeno volume de espaço, ele adquire energia cinética maior devido ao confinamento e seu espectro de energia torna-se descontínuo, isto é, com a redução dimensional, os níveis de energia ocupados pelos elétrons (bandas), inicialmente compostos por um grande número de níveis discretos (estados com energias muito próximas entre si) ganham certo grau de descontinuidade. Este é um dos principais motivos pelo crescente interesse em pesquisa de nanomateriais. Esse espectro de energia descontínuo torna possível obter absorção e/ou emissão de energia em comprimentos de ondas específicos.

Ao reduzir muito o tamanho do cristal, do *bulk* para o QD, a sobreposição dos seus orbitais moleculares é reduzida, assim, a configuração das bandas de valência e condução se assemelham mais ao de orbitais moleculares (descontinuidade das bandas), como mostram as Figuras 1 e 2 abaixo. Este fenômeno é importante, pois afeta bastante as propriedades dos semicondutores.

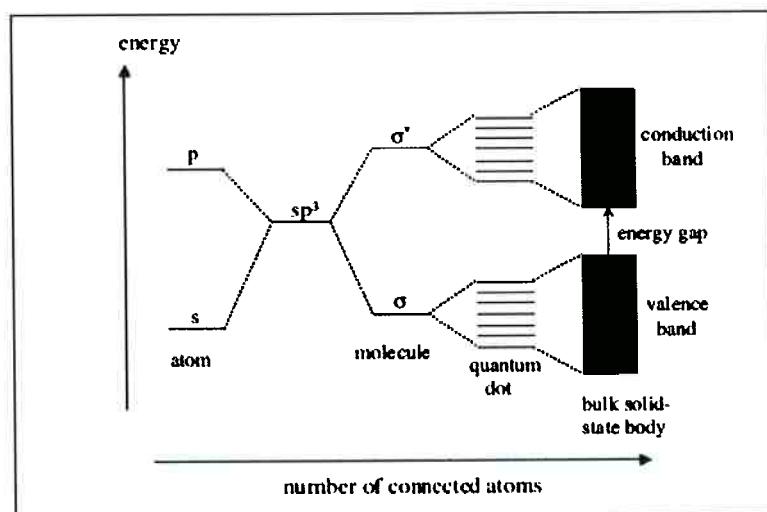


Figura 1: evolução dos estados eletrônicos de átomos a cristais semicondutores [3].

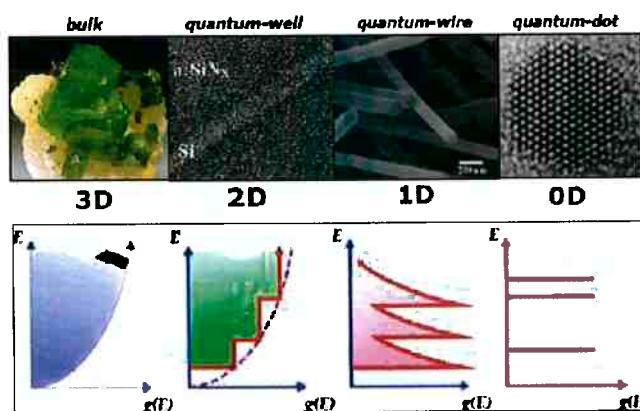


Figura 2: Redução da dimensão do cristal semicondutor e efeitos qualitativos sobre sua estrutura de bandas [4].

Nanomateriais semicondutores, especialmente os ZnO-QDs, têm gerado grande interesse devido à possibilidade de sintetizar dispositivos opto-eletrônicos

com propriedades desejadas, a partir de simples modificações em sua composição química e/ou modificações de sua forma e tamanho. Estes nanomateriais apresentam uma vasta gama de aplicações, como exemplos: dispositivos fotovoltaicos, diodos emissores de luz e marcadores biológicos, assim como na fabricação de novos materiais multifuncionais [5,6].

2.1.2 Semicondutores

Semicondutores são materiais com condutividade intermediária entre a dos isolantes e a dos metais (Fig.3). A temperatura é um fator importante da condutividade do semicondutor puro, pois a variação de temperatura faz com que a concentração de elétrons na banda de condução também varie. Além disso, as características elétricas destes materiais são muito sensíveis à presença de pequenas concentrações de impurezas, que são átomos diferentes dos que compõe o cristal puro.

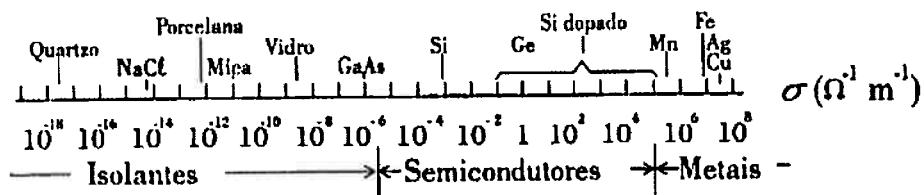


Figura 3: Condutividade em $\Omega^{-1}m^{-1}$ de vários materiais à temperatura ambiente. [7]

Os semicondutores abrangem uma ampla faixa de materiais, incluindo, entre outros, o silício, o germânio, o arseneto de gálio, o sulfito de cádmio e os óxidos de ferro, zinco, cobalto e níquel [8].

2.1.3 Quantum dots mais usados como semicondutores

Existem inúmeros tipos de QDs que são utilizados como semicondutores. Alguns deles são: seleneto de cádmio (CdSe), sulfeto de zinco (ZnS), telureto de cádmio (CdTe), seleneto de chumbo (PbSe), sulfeto de cádmio (CdS), dióxido de titânio (TiO_2), dióxido de silício (SiO_2) e óxido de zinco (ZnO) [7].

Esses semicondutores possuem uma variedade grande de aplicações, sendo que os mais utilizados serão brevemente descritos a seguir.

O CdSe tem sido estudado por ter a luminescência de comprimento de onda visível [6]. QDs de CdSe dependem muito do tamanho das partículas que tem a propriedade do confinamento quântico. Como o confinamento quântico depende muito do tamanho das partículas, então QDs de CdSe também são muito dependentes do seu tamanho, influenciando no espectro de fluorescência. Sua aplicação é mais focada em dispositivos ópticos, como um tipo de laser diodo que cobre a maior parte do espectro eletromagnético [9].

Os ZnS é um semicondutor com band-gap de 3,7 eV a temperatura ambiente e possui aplicações no campo opto-eletrônico, sendo utilizado como pigmento luminescente em tubos de raios catódicos, células solares e dispositivos eletroluminescentes em forma de filmes [10].

2.1.4 Quantum dots de ZnO

Quantum dots de ZnO apresentam *band gap* de 3,2 – 3,5 eV de acordo com o tamanho da nanopartícula e, dependendo de defeitos existentes no nanocristal, outros *band gaps* podem estar presentes, provocando emissões características.

Para dispositivos opto-eletrônicos, as propriedades emissivas de luz são fundamentais. ZnO-QDs apresentam bandas de luminescência nas regiões ultravioleta, azul, verde, amarelo e vermelho, sendo a verde a principal emissão. Essas emissões estão associadas com o tamanho do nanocristal e com diferentes defeitos do mesmo. Centros de defeitos são responsáveis por todas essas emissões. Emissões na região do UV estão relacionadas com a recombinação direta de portadores de carga degenerados, ou seja, recombinação de éxcitons livres; a emissão verde está associada à vacância de oxigênio monopositiva (V_o^*), dipositiva (V_o^{**}), oxigênio em sítio catiônico (O_{Zn}^+) e vacância de Zn (V_{Zn}).

A Figura 4 mostra as possíveis emissões na região do visível. Essas emissões ocorrem devido a transições de elétrons dos defeitos presentes na banda proibida (*band gap*) para a banda de valência ou, até mesmo entre os diferentes níveis na banda proibida.

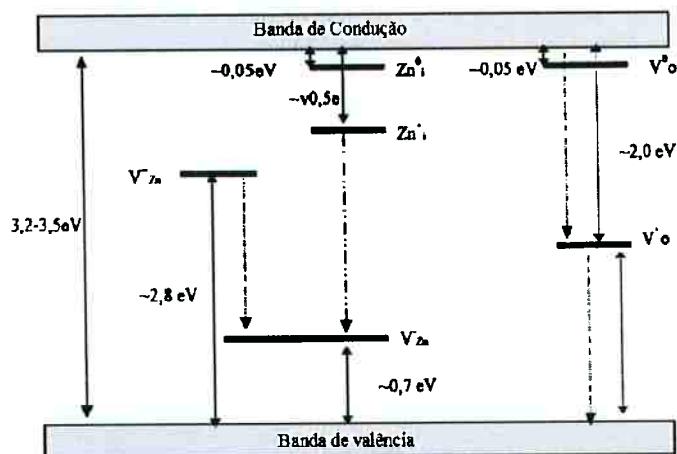


Figura 4: Diagrama esquemático dos níveis eletrônicos de ZnO. As setas cheias representam as transições não radiativas; as setas tracejadas representam as emissões possíveis; e a seta tracejada e cheia representa a emissão verde [11].

A emissão verde-amarela é atribuída ao defeito devido à presença de zinco intersticial (Zn_i), $Zn_i \rightarrow V_{Zn}'$ em 2,32 eV (533 nm).

2.2 Técnicas de síntese de quantum dots de ZnO semicondutores

Um sistema nanocristalino ideal, área optoeletrônica, é aquele constituído de partículas cristalinas monodispersas, isto é, não há aglomeração dos nanocristais. A preparação de um sistema monodisperso aliado a necessidade de um processo de síntese relativamente barata e que possa ser utilizado em escala industrial é muito difícil, tornando assim a síntese de nanocristais um verdadeiro desafio para a ciência.

Existem diversas técnicas para sintetizar o quantum dot de ZnO de forma e tamanho controlado. Os mais usados são [12]:

- I. Síntese a partir de fase gasosa: essa técnica consiste em evaporar, volatilizar ou sublimar os materiais de interesse em uma câmara fechada de atmosfera controlada seguida de seu súbito resfriamento, dando origem aos agregados nanométricos. A síntese normalmente é realizada em altas temperaturas, variando de 500 a 1500°C. Alguns exemplos de técnicas: pirólise a laser, pulverização e abrasão a laser, hidrólise de chama, etc.
- II. Síntese a partir de fase líquida: neste método, as partículas crescem em uma solução líquida devido às reações de decomposição e precipitação, gerando aglomerados nanométricos. Alguns exemplos de processo: spray-pirólise, eletroforese, processo sol-gel, etc.

Dos métodos em fase líquida, o processo sol-gel satisfaz grande parte dos parâmetros mais importantes desejados no nanocrystal (monodispersão de tamanho

e forma). Esta técnica permite a sínteses de QDs em baixas temperaturas com elevada pureza e homogeneidade e, conseqüentemente com boas propriedades físicas e químicas.

2.2.1 Processo sol-gel

Neste processo, sintetiza-se uma rede polimérica através de reações químicas em solução, resultando na transição de um líquido no estado sol para o estado gel. O estado sol consiste em uma suspensão coloidal de partículas sólidas em um líquido, com fase dispersa pequena (da ordem de nanômetros) enquanto o estado gel é caracterizado por estruturas rígidas de partículas coloidais (gel coloidal) ou cadeias poliméricas (gel polimérico) que mobilizam a fase líquida nos seus interstícios. Nesta técnica são utilizados: precursores, solventes aquosos ou não-aquosos e surfactante. Algumas vezes o solvente pode agir como o próprio agente surfactante [13].

Na obtenção de nanocristais de óxidos metálicos é utilizado o processo sol-precipitação, isto é, a reação sol-gel pára antes de formar a estrutura rígida em rede (gel). Segundo La Mer e Dinegar [14], para obter um nanocristal perfeito, com tamanho e forma homogêneos, é necessário uma etapa cinética de nucleação muito rápida (*burst nucleation kinetic*) seguida de um etapa de crescimento do nanocristal lento e controlado.

A rápida etapa de nucleação é realizada com a manipulação de alguns parâmetros, como por exemplo, a rápida adição de grande quantidade de reagente precursor em um solvente pré-aquecido. Essa adição rápida aumenta a concentração do precursor acima do limite de nucleação, fazendo com que haja uma

aceleração da etapa de nucleação. A solução é resfriada quando o QD atinge o tamanho desejado (núcleo de tamanho desejado) reduzindo o seu crescimento [15].

No processo sol-gel aquoso, os alcóxidos metálicos (M-O-R) são os precursores mais utilizados. Estes sofrem reações de hidrólise e de condensação para chegar ao produto desejado (M-O-M). O oxigênio necessário para a formação do ZnO é provido pelo solvente (a água). Esse processo é considerado “verde”, econômico e sustentável, porém, a alta reatividade do precursor no meio aquoso provoca estágios de nucleação e crescimento muito rápidos, dificultando o controle de tamanho e forma das nanopartículas obtidas. Geralmente, o produto obtido por este método possui estrutura amorfa e, portanto, necessita de um tratamento térmico (calcinação) para torná-la cristalina [16, 17].

No processo sol-gel em meio orgânico (ausência de água), o oxigênio necessário para a formação do ZnO é suprido pela própria molécula do solvente, como por exemplo, etanol absoluto. O solvente orgânico não somente fornece o oxigênio necessário à formação do óxido metálico, como também atua como um surfactante. Graças às suas propriedades de coordenação, o solvente orgânico é adsorvido sobre a superfície do nanocristal, reduzindo assim a sua velocidade de crescimento. Essa redução na velocidade/coordenação influencia no tamanho, na forma, na superfície e na estrutura do nanocristal [16].

A síntese de ZnO, via processo sol-gel não-aquoso, pode ser representado pela equação global:



Onde: $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ - acetato de zinco dihidratado, NaOH - hidróxido de sódio e NaCH_3COO - acetato de sódio(sub-produto). O NaOH adicionado à reação tem função de catalisador das reações de hidrólise e de condensação.

2.3 Caracterizações

As diversas caracterizações constituem-se em etapa fundamental para definição das propriedades e aplicações de um material. Neste trabalho, ZnO-QDs foram caracterizados via técnicas de espectrofotometria e difração de raio-x.

2.3.1 Espectrofotometria

A espectrofotometria é um método de análise óptico baseado na absorção ou emissão de radiação eletromagnética pelo material a ser analisado. Neste trabalho, os ZnOs foram analisados via espectrofotometria de absorção (UV-Vis) e de emissão (PL). Os equipamentos utilizados foram, respectivamente, o espectrofotômetro Cary 50 e o fluorímetro Cary Eclipse.

Na espectrofotometria de absorção, a luz (ondas eletromagnéticas de diversos comprimentos de onda) atravessa a solução contendo ZnO e, ao ser absorvida, gera o espectro.

A espectrofotometria de fluorescência envolve o resultado da absorção de energia radiante e emissão de parte desta energia na forma de luz de baixa energia, normalmente, mas não necessariamente, luz visível. A emissão de luz se dá pela excitação de elétrons nas moléculas de certos compostos, normalmente usando comprimentos de onda de 200 a 800nm. A luz emitida (fluorescência) é proporcional

à concentração do composto analisado tendo, quase sempre, comprimento de onda maior do que a luz absorvida.

2.3.2 Difração de Raio-X (DRX)

A análise é fundamental para determinação da microestrutura do material (a cristalinidade, a orientação das fases e as relações de orientação entre elas, etc.). O fenômeno de difração ocorre quando as ondas contornam um objeto de dimensão com mesma ordem de grandeza que seu comprimento de onda [12,18].

Considerando que em uma estrutura cristalina os átomos estejam arrumados de maneira sistemática, e, se entre eles, a distância for próxima ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre as ondas difratadas são periódicas e os efeitos da difração podem ser observados em vários ângulos. As condições para que ocorra a difração de raios X dependem do caminho percorrido, assim como do comprimento de onda da radiação incidente. Essas condições são expressas pela Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (\text{Lei de Bragg}) \quad (\text{fig. 5})$$

Onde: n corresponde à ordem de difração (um número inteiro); λ , ao comprimento de onda da radiação incidente; d , à distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índice de Miller) da estrutura cristalina e θ , ao ângulo de incidência dos raios X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos) [12, 19].

A figura a seguir mostra um esquema dos parâmetros da Lei de Brag:

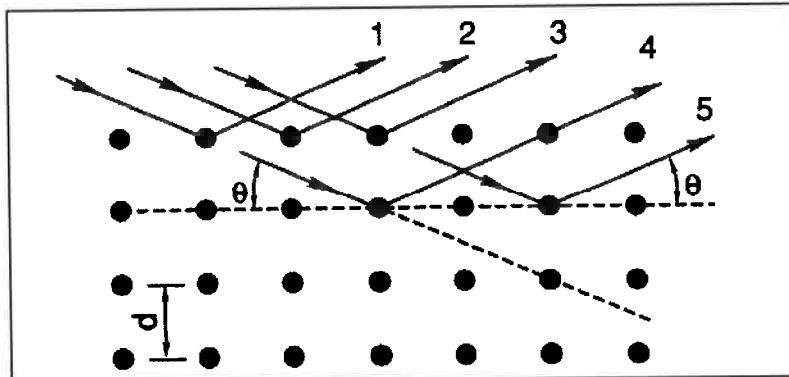


Figura 5: Lei de Bragg e difração de raios X [19].

Geralmente, a intensidade dos raios X difratados na rede cristalina é medida em função de 2θ gerando um espectro de difração característico (figura 6).

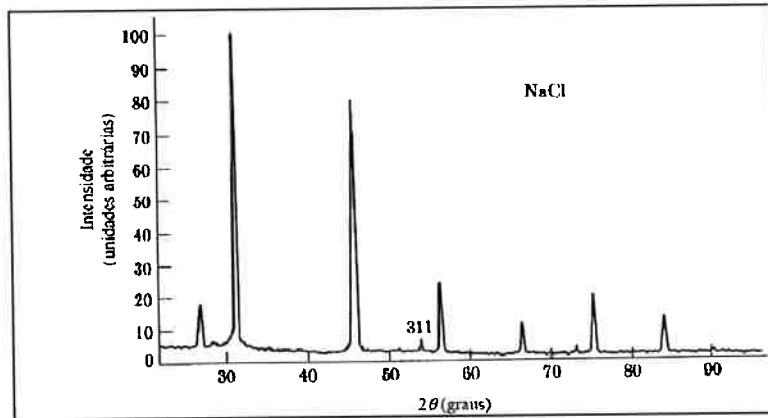


Figura 6: Exemplo de espectro de difração de raio-x de cristais de NaCl [20].

Neste trabalho, as análises de DRX foram realizadas em um difratômetro X'Pert, com radiação de Cu-K α , e ângulo 2θ de 4° a 70° .

3 Objetivo

O objetivo deste trabalho foi sintetizar *quantum dots* de óxido de zinco aplicáveis em dispositivos eletrônicos, via técnica sol-gel, com variação de diversos parâmetros de síntese e caracterizá-los em função destas modificações.

4 Materiais e Métodos

A síntese de QDs de ZnO foi realizada através do processo sol-gel, utilizando diversos materiais (Tabela 1). Para tanto, foram realizadas diversas sínteses.

Tabela 1: Componentes das sínteses.

Síntese	Composição						
	Zn(Ac) ₂ .2H ₂ O (g)	PEG 4000 (g)	NaOH (g)	Etanol Anidro (mL)	DMF (mL)	H ₂ O ₂ 30% (mL)	Razão Molar ZnAc/NaOH/PEG
1A	3,633	0,666	1,333	150	-	-	100/200/1
1B	3,633	0,666	1,333	150	-	10	100/200/1
1C	3,633	0,666	1,333	150	-	-	100/200/1
2A	3,633	-	1,333	150	-	-	100/200/0
2B	3,633	-	1,333	150	-	10	100/200/0
2C	3,633	-	1,333	150	-	-	100/200/0
3A	3,633	0,666	1,333	-	150	-	100/200/1
3B	3,633	0,666	1,333	-	150	10	100/200/1
3C	3,633	0,666	1,333	-	150	-	100/200/1
4A	3,633	-	1,333	-	150	-	100/200/0
4B	3,633	-	1,333	-	150	10	100/200/0
4C	3,633	-	1,333	-	150	-	100/200/0
5	3,633	-	-	-	150	-	100/0/0

Os componentes utilizados foram: precursor Zn(Ac)₂.2H₂O – acetato de zinco di-hidratado; agente de cobertura PEG 4000 – polietilenoglicol 4000; meio reacional etanol anidro; meio reacional DMF – dimetilformamida; catalisador NaOH – pellets de hidróxido de sódio e fonte de oxigênio H₂O₂ 30% – peróxido de hidrogênio.

4.1 Síntese 1

4.1.1 Materiais

- Acetato de zinco di-hidratado
- PEG 4000
- Hidróxido de sódio
- Etanol anidro
- Peróxido de hidrogênio
- Hexano

4.1.2 Metodologia

Inicialmente, os materiais foram devidamente separados e pesados. Hidróxido de sódio (0,1 mol) e o PEG 4000 (0,0005 mol) foram dissolvidos em 200 mL de etanol absoluto sob agitação a uma temperatura de 65°C. Esta solução foi resfriada a 0°C, resultando em uma solução de cor amarelada. Em outro bêquer, o acetato de zinco di-hidratado (0,05 mol) foi parcialmente dissolvido em 250 mL de etanol, também sob agitação a 65°C, seguida de resfriamento a 0°C. A solução de acetato de zinco foi adicionada rapidamente à primeira solução sob sonicação, ambas com temperatura de 0°C. A solução resultante foi mantida sob sonicação por 60 minutos, resultando em uma solução transparente de pH 9. Esta solução foi então dividida em três partes iguais de 150 mL cada, sendo que cada parte foi submetida a um procedimento diferente.

- Síntese 1A: foram adicionados nesta solução aproximadamente 400 mL de hexano a 0°C para a precipitação de ZnO nanométrico.

- Síntese 1B: foram adicionados nesta solução cerca de 10 mL de peróxido de hidrogênio a 0°C, resultando em uma solução turva (esbranquiçada). Em seguida, 300 mL de hexano foram adicionados para a precipitação de ZnO nanométrico.
- Síntese 1C: esta solução foi submetida a refluxo por três horas a uma temperatura de 90°C (Figura 7). A solução ficou turva após 15 minutos de refluxo.



Figura 7: Sistema de refluxo usado nas sínteses C.

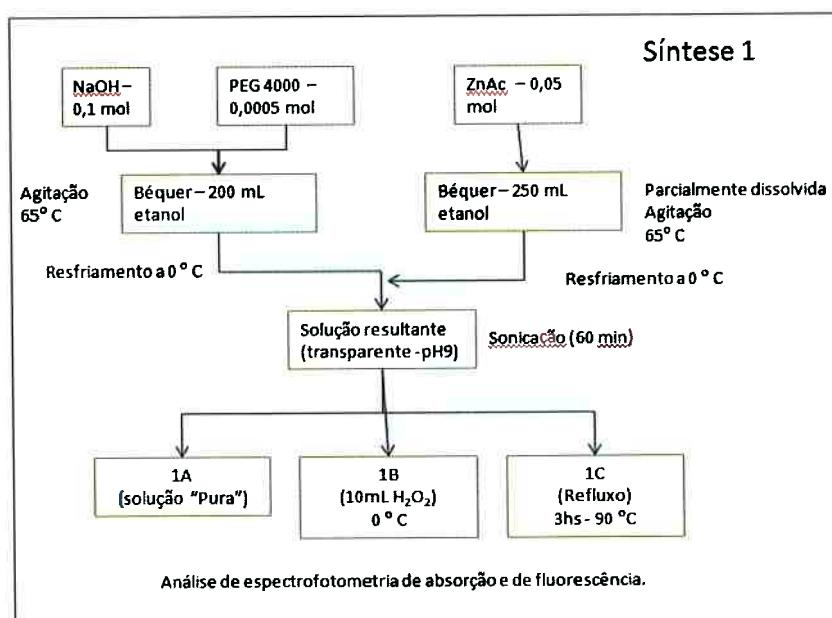


Figura 8: Fluxograma da síntese 1.

Todas as soluções foram submetidas a análises de espectrofotometria de absorção e de fluorescência, sendo que a solução 1A foi analisada antes da adição de hexano; a 1B após a adição do peróxido de hidrogênio e a 1C após o refluxo.

4.2 Síntese 2

4.2.1 Materiais

- Acetato de zinco di-hidratado
- Hidróxido de sódio
- Etanol anidro
- Peróxido de hidrogênio
- Hexano

4.2.1 Metodologia

Um procedimento similar ao da síntese 1 foi empregada, porém sem o uso do agente protetor PEG. A solução inicial foi igualmente dividida em três partes, sendo que cada uma foi submetida a sínteses diferenciadas (A, B e C).

4.3 Síntese 3

4.3.1 Materiais

- Acetato de zinco di-hidratado
- PEG 4000
- Hidróxido de sódio
- DMF
- Peróxido de hidrogênio
- Hexano

4.3.2 Metodologia

Esta reação difere das outras por utilizar o DMF como meio reacional. A rota da síntese foi exatamente a mesma da síntese 1, entretanto, o hidróxido de sódio não se solubilizou completamente no DMF aquecido. A solução inicial foi dividida em três partes (A, B e C) e passou pelos mesmos processos das sínteses anteriores.

O DMF foi escolhido como meio reacional para as sínteses 3, 4 e 5 por suas características favoráveis, tais como sua alta constante dielétrica, caráter básico e habilidade de coordenação. O forte caráter básico do DMF tem um papel muito importante na reação, que o faz agir como um catalisador na formação do ZnO a partir do acetato de zinco. A alta constante dielétrica facilita a separação de carga da etapa de hidrólise, uma vez que o acetato de zinco é muito solúvel no DMF (solvente altamente polar). Além disso, o DMF melhora a estabilidade do ZnO coloidal ao reduzir o fenômeno de agregação das nanopartículas de ZnO. A habilidade de coordenação auxilia no controle do crescimento da partícula como se fosse um agente protetor de cobertura, permitindo a síntese de nanocristais de alta pureza em um meio livre de surfactantes. O controle da forma e tamanho do nanocrystal, a baixa tendência de aglomeração e a boa dispersão em solventes orgânicos são algumas das vantagens de ter um solvente como um agente protetor de cobertura [21,22].

4.4 Síntese 4

4.4.1 Materiais

- Acetato de zinco di-hidratado
- Hidróxido de sódio
- DMF

- Peróxido de hidrogênio
- Hexano

4.4.2 Procedimento

Processo similar à síntese 3, porém sem a presença do agente de cobertura PEG. Como nos processos acima, a solução inicial foi dividida em três partes (A, B e C) e foram realizados os mesmos procedimentos anteriores em cada parte.

4.5 Síntese 5

4.5.1 Materiais

- Acetato de zinco di-hidratado
- DMF

4.5.2 Procedimento

Nesta síntese utilizou-se apenas o precursor (acetato de zinco) e o solvente (DMF). O procedimento foi similar ao da síntese 4C, em que a solução fica sob refluxo a 90°C durante três horas.

5 Resultados e discussão

5.1 Síntese 1

A Figura 8 mostra o espectro de excitação da dispersão coloidal de ZnO diluído resultante da síntese 1. Observa-se que os máximos das bandas de absorção estão em 318 e 350 nm. A dispersão coloidal de ZnO não mostrou absorção na região visível do espectro eletromagnético (transparente), possibilitando

aplicações como camada emissiva de um compósito ou camada injetora de elétrons entre o cátodo e o polímero emissor em montagem de PLEDs [23].

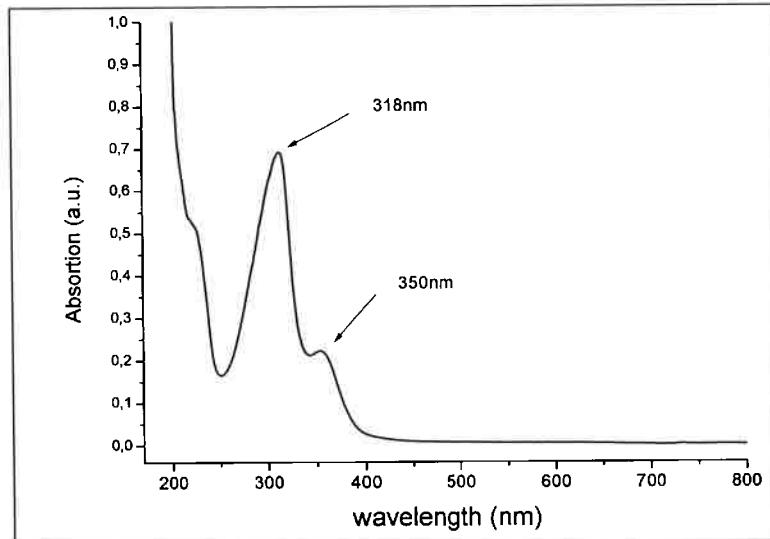


Figura 9: Espectro de excitação dos colóides de ZnO da síntese 1.

A Figura 9 a seguir mostra os espectros de fotoluminescência (PL) das dispersões coloidais resultantes da síntese 1 (B, A e C), após excitação em 318 nm.

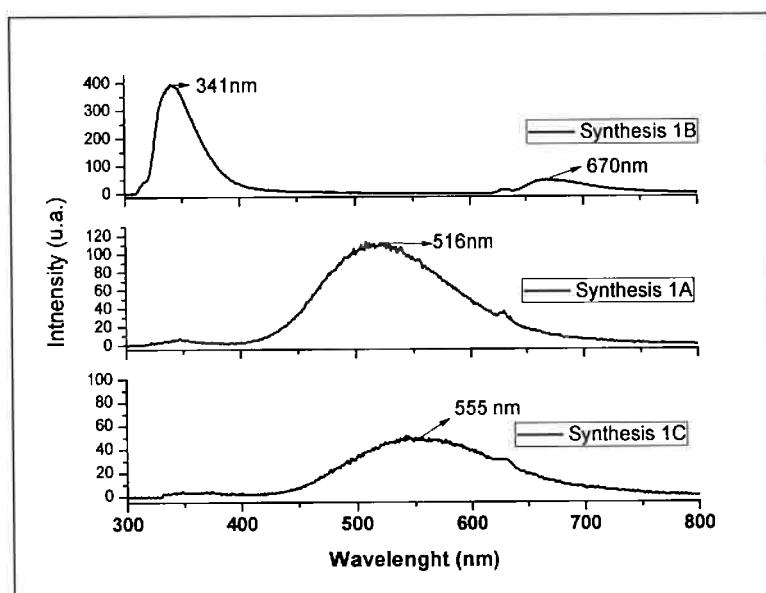


Figura 10: Espectros de fotoluminescência dos nano colóides de ZnO da síntese 1B, 1A e 1C excitados em 318 nm.

As propriedades fotoluminescentes do ZnO variam abruptamente de acordo com o procedimento adotado na síntese. Os nano colóides resultantes da síntese 1A e 1C apresentaram máximos de emissão centrados em 516 nm e 555 nm, respectivamente, e com bandas largas de emissão na região do visível. Esta vasta banda de emissão pode ser interpretada como uma superposição de diferentes níveis de emissão (azul, verde, amarelo e vermelho) ocorrendo num mesmo momento. Na literatura, esta banda larga é associada à possível dispersão de tamanho das nanopartículas obtidas e/ou principalmente a defeitos na estrutura do nanocristal como a vacância de oxigênio ionizado (V_o^+), associada com a emissão no verde, e íon oxigênio carregado negativamente intersticial (O_i^-) no interior da estrutura cristalina de ZnO, associado com a emissão no amarelo. Há ainda outros defeitos associados a emissões visíveis de fotoluminescência, tais como a vacância de oxigênio (V_o), vacância de zinco (V_{zn}) oxigênio intersticial (O_i) e zinco intersticial (Zn_i) [24, 25, 26].

Na síntese 1B, em que foi usado o H_2O_2 , diferente das 1A e 1C, foi possível observar um pico de emissão mais estreito centrado em 341nm e uma banda menos intensa centrada em 670 nm, na região do visível. Esta mudança da banda de emissão da síntese 1B para a região de maior energia (região UV) pode ser atribuída a uma redução dos defeitos causada pelo H_2O_2 , que promove modificações da superfície do QD de ZnO.

A Figura 10 mostra as curvas da difração de raio-X (DRX) dos pós de ZnO das sínteses 1A e 1C, que foram lavadas diversas vezes com água destilada, em comparação com o pó do ZnO maciço (*bulk*).

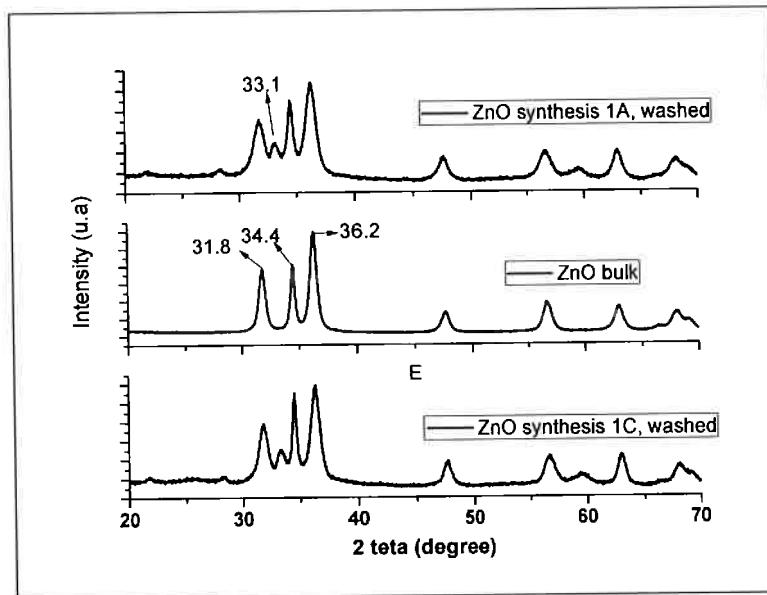


Figura 11: Curvas de DRX de pós de ZnO: síntese 1A; ZnO bulk e síntese 1C.

Os picos de difração intensos, observados nas curvas de DRX, em 2θ igual a 31,8, 34,4 e 36,2°, que correspondem aos planos [100], [002] e [101] respectivamente, sugerem que o ZnO possui uma estrutura hexagonal, também denominada wurtzita [18,27,28]. Os picos em $2\theta = 33,1^\circ$ e $2\theta = 59^\circ$ foram atribuídos à provável presença de impurezas no ZnO, pois, com o aumento do número de lavagens, esses picos diminuem de intensidade. Esses picos não foram observados no ZnO bulk, provavelmente devido a reduzida concentração de impurezas graças à etapa de calcinação [29].

Na curva de DRX da síntese 1A antes da lavagem (Figura 11), observa-se uma concentração mais intensa de picos atribuída à presença de impurezas no material.

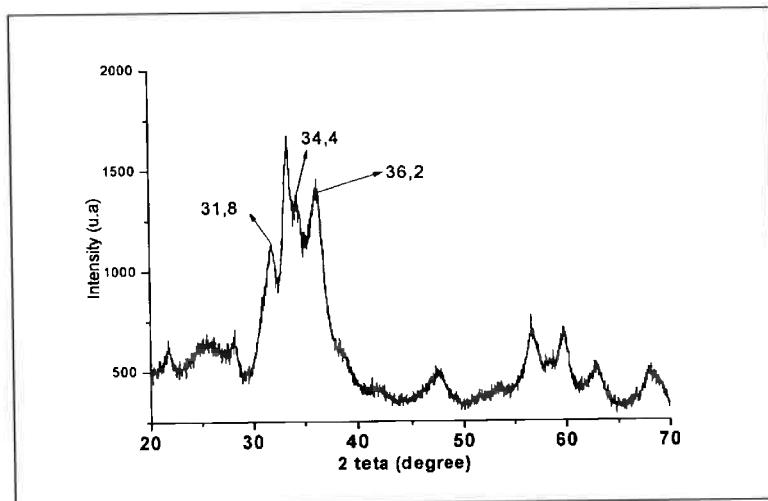


Figura 12: Curva de DRX, pó de ZnO da síntese 1A, antes da lavagem.

5.2 Síntese 2

A figura 12 mostra os espectros de excitação UV-Vis e o de fotoluminescência (PL) da solução coloidal de ZnO resultante da síntese 2A. Pelo espectro de excitação observa-se um máximo da banda de absorção em 318 nm e no espectro de PL uma banda de emissão larga na região do visível, centrada em 516 nm.

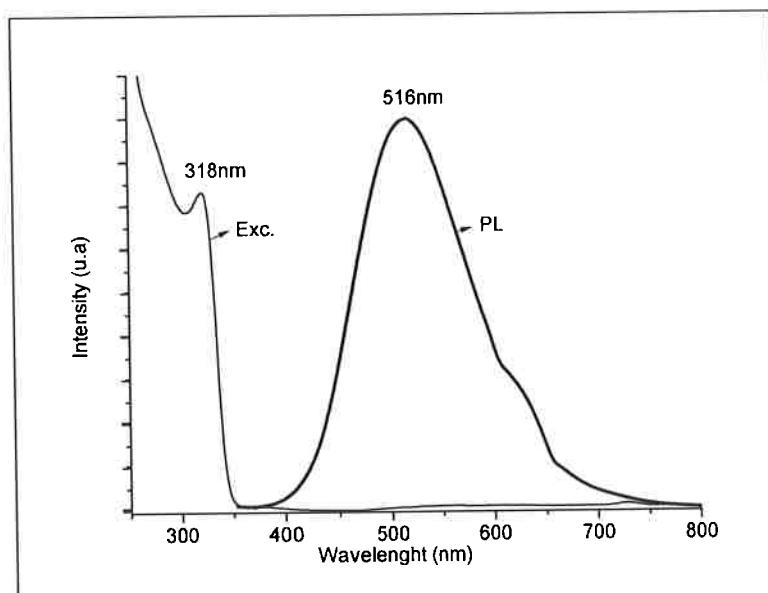


Figura 13: Espectros de excitação UV-Vis e de fotoluminescência, excitado em 318nm, do nano colóide de ZnO da síntese 2A.

Ao comparar o resultado desta síntese com o da síntese 1A (Figura 9), sendo que a síntese 1A possui PEG na sua composição e a síntese 2A não possui PEG na sua composição, percebe-se que estas apresentaram um comportamento fotoluminescente similar. Isso sugere que a fina camada de PEG praticamente não influencia nas propriedades PL dos nano cristais de ZnO.

Diferentemente da síntese 1B, a síntese 2B não mostrou propriedades ópticas. Um possível motivo para tal ocorrência pode ser a ausência de PEG 4000, presente na síntese 1B. O agente protetor de cobertura (neste caso o PEG) tem o papel de coordenar as características de superfície do nanocristal e, consequentemente, protege a superfície dos mesmos garantindo suas propriedades de emissão.

A Figura 13 mostra os espectros de excitação UV-Vis e de fotoluminescência da síntese 2C, que sofreu refluxo. No espectro de excitação podem-se observar os picos da banda de absorção em 250 nm e 352 nm. Dependendo do comprimento de onda de excitação utilizado (250, 318 ou 352 nm), os espectros de PL mostram diferentes comportamentos. Ao ser excitado em 250 nm (maior energia), foram observadas a presença de duas bandas de emissão: uma de menor intensidade na região do visível (570-650 nm) e outra de maior intensidade na região do UV (280-350 nm). A presença de dois picos pode ser atribuída a diversos fatores, tais como a presença de possíveis defeitos, impurezas ou variações de tamanho e forma dos nanocristais. Entretanto, quando excitado em 318 nm e 352 nm (menores energia) pode-se observar a presença de apenas uma vasta banda de emissão na região do visível (430-700 nm), que é atribuída à superposição de diferentes bandas de emissão ocorrendo ao mesmo tempo.

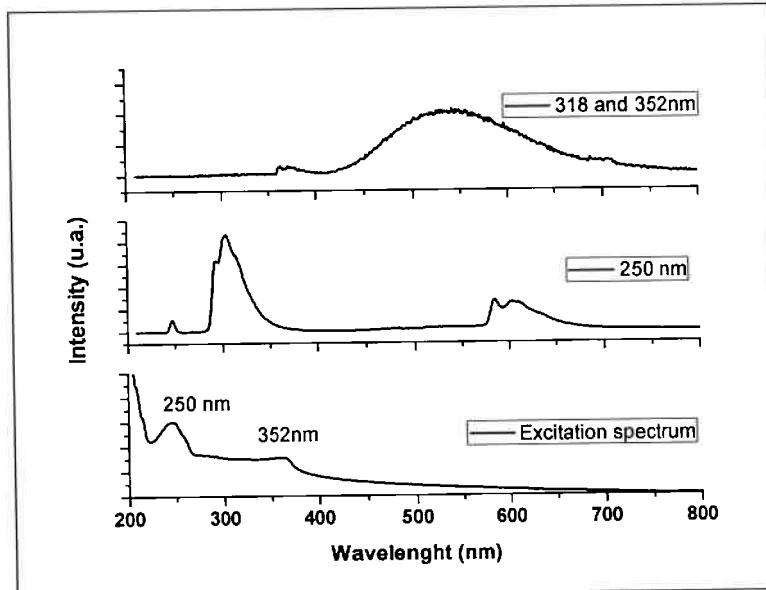


Figura 14: Espectros de excitação UV-Vis e de fotoluminescência da síntese 2C.

5.3 Síntese 3

A Figura 14 mostra o *pre-scan* e o espectro de fotoluminescência da síntese 3A. O *pre-scan* mostra um espectro de absorção com máximos em 275 nm e 284 nm, e um espectro de emissão, com bandas de emissão tanto na região UV (maior intensidade) como na região do visível (menor intensidade). Pelos espectros de PL, excitados em 284 nm e 275 nm, pode-se observar que esta solução possui uma emissão de alta intensidade na região UV (no comprimento de onda de 305 nm) e uma emissão de menor intensidade na região do visível (no comprimento de onda de 606 nm), similar ao resultado obtido no *pre-scan*.

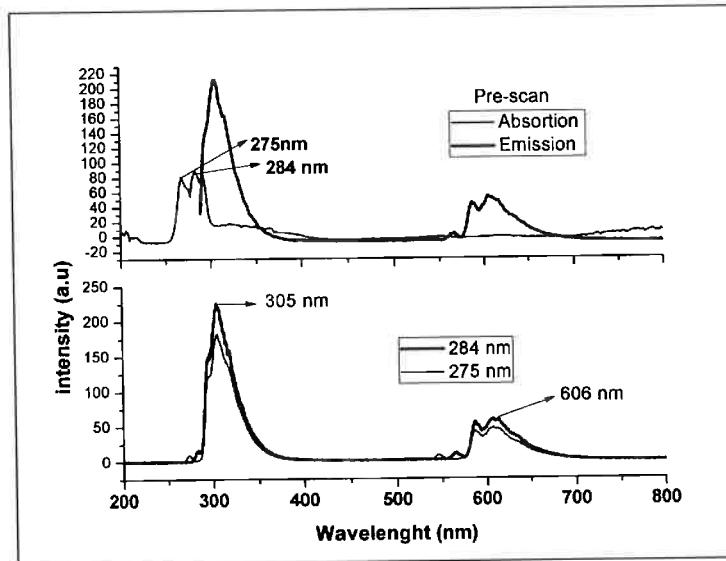


Figura 15: Pre-scan e espectros de PL da síntese 3A.

Comparando estes espectros com os obtidos da síntese 1A (Figura 9) e 2A (Figura 12), pode-se observar que o nanocrystal desloca-se da banda visível para a banda UV, sugerindo que o uso do DMF atua na superfície do nanocrystal, melhorando a sua propriedade fotoluminescente [21, 22].

A Figura 15 mostra o espectro de excitação do ZnO da síntese 3B, onde observar-se a presença de três picos centrados em 267, 284 e 292 nm, respectivamente.

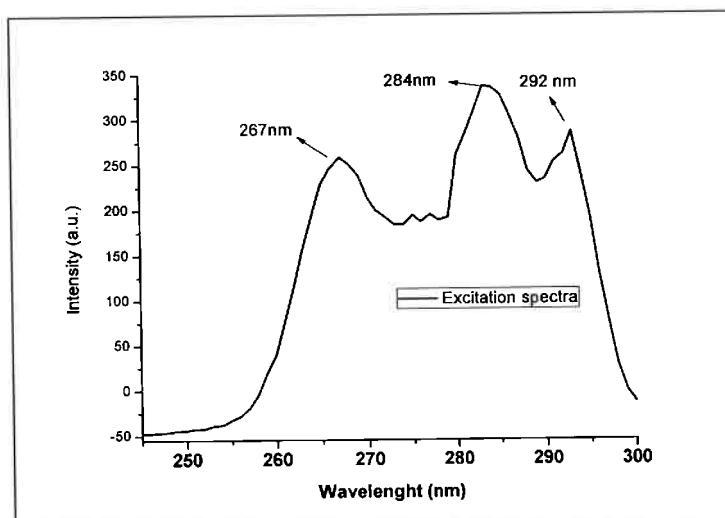


Figura 16: Espectro de excitação da síntese 3B.

Na Figura 16, espectros PL da síntese 3B (excitados em 292 e 275 nm respectivamente), mostram uma banda de emissão de maior intensidade na região do UV e uma de menor intensidade na região do visível. Estes espectros são similares aos espectros da síntese 3A, sugerindo que a presença do peróxido de hidrogênio, utilizado somente na síntese 3B, não interfere nas propriedades ópticas do nanocristal.

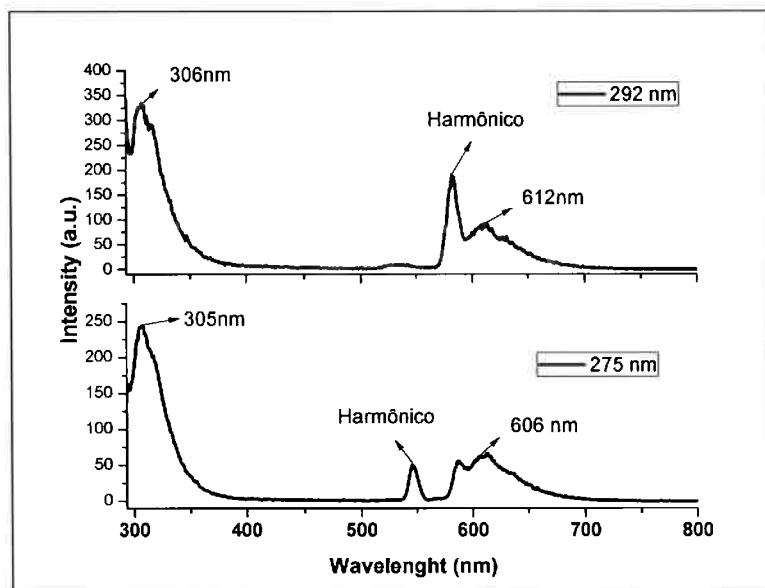


Figura 17: Espectros de PL do ZnO da síntese 3B, excitado em 275 e 292 nm.

A Figura 17 mostra os espectros de PL e de excitação do ZnO da síntese 3C. O espectro de PL é semelhante aos da síntese 3A (Figura 14) e 3B (Figura 16), com banda de emissão de maior intensidade na região de comprimento de onda de 305 nm, demonstrando que as habilidades de coordenação do DMF com a superfície do nano cristal durante o processo de síntese resultam em um material com distribuição estreita de tamanho de partícula e baixa densidade de defeitos de superfície [21, 22].

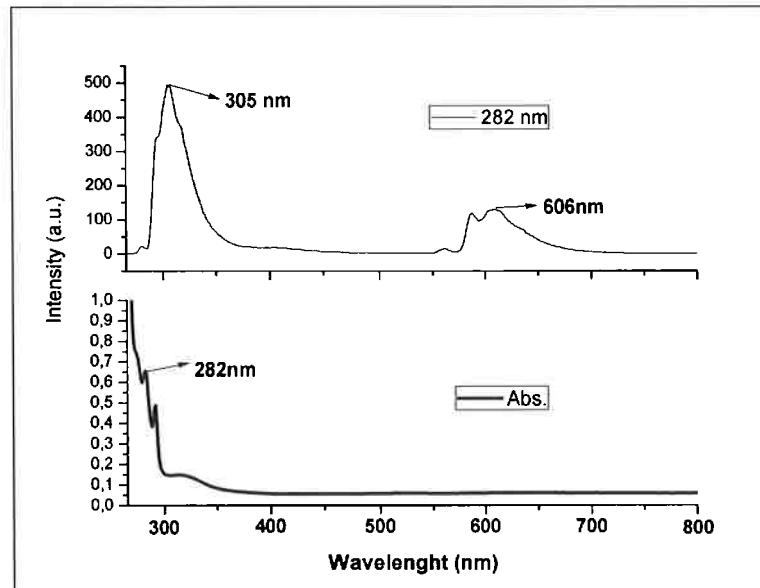


Figura 18: Espectros de PL e excitação do ZnO da síntese 3C.

5.4 Síntese 4

A Figura 18 mostra o espectro de excitação do ZnO resultante da síntese 4A. É possível observar a presença de três picos em 283, 291 e 318 nm.

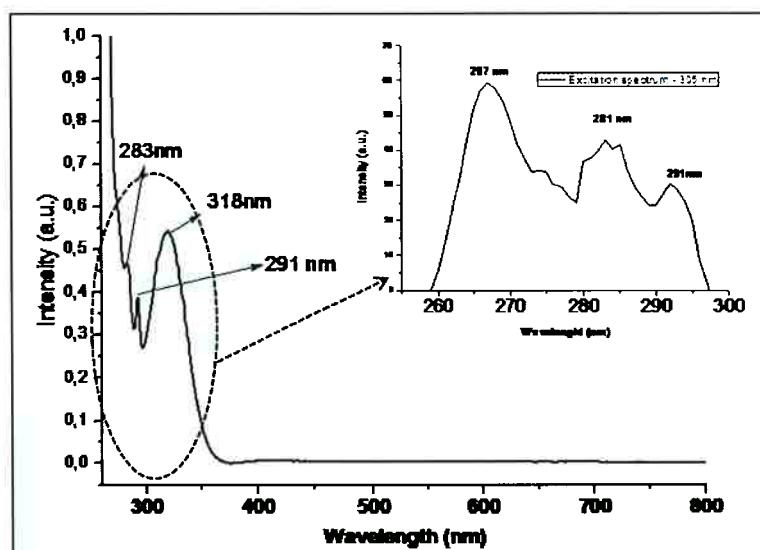


Figura 19: Espectro de excitação UV-Vis do ZnO da síntese 4A.

A Figura 19 mostra os espectros PL do ZnO resultante da síntese 4A excitados nos comprimentos de onda de 291, 319, 282 e 267 nm, respectivamente. Dependendo da condição de excitação, foram observadas três regiões de emissão: a primeira e mais intensa na região de 283 a 342 nm, a segunda na região de 372 a 476 nm e por fim a última na região de 595 a 647 nm. Estes espectros PL são similares aos da síntese 3 (A, B e C), sugerindo que nanocristais sintetizados em DMF resultam em um material de distribuição estreita de tamanho de partícula e baixa densidade de defeitos de superfície [21, 22].

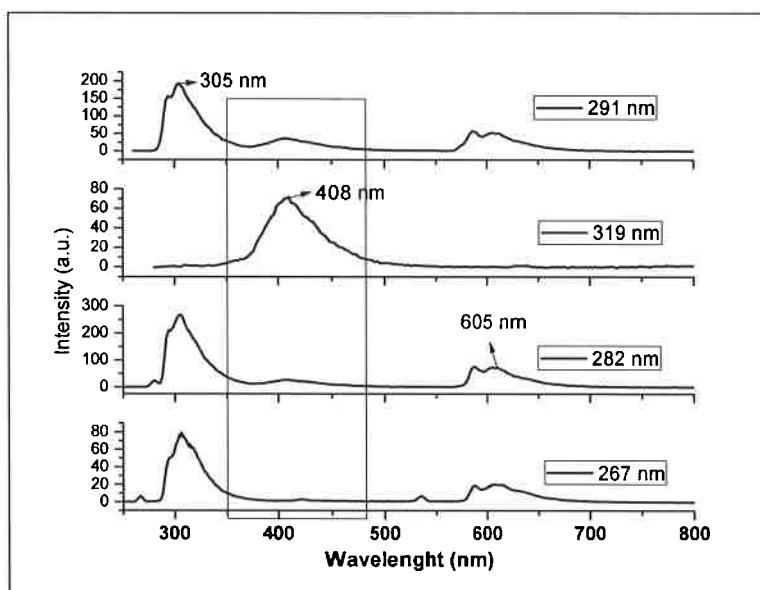


Figura 20: Espectros PL do ZnO da síntese 4A.

A Figura 20 mostra os espectros PL da síntese 4B, onde é possível observar uma mudança da banda de emissão para uma região de menor energia (370 - 490 nm) comparando com a síntese 4A. Esta mudança pode ser atribuída a um possível aumento nos defeitos de superfície gerado pela adição de H_2O_2 na composição de síntese.

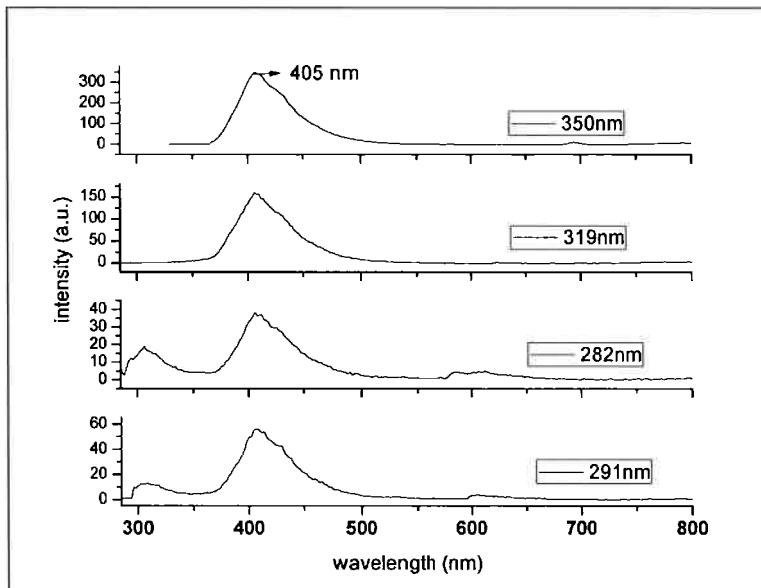


Figura 21: Espectros PL do ZnO da síntese 4B.

Comparando estes espectros PL (Figura 20) com os da síntese 3B (Figura 16), em presença de PEG, nota-se que a síntese 3B mostra uma emissão em um menor comprimento de onda. Deste resultado pode-se concluir que o PEG protege a superfície do nanocristal durante o processo de síntese. Ao observar os espectros PL da síntese 4B e a ausência de propriedades ópticas da síntese 2B, conclui-se que a ausência de PEG na composição suprime as propriedades ópticas do material ou favorece o aumento de defeitos na superfície do nanocristal (isto faz com que o material emita em regiões de maior comprimento de onda).

A Figura 21 mostra os espectros PL do ZnO coloidal da síntese 4C, refluxada e sem PEG em sua composição. Esses espectros mostraram comportamento semelhante ao da síntese 3C (Figura 17), presença de PEG em sua composição, sugerindo que a fina camada de PEG na superfície do nanocristal (adicionado à composição) não muda a região de emissão do material resultante. Entretanto, observa-se que a intensidade da emissão foi maior na síntese 3C, sugerindo que o

PEG tem um papel importante de prevenir e impedir o máximo de aglomeração das dispersões na solução.

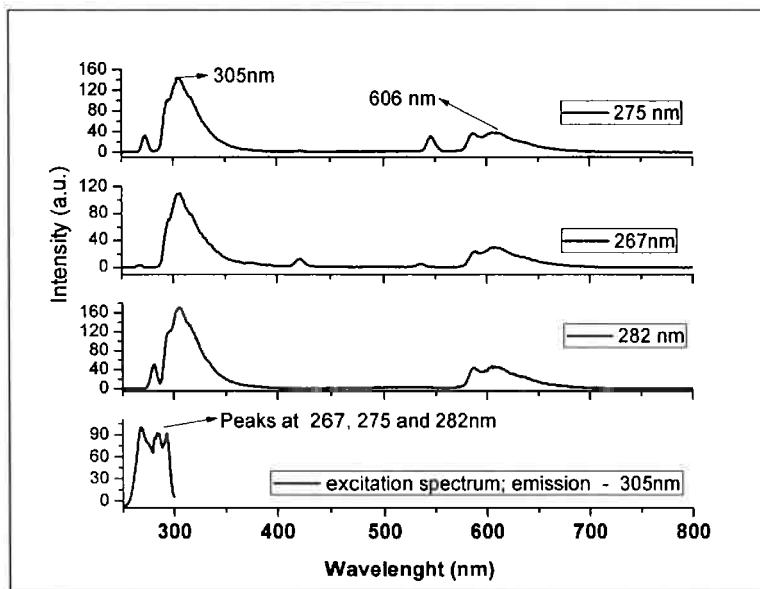


Figura 22: Espectros de PL, com excitação em 265, 275 e 282 nm, e de excitação do ZnO da síntese 4C (monitorando emissão em 305 nm).

Nota-se que estes espectros PL são parecidos com os da síntese 4A (sem refluxo), mas de menor intensidade. Isto significa que o refluxo causa uma aglomeração dos nanocrystalas, modificando as suas propriedades ópticas.

5.5 Síntese 5

A síntese 5, diferente das outras, representa um método sol-gel para síntese de nanopartículas coloidais com distribuição de tamanho de partícula estreita, envolvendo a utilização de um menor número de reagentes, que são: o DMF e o acetato de zinco. A utilização de um número de reagentes reduzido é algo positivo, pois deste modo pode-se evitar reações paralelas e subprodutos indesejados que contaminem a solução.

Os *pre-scans* e espectro de PL do ZnO resultante da síntese 5 podem ser vistos na Figura 22 a seguir, que mostra que o DMF age simultaneamente como um agente catalisador de reação, um agente surfactante e um meio reacional coordenando a superfície dos nanocristais de ZnO coloidais durante sua formação. A emissão no intervalo de 300 a 500 nm, centrado em 400 nm, sugere que os nanocristais obtidos possuem uma distribuição de tamanho de partícula estreita e baixa densidade de defeitos superficiais.

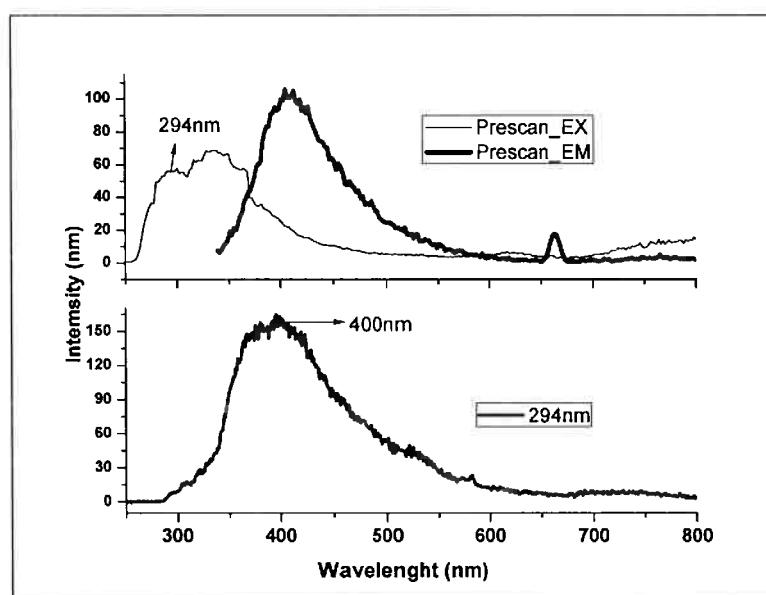


Figura 23: Espectros de *pre-scan* e PL, com excitação em 294 nm, do ZnO da síntese 5.

Ao comparar o espectro PL desta síntese com o da síntese 3C (Figura 17), nota-se uma leve mudança da emissão para comprimentos de ondas maiores, centrada em 400 nm. Este ocorrência se dá provavelmente devido à ausência do catalisador NaOH. A presença de NaOH reduz o tempo de reação da síntese, diminuindo assim os defeitos e aglomerações das nanopartículas, responsável pela emissão em comprimentos de ondas menores.

6 Conclusão

Os resultados obtidos durante a realização deste trabalho mostraram que a síntese de dispersões de óxido de zinco coloidais com tamanho de partículas, forma e estrutura controlados, empregando-se o processo sol-gel não aquoso, depende dos reagentes e condições utilizadas. Esta mudança dos parâmetros de síntese resultou em uma variação nas propriedades ópticas do ZnO, que teve mudanças da emissão na região UV para a visível e vice-versa. A emissão na região UV sugere que o material obtido está na escala nanométrica enquanto a emissão na região visível sugere que o material possui defeitos em sua superfície. Pelos resultados da difração de raios-X, comparativos a literatura, verificou-se que o material possui estrutura hexagonal, mostrando a eficiência da síntese.

Os meios reacionais escolhidos (DMF e etanol) mostraram ter forte influência nas propriedades ópticas do ZnO. A síntese utilizando como solvente o etanol resultou em um produto com emissão predominante na região do visível, enquanto a síntese em DMF resultou em emissão na região UV. O solvente DMF representa um novo e fácil meio de produzir nanopartículas de ZnO puras com uma estreita distribuição de tamanho de partícula. Deste modo, neste trabalho foi realizada uma síntese de ZnO utilizando apenas acetato de zinco e DMF, verificando-se assim que é possível obter ZnO com propriedades óptica satisfatórias (emissão na região de comprimento de onda de 300 a 400 nm).

7 Referência Bibliográfica

- [1] BOEV, V.I.; SILVA, C.J.R.; GOMES, M.J.M. **Métodos químicos de sínteses de pontos quânticos (QD) de semicondutores.** Nanoestruturas semicondutoras – Fundamentos y Aplicaciones, 2003, cap. 2, p. 180 – 194.
- [2] Wikipedia - http://en.wikipedia.org/wiki/Quantum_dots - acessado em 24 de outubro de 2010.
- [3] Chaves, C. **Síntese e caracterização de nanopartículas de sulfeto de cádmio aplicações biomédicas.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, 2006.
- [4] ROMANO, R. **Nanocompósitos e nanoestruturas de semicondutores das famílias II-VI e IV-VI.** Tese (Doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Química, Campinas, Brasil, 2007.
- [5] Norris, D.J. **Measurement and assignment os the size-dependent optical spectrum in cadmium selenide (CdSe) quantum dots.** Massachusetts Institute of Technology, 1995.
- [6] Mayer, G.; Fonin, M; Schneider, R.; Gerthsen, D. **The structure and optical properties of ZnO nanocrystals embedded in SiO₂ fabricated by radio-frequency sputtering.** Nanotechnology 20, 2009.
- [7] REZENDE, S.M. **Materiais e dispositivos eletrônicos.** São Paulo, Editora Livraria da Física, 2004, 2^a edição, capítulo 5.
- [8] TURNER, L.W. **Circuitos e dispositivos eletrônicos.** Londres, Editora Hemus, 2004, 4^a edição, capítulo 8.
- [9] Colvin, V. L.; Schlamp, M. C.; Alivisatos, A. P. **Light-emitting diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer.** *Nature*, 2004, 370, p. 354,
- [10] Souza, L.V. et al. **Síntese de nanopartículas de sulfeto de zinco.** Sociedade Brasileira de Química (SBQ).
- [11] Oliveira, A.L.M. **Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal da Paraíba, Paraíba, 2009.
- [12] Ferreira, N.S. **Morfologia e propriedades estruturais de nanopartículas de ZnO Sintetizadas pelo processo sol-gel protéico.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2010.

-
- [13] Bechi, D. M. **Filmes híbridos inorgânicos baseados em óleo de mamona funcionalizado.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [14] LaMer, V. K.; Dinegar J., R. H. **Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols.** Am. Chem. Soc., 1950, 72 (11), pp 4847-4854.
- [15] Park, J. et al. **Synthesis of Monodisperse Spherical Nanocrystals.** Angew. Chem. Int. Ed., 2007, 46, p. 4630 – 4660.
- [16] Niederberger, M. **Nonaqueous sol-gel routes to metal oxide nanoparticles.** Acc. Chem. Res. 2007, 40, p. 793 – 800.
- [17] Cui, H. et al. **Strategies of Large Scale Synthesis of Monodisperse Nanoparticles. Recent Patents on Nanotechnology,** 2009, 3, p. 32 – 41.
- [18] Dantas, N. O. **A Influência da Pressão e da Temperatura na Emissão de Luz do ZnO.** Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, 2008.
- [19] Kahn, H. **Difração de Raios X.** 2006. São Paulo. Material didático da disciplina PMI 2201 – Difração de Raios X.
- [20] <http://www.ufv.br/dpf/320/RaiosX.pdf> - acessado em 8 de novembro de 2010.
- [21] Rodriguez-Gattorno, G. et al. **Novel Synthesis Pathway of ZnO Nanoparticles from the Spontaneous Hydrolysis of Zinc Carboxylate Salts.** J. Phys. Chem. B 2003, 107, 12597-12604.
- [22] Yang, S. J.; Park, C. R. **Facile preparation of monodisperse ZnO quantum dots with high quality photoluminescence characteristics.** Nanotechnology 19 (2008) 035609 (4pp) (doi:10.1088/0957-4484/19/03/035609).
- [23] Fortunato, E. et al. **Recent advances in ZnO transparent thin film transistors** Thin Solid Films 487 (2005) 205– 211.
- [24] Wu, X.L. et al. **Photoluminescence studies of stoichiometric and oxygen-deficient ZnO films.** Applied Physics Letters, 2001, 78, p. 2285.
- [25] Willander, M. et al. **Luminescence from Zinc Oxide Nanostructures and Polymers and their Hybrid Devices.** Materials, 2010, 3, p. 2643 – 2667.
- [26] Wang, Y.G. et al. **Evolution of visible luminescence in ZnO by thermal oxidation of zinc films.** Chemical Physics Letter, 2003, Volume 375, p. 113 – 118.
- [27] Wu, Y. L. et al. **Chemical Synthesis of ZnO Nanocrystals.** IEEE transactions on nanotechnology, 2007, vol. 6, nº5, p. 497 – 503.

- [28] Forleo, A. et al. **Synthesis and Gas Sensing Properties of ZnO Quantum Dots**. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 146, p. 111 – 115.
- [29] Silva, S.S.; Magalhães, F.; Sansiviero, M. T. C. **Nanocompósitos Semicondutores ZnO/TiO₂. Testes Fotocatalíticos**. Quím. Nova, 2010, Vol. 33, nº 1.