

UNIVERSIDADE FEDERAL DE PELOTAS
INSTITUTO DE FÍSICA E MATEMÁTICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA



Dissertação

Título: Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema ZnO@ZnS core-shell, obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas

Efracio Mamani Flores

Pelotas, 2015

Efracio Mamani Flores

**Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema
ZnO@ZnS core-shell, obtido pelo método solvotérmico assistido
por microondas**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Instituto de Física e Matemática da Universidade Federal de Pelotas, como requisito parcial à obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Mario Lucio Moreira

Coorientador: Cristiane Wienke Raubach

Pelotas, 2015

Efracio Mamani Flores

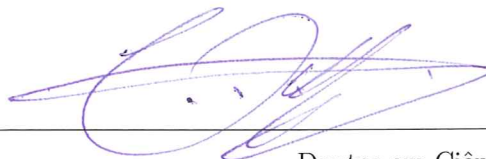
Título: Estudo das Propriedades Estruturais e Ópticas de Sistema ZnO@ZnS
core-shell, Obtidos Pelo Método Solvotérmico Assistido por Microondas

Dissertação aprovada, como requisito parcial, para obtenção do grau de Mestre em Física,
Programa de Pós-Graduação em Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade
Federal de Pelotas.

Data da Defesa: 25 de Agosto de 2015

Banca examinadora:


Mário Lúcio Moreira (Orientador)



Doutor em Ciências

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

Maurício Jeomar Piotrowski



Doutor em Física

Universidade Federal de Pelotas-UFPEL

Tatiana Martelli Mazzo



Doutora em Química

Universidade Federal de São Paulo-UNIFESP

“Há pessoas que lutam um dia e são boas, há outras que lutam um ano e são melhores, há aquelas que lutam muitos anos e são muito boas, mas há pessoas que lutam a vida toda, estas são imprescindíveis”.

BERTHOLD BRECHT.

*Dedico esta dissertação à pessoa que mora em meu coração:
A minha Vida, Alison.*

AGRADECIMENTOS

Nesta noite memorável da minha vida, momento em que termino de escrever esta dissertação, desejo em primeiro lugar, conferir minha gratidão a Deus, o Todo Poderoso, que me deu forças para chegar até aqui e capacitou-me para completar este trabalho de pesquisa. Na jornada, enquanto percorri o caminho para a conclusão desta tese, agradeço professores, colegas e amigos que contribuíram de diferentes formas. Neste momento minha alma se enche de gratidão a todos eles.

Quero expressar meu profundo sentimento de gratidão e respeito ao meu Orientador, Prof. Dr. Mario Lucio Moreira, pela confiança em mim depositada durante estes dois anos de incansável trabalho. Sempre me ensinou a enfrentar os momentos mais difíceis na área da pesquisa e na vida. Agradeço sua imensa paciência.

Não poderia esquecer, de agradecer imensamente a minha Coorientadora Dra. Cristiane Wienke Raubach, por suas brilhantes e valiosas ideias, sua paciência e orientação durante os meus estudos e trabalho de investigação, sem ela, jamais este projeto seria concretizado.

Gostaria de deixar também meus agradecimentos aos membros da banca que aceitaram participar de minha avaliação, Dr. Maurício Jeomar Piotrowski e Dra. Tatiana Martelli Mazzo, agradeço também aos professores Dr. Sérgio da Silva Cava, Dr. Alexandre Diehl, Dr. Elson Longo e meu amigo Rogério Almeida Gouvêa que também fizeram grandes contribuições para o desenvolvimento deste trabalho.

Desejo a todos os membros do meu grupo de Crescimento de Cristais Avançados e Fotônica (CCAF) os meus mais profundos e sinceros agradecimentos. Sempre foi um prazer e uma alegria, trabalhar e desfrutar de sua companhia e cooperação.

Para terminar, agradeço à CAPES pela bolsa de estudos. Agradeço ao curso de Pós-Graduação em Física e a todos os professores e funcionários do departamento de física da UFPEL. Aos meus amigos de sala e a todos que de alguma forma, me ajudaram a chegar até aqui. Muito obrigado a todos!

Finalmente, agradeço a você que fará uso desta dissertação para ampliar seus conhecimentos e espero que possa ajudá-lo. Vá em frente, desfrute!

RESUMO

FLORES, Efracio Mamani Flores, **Estudo das propriedades estruturais e ópticas do sistema ZnO@ZnS core-shell, obtido pelo método solvotérmico assistido por microondas** 2015, 86p. Dissertação (Mestrado em Física) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas, 2015.

Nanomateriais semicondutores do grupo II-VI foram profundamente investigados devido a suas propriedades fotofísicas únicas. Entre os compostos mais estudados podemos destacar o ZnO e ZnS que pertencem aos semicondutores do grupo II-VI e apresentam *band gaps* diretos (3.4 e 3.7 eV, respectivamente) e com energias de ligações de éxciton (60 e 40 meV respectivamente) tornando-os adequados para as aplicações optoeletrônicas. Além disso, são materiais abundantes e estáveis na natureza. Neste trabalho, relata-se um estudo experimental do sistema ZnO@ZnS *core-shell*, obtido pelo método Solvotérmico Assistido por Microondas (SAM). Parâmetros de síntese, tais como tempo, concentração do precursor e temperatura foram fixados. A fim de investigar o efeito do *shell* sobre as propriedades estruturais e ópticas, as amostras foram obtidas utilizando dois diferentes solventes, água (H_2O) e etilenoglicol (EG). As caracterizações foram realizadas por difração de raios X (DRX), espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e espectroscopia de fotoluminescência (FL). Os resultados mostram por meio da técnica de difração de raios X (DRX) a formação da fase wurzita tanto para o material do *core* (ZnO) quanto para o *shell* (ZnS), no entanto o grau de cristalinidade do *shell* é bem inferior. Foi observado um recobrimento mais homogêneo do ZnS na superfície do ZnO para amostra obtida em EG, claramente observado nas imagens de MEV. Para os resultados de FL, o sistema decorado, obtido em ambos os solventes são mais apropriado a formar um alinhamento de banda do tipo-II, levando a uma possível aplicação em células solares.

Palavras Chave: core-shell, semicondutores II-VI, Solvotérmico, propriedades ópticas

ABSTRACT

FLORES, Efracio Mamani Flores, **Approach on structural and optical properties of system ZnO@ZnS core-shell, obtained by a microwave-assisted solvothermal method.** 2015, 86p. Dissertation (Mester Degree in Physics) - Programa de Pós-Graduação em Física, Departamento de Física, Instituto de Física e Matemática, Universidade Federal de Pelotas, 2015.

Nanostructured semiconductor II-VI group were thoroughly investigated because of their unique photophysical properties. Among the most studied compounds we can highlight ZnO and ZnS which belong to semiconductors, II-VI group and exhibit band direct gaps (3.4 and 3.7 eV, respectively) and large exciton binding energies (60 and 40 meV, respectively) making them suited for optoelectronic applications. Moreover, this materials are abundant and stable in nature. In this dissertation, we report a experimental study of ZnO@ZnS core-shell prepared by a microwave-assisted solvothermal method (MAS). The synthesis parameters such as, synthesis time, precursor concentration, and temperature were fixed. In order to investigate the effect of the shell on the structural and optical properties, the samples were grown with two different solvents: water (H_2O) and ethylene glycol (EG). The characterizations of the samples were performed by X-ray diffraction, absorption spectroscopy in the UV-Vis range, scanning electron microscopy, and photoluminescence spectroscopy. Then, the results show through the X rays diffractions (XRD) the formation of wurzita phase for both material *core* (ZnO) and for *shell* (ZnS), however the crystallinity degree of ZnS shell are too low. A more homogeneous coating of ZnS on the surface of ZnO for sample obtained in EG, clearly seen in the SEM images was observed. For the results of PL, the system decorated obtained using both solvents were appropriate to form a type-II band alignment, leading to a possible application in solar cells.

Key-words: core-shell, II-VI semiconductors, Solvothermal, Optical properties

SUMÁRIO

Pág.

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

1	INTRODUÇÃO	23
1.1	Semicondutores nanoestruturados	26
1.2	Sistema <i>core-shell</i>	27
1.3	Mecanismos de formação das nanopartículas	29
1.4	Óxido de Zinco	31
1.5	Sulfeto de Zinco	32
1.6	Métodos de síntese	34
1.7	Espectroscopia de Fotoluminescência	36
2	OBJETIVOS	39
2.1	Objetivo Geral	39
2.2	Objetivos Específicos	39
3	MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	41
3.1	Materiais	41
3.2	Síntese do ZnO	41
3.3	Síntese do sistema ZnO@ZnS	43
4	CARACTERIZAÇÕES	45
4.1	Difração de raios X	45
4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	46
4.3	Espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva	47
4.4	Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível	48
4.5	Espectroscopia de espalhamento Raman	49
4.6	Espectroscopia de Fotoluminescência	51
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	53
5.1	Avaliação morfológica das amostras	53
5.2	Avaliação estrutural das amostras	59

5.3	Avaliação vibracional das amostras	63
5.4	Avaliação óptica das amostras	66
5.5	Alinhamento de banda das amostras	70
6	CONCLUSÕES	73
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	77

LISTA DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Representação esquemática do princípio de construção e de funcionamento do dispositivo	25
1.2 Representação esquemática de vias de obtenção de novas propriedades dos nanoestruturas.	27
1.3 Dependendo das propriedades dos materiais, as nanopartículas <i>core-shell</i> podem ser classificadas em quatro grandes grupos diferentes.	28
1.4 Representações esquemáticas de alinhamentos de <i>band gap</i> em heteroestruturas do tipo I e II.	29
1.5 Variação da energia livre de Gibbs de formação de uma partícula com o seu raio (r).	31
1.6 Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita	33
1.7 Representação das estruturas cristalinas de ZB e ZW (A e B).	34
1.8 Representação esquemática de um sistema hidrotérmico	35
1.9 Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e o decaimento fotoluminescente.	37
1.10 Modelo de Banda Larga	38
3.1 Descrição esquemática do método de SAM	42
3.2 Descrição esquemática da síntese ZnO.	42
3.3 Descrição esquemática da decoração ZnO com ZnS.	43
4.1 Diagrama esquemático de reflexão de Bragg dos planos da rede cristalina tendo distância interplanar "d" entre dois planos de rede.	45
4.2 Diagrama esquemático da microscopia eletrônica de varredura	47
4.3 Diagrama esquemático da espectrometria de fluorescência de raios X	48
4.4 Um diagrama esquemático da instalação FL	52
5.1 Imagem de MEV da amostra de ZnO sintetizado em H_2O	53
5.2 Imagem de MEV da amostra de ZnO sintetizado em EG.	54
5.3 Visão esquemática da síntese de ZnO em microondas.	56
5.4 Imagem de MEV da amostra de ZnO@ZnS decorado em H_2O	57
5.5 Imagem de MEV da amostra de ZnO@ZnS decorado em EG.	58
5.6 Espectros de EDX da amostra ZnO@ZnS em EG, Os análises se fizeram em ponto pt1 da superfície.	58
5.7 Difractogramas de Raios-X das amostras sintetizado em 130 °C em H_2O	60
5.8 Difractogramas de Raios-X das amostras sintetizadas a 130 °C em EG.	60

5.9	Difratogramas de Raios-X do ZnO (EG) após calcinação.	61
5.10	Curva de análises de TG de ZnO em EG.	62
5.11	Difratogramas de Raios-X do ZnO sintetizado em 130 °C O desenho da célula unitária no modelo do padrão de difração de raios-x para refinar a estrutura cristalina com o método de Rietveld.	62
5.12	Espectro Raman das amostras obtidas em H_2O	64
5.13	Espectro Raman das amostras obtidas em EG.	65
5.14	Espectros de UV-Vis das amostras obtidas em H_2O	66
5.15	Espectros de absorbância UV-Vis das amostras obtidas em EG.	67
5.16	Espectros de fotoluminescência das amostras sintetizadas em H_2O	68
5.17	Espectros de fotoluminescência para amostras sintetizadas em EG.	69
5.18	A diagrama esquemático com valores de <i>band gap</i> e seu correspondente FL para as ZnO@ZnS (H_2O e EG).	70

LISTA DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
1.1 Uma comparação das propriedades físicas de ZnO e TiO_2	23
1.2 Parâmetros estruturais do sulfeto de zinco nas fases ZB e ZW	34
3.1 Tabela de materiais	41
3.2 As concentrações de íons de zinco, solvente utilizado nas amostras sintetizadas pelo método SAM.	43
4.1 Tabela de Modos Raman	50
5.1 Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Band gap	–	Banda proibida situada entre a BV e a BC
BC	–	Banda de Condução
BV	–	Banda de valência
NCs	–	Nanocristais
FL	–	Fotoluminescência
MO	–	Microondas
UV-Vis	–	Ultravioleta Visível
λ	–	Comprimento de onda
E_g	–	Band gap
t_c	–	tamanho de cristalito
ZB	–	Estrutura blenda de zinco
ZW	–	Estrutura Wurtzita
MEV	–	Microscopia eletrônica de varredura
PTFE	–	Politetrafluoretileno
SAM	–	Solvotérmico Assistido por Microondas
DRX	–	Difração de Raios X
NPs	–	Nanopartículas

1 INTRODUÇÃO

Aproveitamento d energia solar utilizando a tecnologia fotovoltaica está sendo amplamente reconhecido como um componente essencial da futura produção global de energia. *Dye-sensitized solar cells (DSSCs)* ou chamados também como células solares sensibilizadas com corante, como se mostra a esquema na Figura 1.1, são promissores para dispositivos fotovoltaicos de baixo custo e alta eficiência de conversão de energia solar para eléctrica. A configuração básica de *DSSCs* consiste de um semiconductor de *band gap* amplo e área de superfície grande, um corante como sensibilizador e um electrólito. O semiconductor mais utilizado atualmente em células solares com corante é o TiO_2 com uma energia de *band gap* de ($E_g = 3.2eV$) para esta finalidade [1, 2]. Entretanto, estudos recentes sobre o semiconductor de ZnO mostram seu potencial para ser um material alternativo afim de otimizar o desempenho de solares sensibilizadas por corante [3, 4]. A surgimento de ZnO como alternativa se deve a um *band gap* semelhante à do TiO_2 , por outro lado apresenta uma maior mobilidade eletrônica e uma menor taxa de recombinação em comparação ao TiO_2 [5, 6]. Além disto, o semiconductor ZnO pode ser sintetizado em uma variedade de nanoestruturas e sua morfologia pode ser modificada facilmente utilizando diferentes métodos físico-químicos [7, 8]. Entre as diferentes nanoestruturas, aquelas com morfologia de nanofios são as mais atraentes à medida que facilitam o transporte de elétrons devido ao crescimento orientado em uma dada direção cristalográfica. *trapping/detrapping* [9, 10]. Nanofios de TiO_2 não propiciam boa mobilidade de cargas pois tendem a formar uma estrutura policristalina [11]. Por outro lado, os nanofios de ZnO devido a uma nanoestrutura bem alinhada permite o transporte de elétrons rápido com um grande coeficiente de difusão eletrônica como se mostra na Tabela 1.1. Apesar do grande potencial, a eficiência da célula de *DSSCs* basados em nanofios de ZnO é ainda mais baixa do que aqueles basados em nanopartículas de TiO_2 . A baixa eficiência de conversão das células de ZnO basados em *DSSCs* é principalmente devido à recombinação dos elétrons injetados no ZnO tanto pelo corante quanto pelo electrólito redox, o que reduz a eficiência da célula [12, 13].

Tabela 1.1 - Uma comparação das propriedades físicas de ZnO e TiO_2 , [14].

Propriedades físicas	ZnO	TiO_2
Estrutura de cristal	rocksalt,ZB, e ZW	rutile, anatase.
<i>Band gap</i> [eV]	3.1-3.4	3.0-3.2
Mobilidade Elétron [cm^2Vs^{-1}]	205-300 (bulk),1000(nanofio)	0.1-4
Massa efetiva elétrons [m_e]	0.26	9
Coefficiente difusão elétrons [cm^2s^{-1}]	5.2(bulk), 1.8×10^{-3} (nanofio)	0.5(bulk)

Na última década, o interesse da pesquisa em semicondutores de *band gap* largo, como o

óxido de zinco (ZnO) aumentou. As propriedades únicas e excelentes desse material, como a alta mobilidade eletrônica, alta condutividade térmica, boa transparência, amplo *band gap* direto (3.1 - 3.4 eV) e a grande energia de fotoexcitação (60 meV) à temperatura ambiente. Estas propriedades tornam o ZnO um material promissor para aplicações, tais como, dispositivos ópticos, diodos emissores de luz, células solares e dispositivos eletroluminescentes [15–18]. O espectro de FL do ZnO exibe duas bandas de emissão, uma na região do UV e a outra é uma banda larga na região do visível. A banda larga de emissão na região visível (420 nm - 750 nm) é atribuída a defeitos profundos na estrutura cristalina do ZnO, os quais afetam diretamente suas propriedades ópticas e elétricas [19, 20]. Neste contexto, a eficiência das células solares com corantes ou *DSSCs* ainda é limitada pela baixa concentração dos portadores de carga (elétrons e buracos), por conseguinte, as excelentes propriedades do ZnO podem ser melhoradas, criando sistemas combinados com outros materiais semicondutores, por exemplo, do tipo *core-shell*.

A abordagem de Lei *et al* [21], para melhorar o desempenho das *DSSCs* decorando a superfície do nanofio de ZnO com outro semicondutor se mostra promissora em diminuir a taxa de recombinação. O grupo de óxidos semicondutores do tipo II-VI na configuração de *core-shell* são materiais com grande potencial para aplicações eletrônicas [22–24].

A formação de nanofios *core-shell* também resulta em uma barreira de energia entre o *core* e o *shell* reduzindo assim as taxas de recombinação. Na literatura recente, existem muitos trabalhos sobre o efeito da decoração de *shell* ZnS sobre os nanofios de ZnO para superar as limitações acima referidas [25–27]. Estes autores demonstraram que a camada de ZnS é uma opção viável como uma camada em *shell* sobre os nanofios de ZnO para a aplicação de células solares. As vacâncias de oxigênio de nanofios de ZnO que são responsáveis pela alta taxa de recombinação de elétrons em *DSSCs* foram preenchidas por átomos de enxofre da camada ZnS. O sulfeto de zinco (ZnS) pertence à classe de semicondutores II-VI com duas estruturas cristalinas possíveis (cúbica e hexagonal) e, devido ao seu amplo *band gap* (3.65-3.70 eV) pode ser usado para decorar a superfície de ZnO [28]. A formação de um *shell* de ZnS sobre o nanofio de ZnO *core* resulta em um alinhamento de banda do tipo II de heteroestruturas através da indução de separação de cargas na interface entre os dois materiais diferentes [29–32]. Assim, os elétrons e buracos estão localizados em diferentes regiões das nanoestruturas e isso ajuda a reduzir a taxa de recombinação dos portadores de carga. O alinhamento banda do Tipo II também formam configurações de alinhamento da banda de condução adequadas para facilitar a transferência de elétrons.

Recentemente, uma ampla variedade de técnicas de síntese química foram demonstradas com alta eficiência para obter sistemas de ZnO@ZnS *core-shell*, tais como co-precipitação, sol-gel, método hidrotérmico e solvotérmico [33, 34]. Entre estes métodos de síntese, o

solvotérmico assistido por microondas tem atraído muita atenção, devido a formação de partículas bem cristalizadas assim como um processo de nucleação homogêneo. Além disso, a eliminação da etapa de calcinação pela associação da radiação microondas reduz o consumo de energia tornando a técnica amigável ao meio-ambiente [35,36].

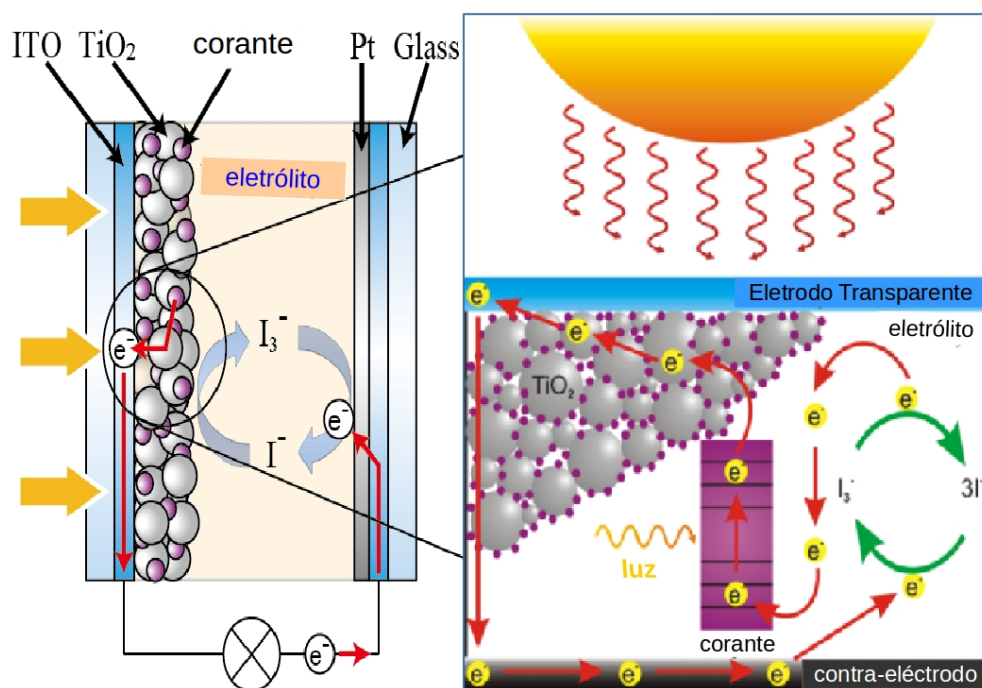


Figura 1.1 - Representação esquemática do princípio de construção e de funcionamento do dispositivo. Adaptado de [14].

O presente trabalho tem como objetivo investigar as propriedades ópticas e estruturais do sistema ZnO@ZnS *core-shell* utilizando dois solventes diferentes, H_2O e etilenoglicol, para logo determinar quais dos solventes apresentará as melhores propriedades para aplicação do sistema ZnO@ZnS em uma célula solar sensibilizada por corante. Para esta finalidade, ZnO@ZnS foram preparados utilizando o método solvotérmico assistido por microondas (SAM). A fim de caracterizar as propriedades estruturais do sistema ZnO@ZnS *core-shell* foram utilizados DRX, espectroscopia Raman e MEV. As propriedades ópticas foram investigadas usando medidas de UV-visível e de fotoluminescência (FL).

1.1 Semicondutores nanoestruturados

Uma nanoestrutura é uma estrutura de tamanho intermediário entre as estruturas macroscópicas e moleculares. Ao descrever nanoestruturas é necessário diferenciar entre o número de dimensões em nanoescala. As superfícies de nanoestrutura têm uma dimensão na escala nanométrica, ou seja, somente a espessura da superfície de um objeto é entre 0,1 e 100 nm. Nanotubos tem duas dimensões em nanoescala, ou seja, o diâmetro do tubo é de entre 0,1 e 100 nm; o seu comprimento pode ser muito maior. Finalmente, as nanopartículas esféricas têm três dimensões em nanoescala, ou seja, a partícula é entre 0,1 e 100 nm, em cada dimensão espacial. O termo nanoestrutura é muitas vezes usado quando se refere a semicondutores nanoestruturados.

Semicondutores nanoestruturados têm, por definição, uma ou duas dimensões, e nessa faixa (≤ 100 nm) mostram novas propriedades a partir de seus materiais *bulk*. A síntese, caracterização e aplicações de nanopartículas estão entre os setores mais importantes da ampla gama de áreas de nanotecnologia que caem sob a cobertura geral de "nanotecnologia". Nos últimos anos, as nanopartículas têm sido o centro das atenções dos pesquisadores no campo como a transição de micropartículas a nanopartículas foi observado para levar a enormes mudanças nas propriedades físicas e químicas de um material. As características mais importantes, entre muitos outros, em nanoescala são como se segue: em primeiro lugar, com o pequeno tamanho das partículas predominam os efeitos quânticos como no caso de *quantum dots*. Em segundo lugar, o aumento da área de superfície em relação ao volume leva a um aumento no domínio dos átomos da superfície sobre as propriedades dos materiais [37, 38].

Inicialmente os pesquisadores estudaram as nanopartículas individuais, porque tais partículas têm propriedades muito melhores do que os materiais *bulk* como se mostra na Figura 1.2. Mais tarde, no final de 1980, os pesquisadores descobriram que as nanoestruturas heterogêneas, composta de dois semicondutores ou mais têm uma melhor eficiência do que suas individuais correspondentes; em alguns casos, eles até desenvolvem algumas novas propriedades. Mais recentemente, durante o início da década de 1990, os pesquisadores sintetizaram nanoestruturas semicondutoras multicamadas concêntricas com o fim de melhorar as propriedades de tais materiais semicondutores. Assim, posteriormente a terminologia *core-shell* foi adaptado. Além disso, tem havido um aumento gradual na atividade de pesquisa devido à imensa demanda de mais e mais materiais avançados impulsionado pela demanda de tecnologia moderna. Simultaneamente, o avanço das técnicas de caracterização também ajudou a estabelecer as estruturas destes diferentes nanoestruturas de *core-shell*.

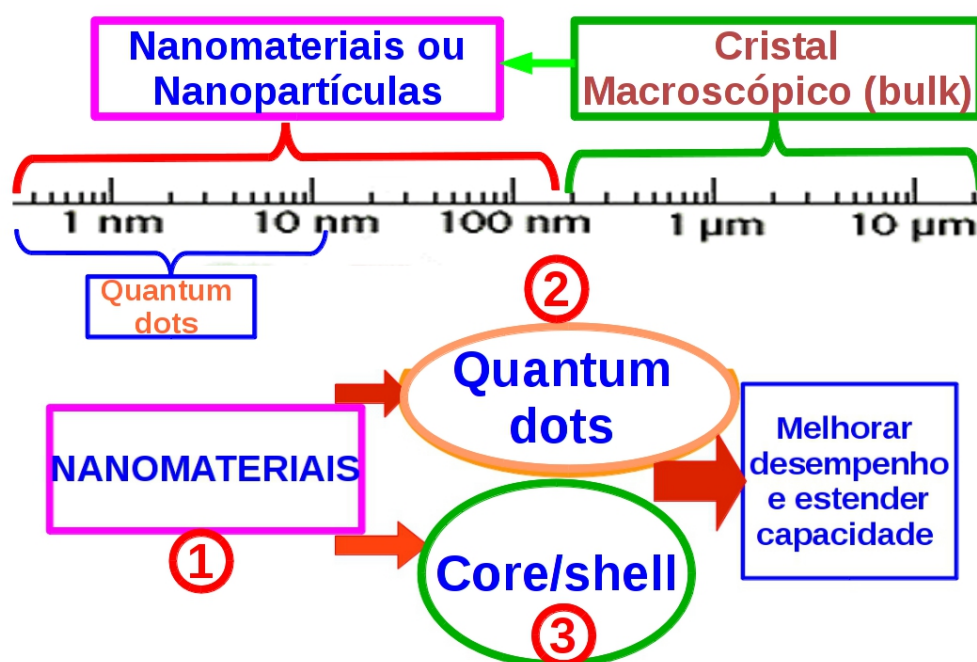


Figura 1.2 - Representação esquemática de vias de obtenção de novas propriedades dos nanoestruturas.

1.2 Sistema *core-shell*

As nanopartículas podem ser categorizadas com base em materiais simples ou múltiplos e nanopartículas compostas ou *core-shell*. Em geral, as nanopartículas simples são feitas de um material único; no entanto, como o nome implica, as partículas *core-shell* são constituídas por dois ou mais materiais. As nanopartículas de tipo *core-shell* podem ser amplamente definidas como compreendendo um *core* (material interno) e uma *shell* (material da camada externa). Proporcionando uma diversidade de combinações incluindo compostos inorgânicos e orgânicos como se mostra na Figura 1.3. [24]. O posicionamento dos materiais nesse sistema (*core* ou *shell*) depende da aplicação desejada. A interação das cargas na interface entre o *core* e a camada, ou entre as camadas, é fundamental para a determinadas aplicações [27].

Os sistemas *core-shell* podem ser divididos em diferentes tipos, Tipo-I e Tipo-II como observado na Figura 1.3 [27].

Materiais *shell* com *band gap* grande (Tipo I). Nesta categoria, a energia do *band gap* do material *shell* é mais grande do que o *band gap* do material de *core*. Os elétrons e buracos estão confinados dentro da área do *core*, porque tanto a bordas da banda de condução e de valência do *core* estão localizados na energia de *band gap* do *shell* [23]. A Figura 1.4a

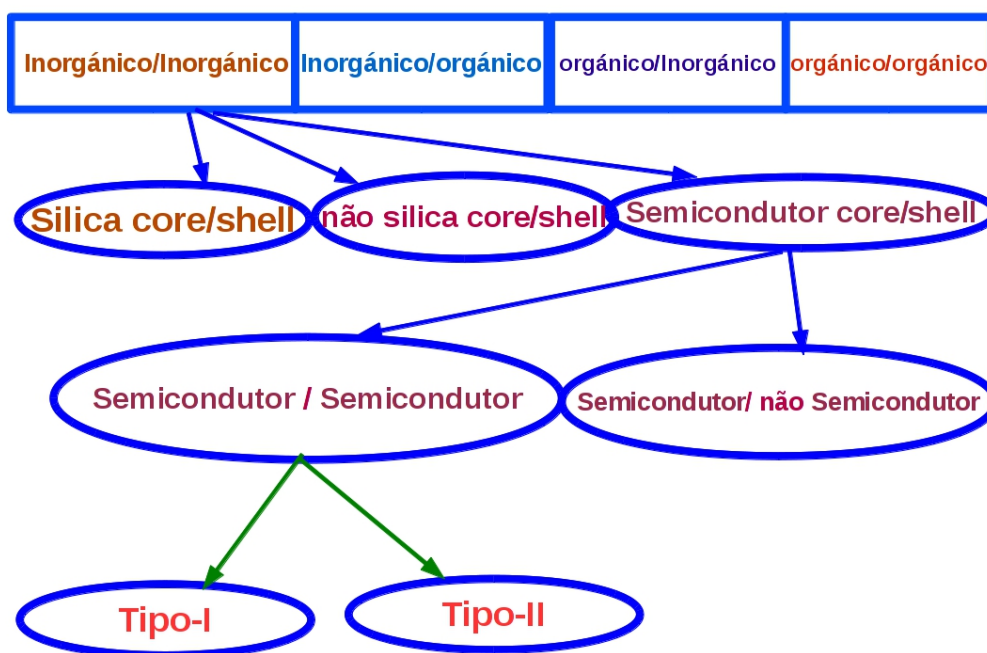


Figura 1.3 - Dependendo das propriedades dos materiais, as nanopartículas *core-shell* podem ser classificadas em quatro grandes grupos diferentes.

mostra esquematicamente a estrutura tipo-I, onde a energia banda de condução do *shell* é mais grande (o material de *band gap* grande) do que a do *core*. Este arranjo de níveis de energia é crucial para confinar os elétrons e buracos no material do *core*. O *shell* é usado para passivar a superfície do *core* com o objetivo de melhorar as suas propriedades ópticas.

Os materiais como *core* e *shell* tem *band gap* de tipo escalonado, o tipo II em contraste com o do tipo I, tem tanto as bandas de condução e de valência do *core* superior à do *shell*. Como resultado, os portadores são na sua maioria confinados para o *core* no tipo II, enquanto para o tipo I ficam confinados no *shell*. Portanto, o gradiente de energia nas interfaces existentes tende a separar espacialmente os elétrons e buracos em lados diferentes da heterojunção [39].

Um diagrama esquemático de um *core-shell* de tipo II é mostrado na Figura 1.4b. Por causa da separação espacial dos elétrons e buracos, este tipo de *core-shell* deverá ter muitas propriedades novas, incluindo tempos de decaimento éxciton mais longos do que tipo I. Por exemplo, estas estruturas podem permitir o acesso a comprimentos de onda que seriam de outra forma disponível para um único material. Além disso, nanocristais tipo II são mais adequados para aplicações fotovoltaicas ou fotocondução por causa da

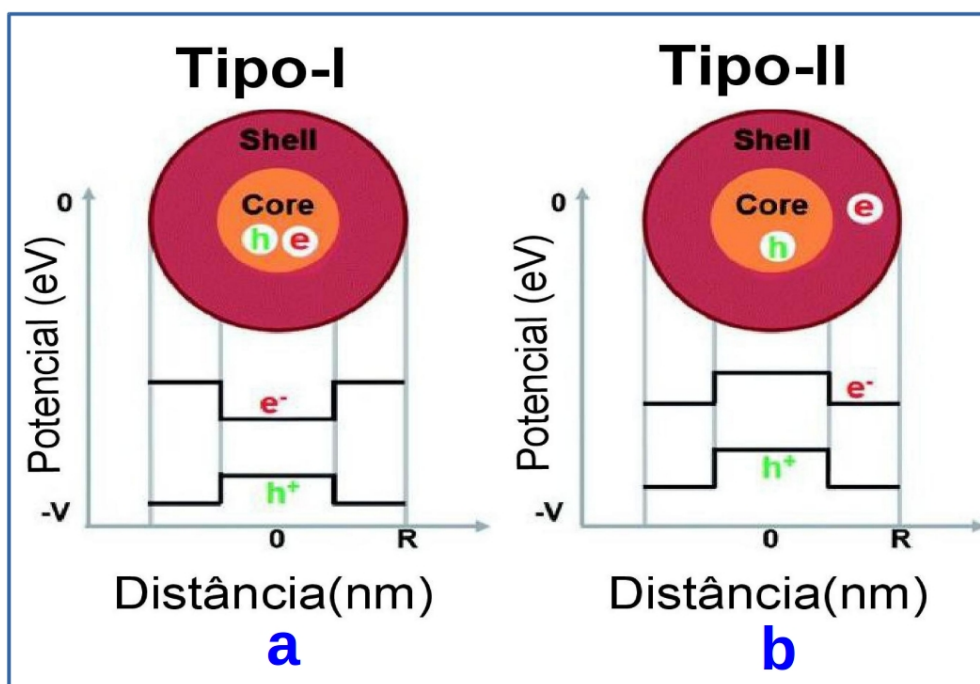


Figura 1.4 - Representações esquemáticas de alinhamentos de *band gap* em heteroestruturas do tipo I e II. Para o tipo-I, os elétrons foto gerados e buracos estão todos localizados no material *core*; para o tipo-II, os elétrons excitados são localizados no material *shell* e os buracos estão localizados no material *core*. Adaptado de [23].

separação de cargas nas mais baixas estados excitados.

1.3 Mecanismos de formação das nanopartículas

Durante muitos anos, o processo de nucleação e do crescimento das nanopartículas foram descritos através da nucleação explosão Lamer et al. [40] e seguindo a maturação de Ostwald Lamer et al [41] para descrever a mudança no tamanho das partículas. Este processo foi inicialmente modelado por Reiss [42]. A elucidação desses mecanismos foi possível graças às medidas *in* e *ex-situ*, tal como a espectroscopia UV-vis muito comum para determinar o tamanho das partículas com base nas fórmulas empíricas [43, 44]. Em um estudo mais recente, com a utilização de espalhamento de raios X de baixo ângulo (conhecido como SAXS) e microscopia de transmissão (MET), foi possível obter informações mais detalhadas sobre o crescimento das nanopartículas [45].

O processo de formação das nanopartículas é dividido em duas etapas: a nucleação, que consiste na primeira associação instável das espécies para formar o núcleo e o crescimento, que corresponde ao aumento do tamanho do núcleo de forma estável, que por sua vez pode estar subdividido em dois tipos conhecidos como, *ostwald ripening* (OR) e *oriented*

attachment (OA). Para analisar estes mecanismos considera-se como sistemas modelo os nanocristais esféricos. Quando se assume um núcleo esférico com um raio r , a variação da energia livre de Gibbs ou energia de volume ($\Delta\mu_\nu$), pode ser descrita por:

$$\Delta\mu_\nu = \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_\nu. \quad (1.1)$$

Entretanto, esta redução da energia (livre do cristal deve ser negativa como se mostra na Figura 1.5) é contra-balanceada pela introdução da tensão superficial do sólido-líquido, acompanhada com a formação da nova fase. E isto resulta em um aumento na energia de superfície, $\Delta\mu_s$, deste sistema:

$$\Delta\mu_s = 4\pi r^2 \gamma. \quad (1.2)$$

Onde γ é a tensão superficial por unidade de área. A variação total do potencial químico para a formação do núcleo, ΔG , é dada pela Eq (1.3):

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma + \frac{4\pi r^3}{3} \Delta G_\nu. \quad (1.3)$$

Onde essa variação de energia livre global, ΔG , é a soma da energia livre devido à formação do volume de uma nova fase e a energia devido à nova superfície criada, para partículas esféricas.

A própria energia livre do cristal, ΔG_ν é dependente da temperatura T , constante de Boltzmann k_B , a supersaturação da solução (S), e o seu volume molar, ν . ΔG_ν é definido na Eq (1.4)

$$\Delta G_\nu = \frac{-k_B T \ln(S)}{\nu}. \quad (1.4)$$

Devido à energia livre de superfície sempre ser positiva e a energia livre do cristal sempre ser negativa, é possível encontrar um máximo de energia livre que o núcleo irá tornar-se estável pela diferenciação do ΔG com respeito a r e defini-lo a zero, $d\Delta G/dr = 0$, o que resulta na energia livre crítica, Eq (1.5). A propósito, o raio crítico é definido na Eq (1.6):

$$\Delta G_c = \frac{4\pi \gamma r_c^2}{3} = \Delta G_c^{homo}. \quad (1.5)$$

$$r_c = \frac{-2\gamma}{\Delta G_v} = \frac{2\gamma\nu}{k_B T \ln(S)} \quad (1.6)$$

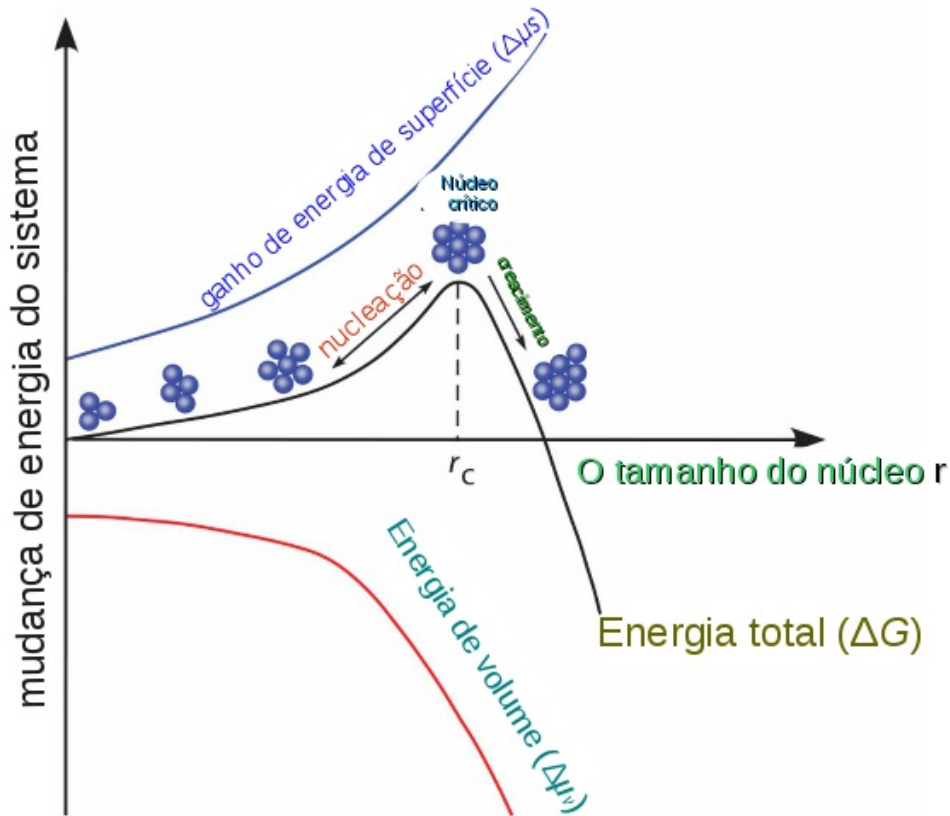


Figura 1.5 - Variação da energia livre de Gibbs de formação de uma partícula com o seu raio (r). Partículas que possuírem tamanho abaixo de (r_c) são instáveis e tendem a dissolver. Por outro lado, as partículas que possuírem tamanho acima de (r_c) são estáveis e deverão crescer. Adaptado de [43].

Este raio crítico corresponde ao tamanho mínimo em que uma partícula pode sobreviver na solução sem ser redissolvida. O mesmo é verdade para a energia livre da partícula, onde uma energia livre crítica é necessária para obter partículas estáveis dentro da solução, ilustrado na Figura 1.5. Para um dado valor de S , todas as partículas com $r > r_c$ vão crescer enquanto todas as partículas com $r < r_c$ vão dissolver.

1.4 Óxido de Zinco

Na última década o interesse da pesquisa global em semicondutores com o *band gap* largo tem sido atraído para o óxido de zinco (ZnO) devido às suas excelentes propriedades

como um material semiconductor. A alta mobilidade dos elétrons, alta condutividade térmica, boa transparência, o *band gap* (3,1-3,4 eV), grande energia de ligação de éxciton (60 meV) e a facilidade em obter as nanoestruturas torna ZnO adequado para dispositivos optoeletrônicos, eletrônicos transparentes, sensores entre uma ampla gama de aplicações [46, 47].

A maioria dos compostos binários do tipo II-VI cristalizam tanto na forma hexagonal (wurtzita, *wurtzite* (B4)), cúbica (blenda de zinco) *zinc blende*¹ (B3), e *rocksalt* (*Rochelle salt*)² (B1). Tal como é mostrado esquematicamente na Figura 1.6. B1, B3 e B4 representam as três fases na conotação *Strukturbericht*³, a fase termodinamicamente estável é a de simetria wurtzita. A estrutura de ZnO possui estrutura cristalina hexagonal do tipo wurtzita à temperatura ambiente (cerca de 300 K) com parâmetros de rede $a = 3,2495 \text{ \AA}$ $c = 5,2069 \text{ \AA}$ grupo espacial $P6_3mc$, na qual os átomos de oxigênio estão empilhados de forma hexagonal compacta e os átomos de zinco ocupam metade dos interstícios tetraédricos [48].

É sabido que o ZnO pode apresentar bandas de luminescência nas regiões ultravioleta, azul, verde, amarelo e vermelho, sendo a verde a principal emissão. Estas emissões estão associadas com os diferentes defeitos do material, sendo que a origem e o entendimento do mecanismo responsável pela emissão na região visível ainda é altamente controverso devido à complexidade dos processos que o originam. As principais discussões levam à presença de níveis eletrônicos intermediários, situados na banda proibida, que levam à transições eletrônicas, reforçando a hipótese de que a luminescência do ZnO, quando excitado com comprimentos de onda abaixo de 385 nm (3,22 eV), seja decorrente do excesso de zinco intersticial, ou vacâncias de oxigênio [48].

1.5 Sulfeto de Zinco

ZnS é um importante semiconductor com um *band gap* direto e tem atraído o interesse de pesquisas devido à sua variedade de aplicações, tais como revestimento óptico, modulador eletro-óptico, fotocondutores, sensores ópticos, fósforos, refletor, filtro dielétrico, janelas, a tela de emissão de campo e outros materiais emissores de luz [49]. Tem uma

¹O termo *zinc blend* é derivado de compostos tais como ZnS, o qual pode estar tanto nas fases cúbica e hexagonal. No qual o termo tem sido usado ambigualmente para semicondutores compostos com simetria cúbica. A expressão correta que deve ser usada para a fase cúbica de ZnO, GaN na atualidade, é *sphalerite*.

²Também chamado Seignette salt - nomeado após Pier Seignette de La Rochelle, na França, que foi o primeiro a preparar *potassium sodium tartrate tetrahydrate* ($KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$) em 1675 e determinou a sua estrutura.

³*Strukturbericht*, nos relatórios cristalográficos originais. De 1919 a 1939, em que foram publicados na Alemanha. Desde então, eles tem sido publicados nos Estados Unidos nos termos *Structure Reports, Acta Crystallographica* pela União Internacional de Cristalografia.

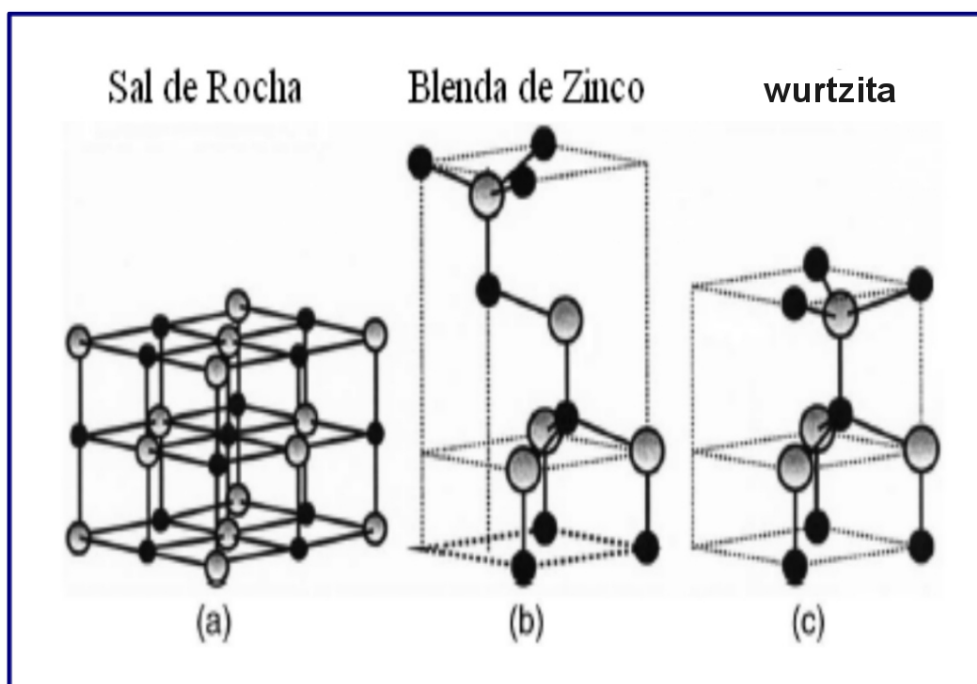


Figura 1.6 - Estruturas cristalinas do ZnO (a) Sal de rocha, (b) Blenda de zinco e (c) Wurtzita, onde as bolas em cinzas e em preto representam zinco e oxigênio, respectivamente. Adaptado de [48].

melhor estabilidade química do que outros sulfetos metálicos. Sua estrutura atômica e propriedades químicas são comparáveis ao ZnO. No entanto, certas propriedades relativas ao ZnS são únicas e vantajosas comparado ao ZnO. Citando algumas, ZnS possui maior *band gap* do que o ZnO e portanto é mais adequado para dispositivos tais como sensores/fotodetectores. O ZnS é tradicionalmente o candidato mais aceitável para dispositivos eletroluminescentes. Entretanto, as nanoestruturas de ZnS não tem sido investigadas em detalhes quando comparadas às nanoestruturas de ZnO.

A fase ZnS possui dois alótropos comumente disponíveis: uma fase cúbica com estrutura de Blenda de Zinco (ZB) e outra fase hexagonal com estrutura wurtzita (ZW) A forma cúbica (ZB) é a forma estável a baixas temperaturas, enquanto a fase hexagonal (ZW) é o polimorfo que se forma em altas temperaturas (aproximadamente 1296 K para o *bulk*) [50]. Para comparação, a Figura 1.7 (A e B) ilustra duas imagens diferentes dessas estruturas. ZB consiste de átomos de Zinco (Zn) e Enxofre (S) coordenado tetraedricamente, enquanto na estrutura ZW, Os parâmetros de rede da estrutura ZB e ZW são apresentados na Tabela 1.2.

Além disso, diminuir o tamanho das partículas do ZnS, assim como sua forma, influenciam diretamente em suas propriedades ópticas, eletrônicas e também, na temperatura

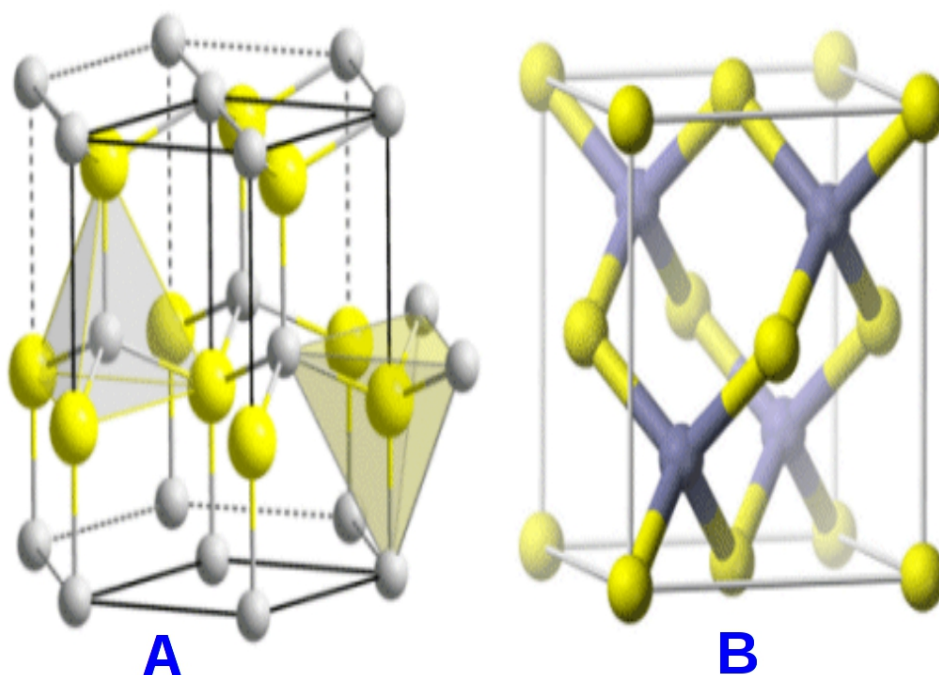


Figura 1.7 - Representação das estruturas cristalinas de ZB e ZW (A e B). Adaptado de [51].

Tabela 1.2 - Parâmetros estruturais do sulfeto de zinco nas fases ZB e ZW, [51].

		Esfarelita	Wurtzita
Parâmetros de rede	a	5,41Å	3,82Å
Parâmetros de rede	c	5,41Å	6,26Å
Z(átomos por cela unitária)		4	2
Grupo Espacial		F4-3m	$P6_3mc$

de transição de fase dos dois alótropos. Dependendo do tamanho das nanopartículas, a estrutura ZW se torna estável em baixas temperaturas.

1.6 Métodos de síntese

Em sínteses solvotérmicas, implica o uso de solventes como água (H_2O), etilenoglicol (EG) ou a mistura de mais de um solvente, acima da sua temperatura de ebulição, em recipientes selados, sendo usadas na produção de materiais sólidos e, recentemente, nanopartículas [52]. No sistema solvotérmico, a pressão será autogerada pela ebulição do solvente. Antes do processo de aquecimento são adicionados ao(s) solvente(s), os precursores referentes ao composto a ser sintetizado, os quais devem ser solúveis neste meio (solvente). O uso de recipientes selados e a utilização de temperaturas na faixa de 130 °C à 200 °C fazem com que sejam atingidas altas pressões, tornando possível a obtenção de fases estáveis, as

quais apenas seriam obtidas por tratamentos térmicos a altas temperaturas [53].

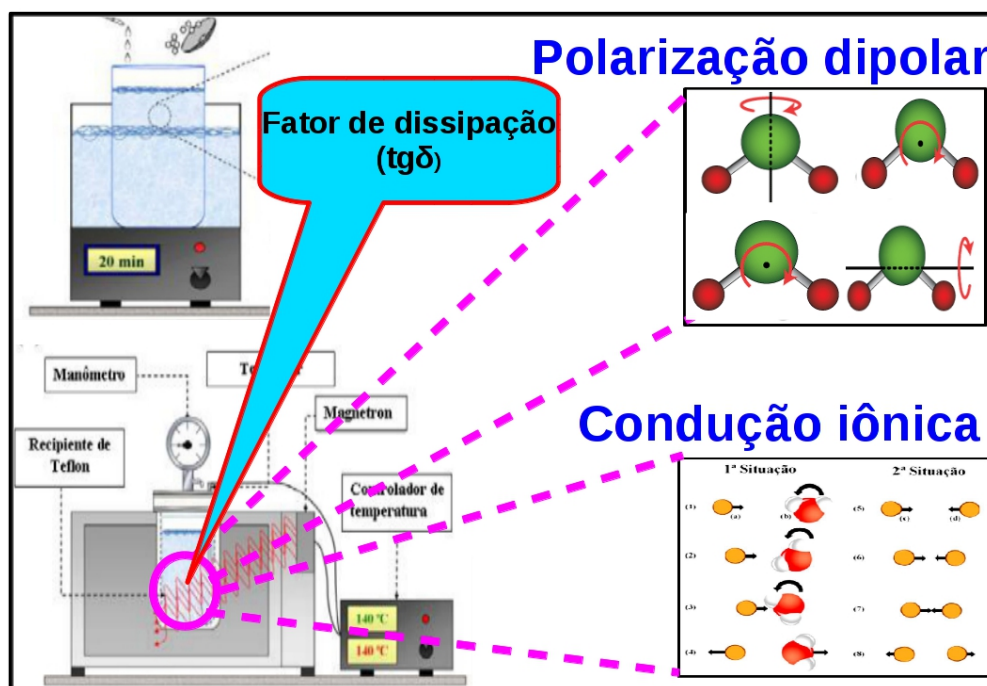


Figura 1.8 - Representação esquemática de um sistema hidrotérmico. Adaptado de [51].

O funcionamento do método mencionado acima consiste em um microondas com um dispositivo de controle acoplado e um compartimento adequado para a célula reacional. A célula reacional é constituída por: válvula de segurança; monômetro, para monitoramento da pressão; compartimento reacional; e termopar, para verificação da temperatura do meio. O compartimento reacional é feito de PTFE (politetrafluoretileno) por ser um material transparente às radiações de microondas e praticamente inerte [51]. A Figura 1.8. ilustra uma representação esquemática de um típico funcionamento do método.

A incidência da radiação eletromagnética (microondas) sobre a solução gera um alinhamento dos dipolos ou íons com o campo elétrico oscilante, produzindo continuamente um realinhamento em relação ao campo. Considerando que a resposta das oscilações do campo elétrico não são completamente eficazes devido ao atrito molecular e da perda dielétrica, uma parte significativa da radiação será transformada em calor [54]. Tal fato será abordado mais adiante quando discutiremos a nucleação sendo influenciada pelo solvente.

1.7 Espectroscopia de Fotoluminescência

Espectroscopia de luminescência é uma ferramenta importante e poderosa para analisar o comportamento óptico dos materiais, especialmente para semicondutores. Processos de luminescência são originários de diferentes excitações que podem produzir livres de elétrons/buracos e os seus pares (e-h). Esses portadores podem recombinar-se através de seu *band gap* ou por defeitos e impurezas relacionadas com níveis intermédios e emitem fótons. As excitações podem ser (i) uma luz monocromática intensa de um fonte de laser, (ii) um feixe de elétrons incidente. Estes procedimentos são conhecidos como emissão de fotoluminescência (FL) e catodoluminescência (CL), respectivamente.

Em particular, dos inúmeros tipos de luminescência, a FL é uma das mais conhecidas. Esta propriedade óptica é frequentemente verificada em materiais com características semicondutoras. De modo geral, após a excitação mediante a absorção de fótons, os elétrons que foram excitados da banda de valência (BV) para a banda de condução (BC) não permanecem por muito tempo nos estados de energia situados na BC. Durante a etapa de decaimento, os processos de recombinação de elétrons podem ser de duas maneiras: não radiativa e radiativa. A recombinação não radiativa ocorre quando o intervalo entre os níveis de energia é pequeno, dissipando então parte da energia eletrônica em térmica para a rede cristalina via excitação de fônons. Para tanto, geralmente quando há um grande afastamento dos estados energéticos como em transições do tipo banda a banda, as recombinações radiativas podem predominar por meio da liberação parcial da energia eletrônica sob a forma de fótons. A Figura 1.9 ilustra os processos competitivos de recombinação eletrônica.

Existem dois tipos de FL: a fluorescência e a fosforescência. A fluorescência, a energia responsável pela transição eletrônica não envolve uma mudança no spin eletrônico (estado singleto) e, conseqüentemente, apresenta um tempo de vida relativamente curto de 10^{-5} a 10^{-8} segundos, levando a uma emissão rápida. Na fosforescência, ocorre uma mudança de spin eletrônico (estado tripleto), que, por isso, levam tempo maior para decair (10^{-4} até vários segundos). Em ambos os casos ocorrem processos de emissão radiativa que podem ser precedidos ou não de uma recombinação não-radiativa.

Para explicar a origem da FL em semicondutores, alguns pesquisadores sugeriram modelos e ou mecanismos. Dentre os modelos de FL podemos destacar vários: O Modelo de Blasse está baseado na transição direta de elétrons da BV para a BC, mas este modelo era muito limitado, pois não explicava a procedência das emissões FL de banda larga verificado em vários tipos de materiais [56]. O outro modelo de Korzhik é praticamente uma modificação do modelo proposto por Blasse [57]. O modelo de Leonelli leva em

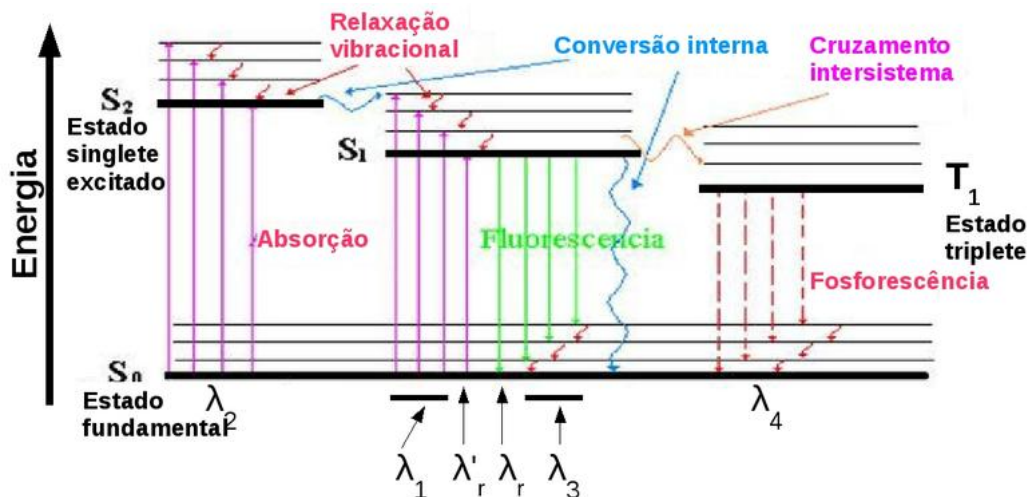


Figura 1.9 - Diagrama esquemático das possíveis transições dentre níveis energéticos durante a excitação e o decaimento fotoluminescente. Adaptado de [55].

consideração a polarização da rede cristalina. Nesse modelo é proposto que durante a excitação, os movimentos dos elétrons poderiam interagir com os átomos constituintes do cristal, causando deformações estruturais (efeito chamado de polaron) [55].

Recentemente o modelo de Banda Larga foi proposto, e tem sido bem aceito. O modelo de banda larga implica na existência de ordem-desordem estrutural nos *clusters* a curto, médio ou longo alcance. A Figura 1.10 mostra depois do decaimento, as contribuições dos diferentes estados de energia resultam em um espectro de FL de banda larga, abrangendo certa região ou todo o espectro eletromagnético visível. A ordem a longo alcance é característica típica de materiais cristalinos, onde é evidenciado um elevado grau de periodicidade no arranjo tridimensional da rede cristalina. Os compostos ditos altamente desordenados ou amorfos podem exibir certo grau de organização local ou de curta distância, levando em consideração a coordenação dos átomos com seus vizinhos. Quando há uma ligeira modificação na posição de equilíbrio dos átomos de um *cluster* via distorção de ângulos diedros, diz-se então que há uma desordem a média distância [58].

Nos últimos anos, analisando as teorias e as suposições que giram em torno do comportamento dos espectros de FL do ZnO e ZnS (ZnO@ZnS), é possível concluir que existem ainda limitações e/ou contradições. Estas propriedades de FL é influenciada tanto pelo tipo como pelas condições experimentais dos métodos de síntese, assim como morfologia do material, dificultando de certa maneira, a formulação de uma teoria ou de um modelo completamente consistente. Portanto, pode-se constatar que ainda não há um consenso geral na comunidade científica sobre quais fenômenos físicos definitivamente predominam ou regem completamente às condições favoráveis para a emissão FL do ZnO@ZnS *core-*

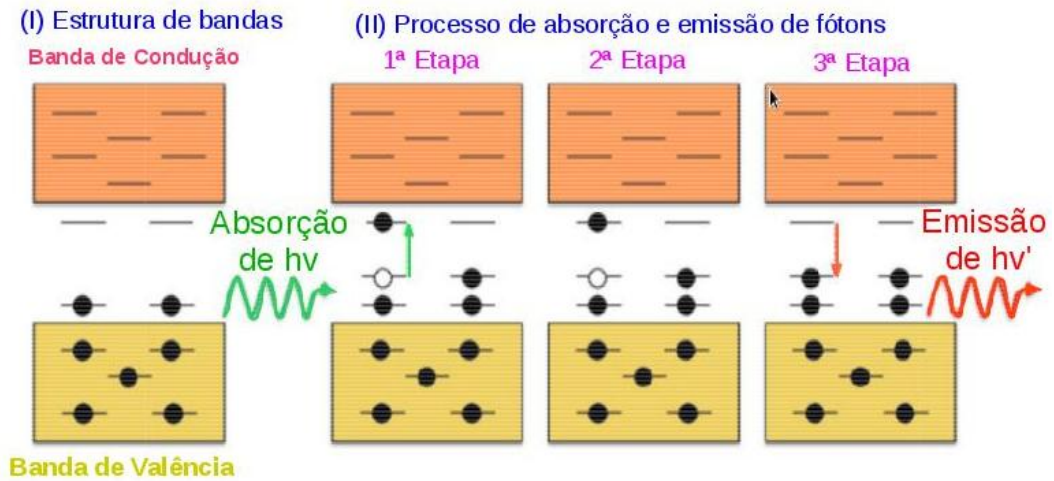


Figura 1.10 - Modelo de Banda Larga. Adaptado de [58].

shell. Sendo o modelo de Lionelli e o de banda larga os que mais se enquadram para descrever os resultados deste trabalho.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

- Avaliação da influência do uso de diferentes solventes no comportamento das propriedades ópticas e estruturais do sistema de *ZnO@ZnS core-shell*.

2.2 Objetivos Específicos

- Obter óxido de zinco(ZnO);
- Obter o recobrimento de ZnS sobre o ZnO formando o sistema ZnO@ZnS;
- Relacionar o alinhamento de bandas deste sistema decorado;
- Estudar a influência do solvente sobre a formação do sistema ZnO@ZnS;
- Compreender o comportamento luminescente com relação as características estruturais de cada sistema.

3 MATERIAIS E PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Neste capítulo, serão descritos os métodos que foram utilizados nas sínteses dos semicondutores de ZnO e ZnS, utilizando nestas sínteses dois solventes H_2O e EG. Deste modo, cabe, aqui, salientar que as rotas de síntese para obtenção das amostras desenvolvida neste trabalho foram baseadas em trabalhos anteriores, descritos na literatura, mas com modificações para simplificá-las e adaptá-las às montagens possíveis no nosso laboratório não obstante levando a propriedades satisfatórias.

3.1 Materiais

Os reagentes utilizados nas sínteses estão apresentados na Tabela 3.1. Todos os reagentes utilizados neste trabalho foram obtido da Sigma-Aldrich. Nos experimentos utilizou-se água destilada (H_2O) e etilenoglicol (EG), com base em antecedentes da literatura.

Tabela 3.1 - Reagentes utilizados nas sínteses. todos obtidos da Sigma-Aldrich.

Reagente	Fórmula	Fornecedor	Pureza
Acetato de Zinco	$Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$	Sigma Aldrich	99,5%
Etilenoglicol (EG)	$C_2H_4(OH)_2$	Sigma Aldrich	99,5%
Tiourea	$CS(NH_2)_2$	Sigma Aldrich	99,5%
Hidróxido de sódio	$NaOH$	Sigma Aldrich	99,5%

Para o início do processo de síntese, foi feita uma revisão bibliográfica dos resultados mais relevantes obtidos na síntese de nanocristais de ZnO. Com base nas informações obtidas, o trabalho [59] foi utilizado como referência para o início deste projeto de pesquisa.

A fim de se verificar a influência dos solventes nas propriedades estruturais e ópticas do sistema, o processo de síntese foi separado nas seguintes etapas:

3.2 Síntese do ZnO

O ZnO foi sintetizado de acordo com o trabalho [59]. Inicialmente foi preparada uma solução de 0,08 mmols de hidróxido de sódio (NaOH, $pH \approx 12$) em 80 mL de H_2O destilada obtendo assim a solução 1. Após a dissolução total do soluto, adiciona-se 2,6 mmols de Acetato de Zinco ($Zn(CH_3COO)_2 \cdot H_2O$) na solução 1.

A suspensão homogênea, resultante da mistura anterior, foi então transferida para a célula reacional e colocada em um forno de microondas, operando à 2,45 GHz com potência máxima de 800 W. Um esquema do sistema do forno microondas pode ser visto na Figura 3.1.

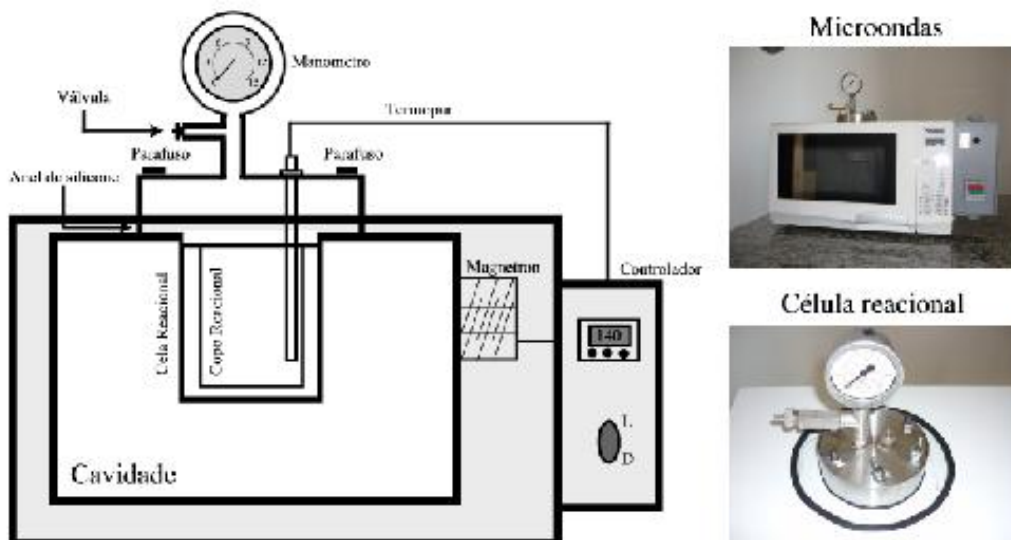


Figura 3.1 - Descrição esquemática do método de SAM adaptada a [51, 59].

O processo SAM foi realizado a 130°C por 40 min. A solução resultante foi lavada com H_2O destilada e álcool etílico por diversas vezes até a obtenção de uma solução neutra ($\text{pH} = 7$). O precipitado foi coletado e seco a 70°C por 4 h. O fluxograma da síntese é apresentado na Figura 3.2.

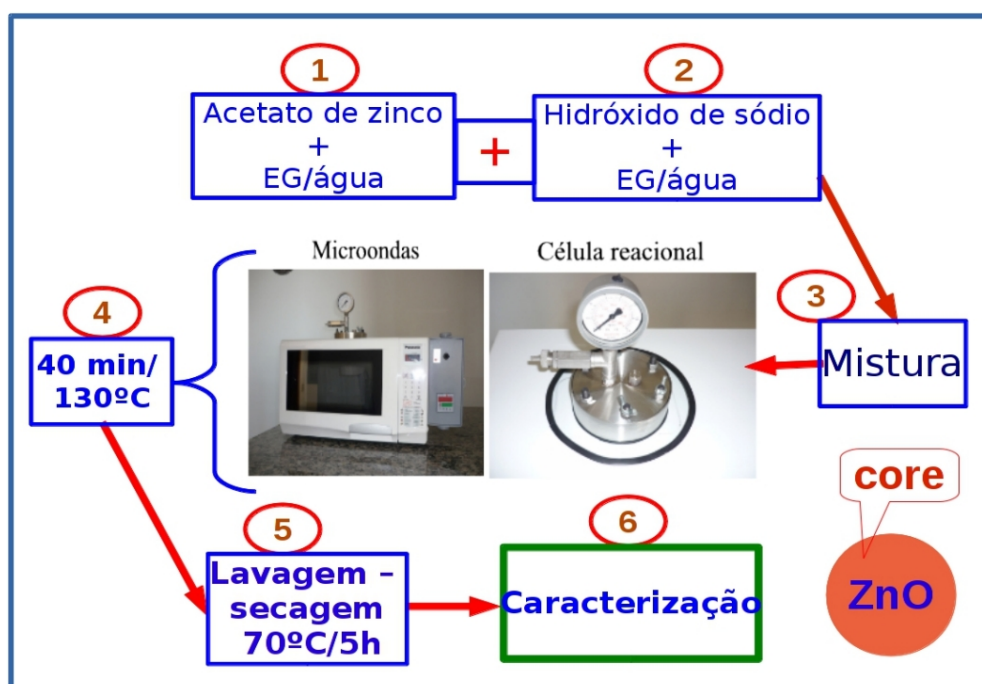


Figura 3.2 - Descrição esquemática da síntese ZnO.

3.3 Síntese do sistema ZnO@ZnS

O procedimento experimental para decoração de ZnO com ZnS foi realizado de acordo com um trabalho recente [60]. Primeiramente foi dispersado em solução de H_2O 0,02 mmols de ZnO já sintetizado na secção 3.2. (**solução 2**). Posteriormente, separadamente, outra solução foi preparada através da dissolução de 0,07 mmols de tiouréia em 75 mL de H_2O destilada e após a dissolução total do soluto, adiciona-se 0,03 mmols de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ (**solução 3**). Sob agitação, a **solução 3** foi adicionada na *solução 2*, e a solução resultante da mistura das soluções 2 e 3, foi transferida para a célula reacional a $130^\circ C$ por 40 min. O fluxograma da decoração é apresentado na Figura 3.3. A síntese foi repetida novamente com a mudança apenas do solvente. As quantidades utilizadas são apresentadas na Tabela 3.2.

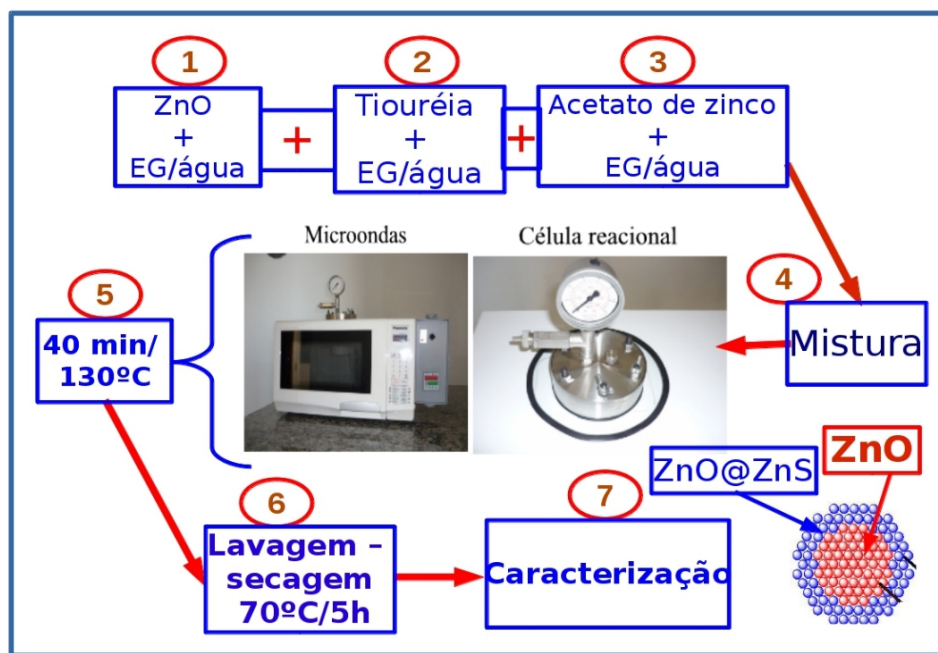


Figura 3.3 - Descrição esquemática da decoração ZnO com ZnS.

Tabela 3.2 - As concentrações de íons de zinco, solvente utilizado nas amostras sintetizadas pelo método SAM.

Amostras	Solvente	Concentração (mmols/mmols)	Concentração (mmols/mmols)
ZnO	(H_2O)	2,6/0,08	
ZnO	(EG)	2,6/0,08	
ZnO@ZnS	(H_2O)		0,02/2,6-0,07
ZnO@ZnS	(EG)		0,02/2,6-0,07

4 CARACTERIZAÇÕES

Foram utilizadas diferentes técnicas de caracterização para investigar as propriedades morfológicas, estruturais e ópticas das nanoestruturas de ZnO e sistemas ZnO@ZnS *core-shell*.

4.1 Difração de raios X

Difração de raios X (DRX) é a técnica de caracterização mais comum para investigar a composição, qualidade, parâmetros de rede, orientação, defeitos e tensão em materiais que apresentem estruturas periódicas. Após a descoberta dos raios X em 1895, uma nova forma de sondar os materiais cristalinos tornou-se possível. Em 1913 [61] descobriu-se que os raios X fornecem padrões característicos após a difração em materiais cristalinos e estes padrões eram diferentes daqueles que foram obtidos a partir de líquidos. Mais tarde, os padrões de difração de raio X tornaram-se uma ferramenta importante para a pesquisa.

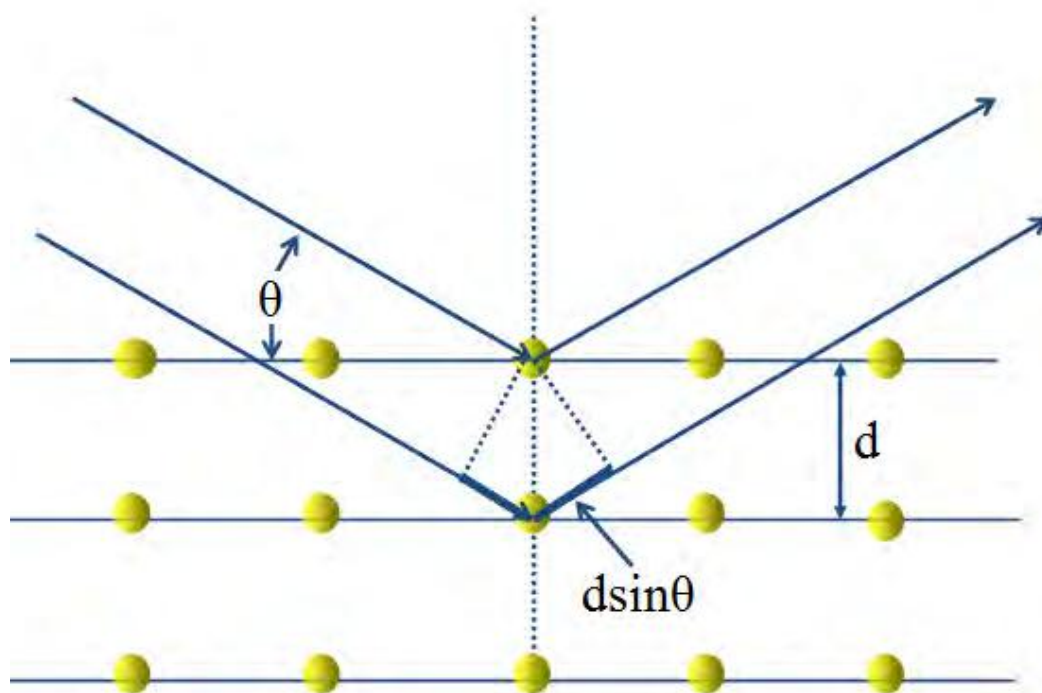


Figura 4.1 - Diagrama esquemático de reflexão de Bragg dos planos da rede cristalina tendo distância interplanar "d" entre dois planos de rede. Adaptado de [62].

A Figura 4.1 mostra um diagrama esquemático de Bragg com a reflexão de planos cristalinos possuindo a distância interplanar (d). Os ângulos incidentes e refletidos dos raios X dos dois planos adjacentes.

Bragg concluiu que a diferença de caminho entre a difração de dois planos de rede consecutivos é $2d\sin\theta$ e isso leva a lei de Bragg, Eq (4.1) que afirma que a condição de difração de raios-X de um material cristalino é:

$$n\lambda = 2d\sin\theta. \quad (4.1)$$

Onde θ é o ângulo de incidência e λ é o comprimento de onda dos raios-X, o símbolo n representa um número inteiro e é da ordem de reflexão e d é a distância entre os planos da rede.

O DRX foi empregado para analisar o comportamento e a evolução das fases cristalográficas de ZnO, ZnS e do sistema ZnO@ZnS *core-shell*. As medidas foram obtidas com um difratômetro modelo DMax2500PC (Rigaku, Japão), utilizando radiação $Cu - K\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). A taxa de varredura foi de $0,02^\circ/s$ para um intervalo em 2θ de 10° a 70° .

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma importante ferramenta para investigar a superfície e morfologia das nanoestruturas. Com a sua utilização pode-se estimar o diâmetro, comprimento, espessura, densidade, forma e orientação dos nanoestruturas [63]. A Figura 4.2 mostra o diagrama esquemático do aparelho de MEV. Um canhão de elétrons feito de tungstênio é usado para emitir elétrons por aquecimento e estes elétrons emitidos são dirigidos e centrados sobre a amostra, utilizando um ânodo e várias lentes eletromagnéticas entre o canhão de elétrons e a amostra. Estes elétrons projetados ejetam elétrons secundários e retornam elétrons retroespalhados após colidir com a amostra. Estes elétrons secundários e retroespalhados a partir da amostra são detectados e esses detectores transferem esses elétrons detectados em sinal eletrônico o qual é enviado para um computador para exibir a imagem.

Nos materiais sólidos, além da composição química, a estrutura cristalina e os aspectos morfológicos (forma, tamanho, aglomeração e distribuição do tamanho das partículas) são fatores diretamente ligados ao comportamento das propriedades físicas e químicas dos mesmos. Tentando extrair estas informações dos pós de ZnO e ZnO@ZnS, utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (FEG-SEM) modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha).

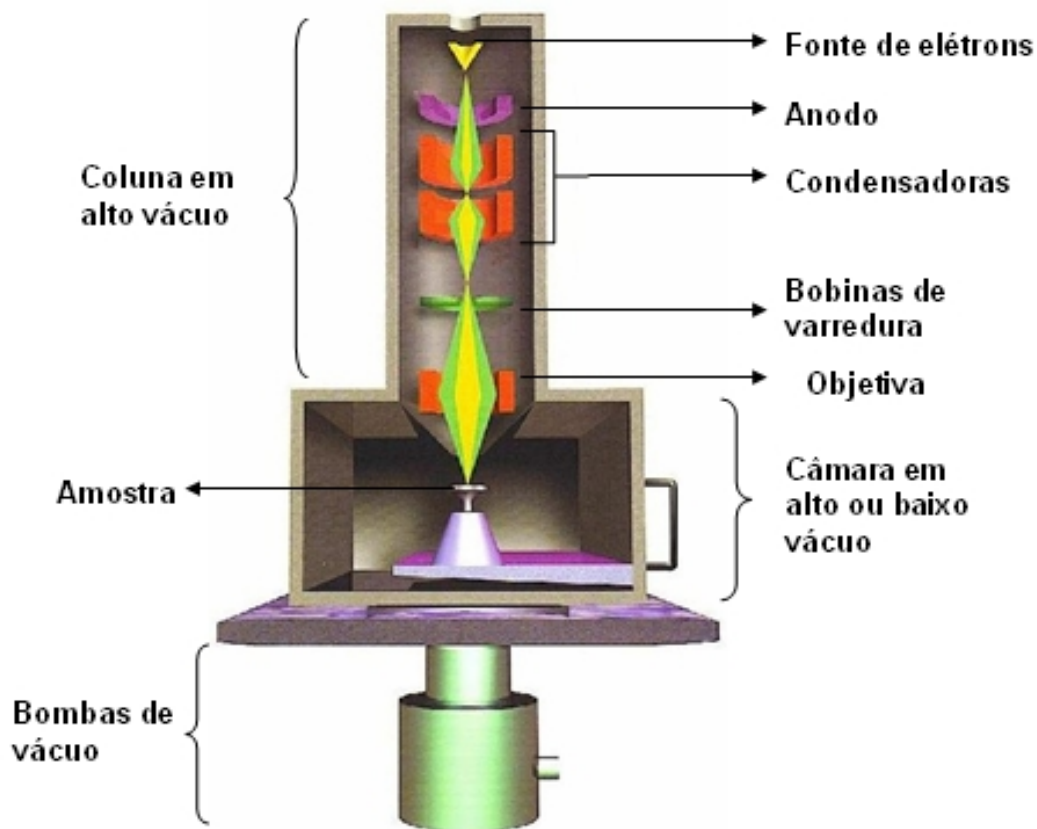


Figura 4.2 - Diagrama esquemático da microscopia eletrônica de varredura. Adaptado de [63].

4.3 Espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva

A Espectroscopia de fluorescência de raios X de energia dispersiva (EDX) é uma técnica não destrutiva que pode ser aplicada diretamente a amostras sólidas, sem exigir preparações complexas. Embora apresente a desvantagem de não atingir limites de detecção comparáveis aos das técnicas de espectrometria atômica, possui grandes vantagens como simplicidade, segurança, baixo custo, uso mínimo de reagentes e vidrarias, gera pouco ou nenhum resíduo e dispensa a etapa de decomposição da amostra [64].

Outro diferencial da EDX em relação a outras técnicas espectroscópicas é a ausência de interferências químicas, visto que envolve a participação de elétrons das camadas mais internas sendo, portanto, insensíveis à forma química em que o elemento se encontra. Entretanto, esta técnica é susceptível à interferência física de matriz que é resultante de amostras pouco homogêneas, a interferência espectral, que pode ser contornada pela escolha de linhas espectrais alternativas e a efeitos de matriz que podem ser corrigidos pelo uso de padrões certificados de composição similar às amostras [65].

Neste trabalho foi usado esta técnica de medida para determinação de zinco e enxofre

na superfície da amostra de ZnO. O princípio de geração da fluorescência é mostrado na Figura 4.3: quando uma amostra é irradiada por um feixe de raios X, os átomos na amostra geram raios X característicos que são emitidos da amostra. Tais raios são conhecidos como raios X "fluorescentes" e possuem um comprimento de onda e uma energia específica que são característicos de cada elemento. Conseqüentemente, a análise qualitativa pode ser feita pela investigação dos comprimentos de onda dos raios X. Como a intensidade dos raios X fluorescente é função da concentração, a análise quantitativa também é possível pela medição das intensidades de raios X com o comprimento de onda específico de cada elemento.

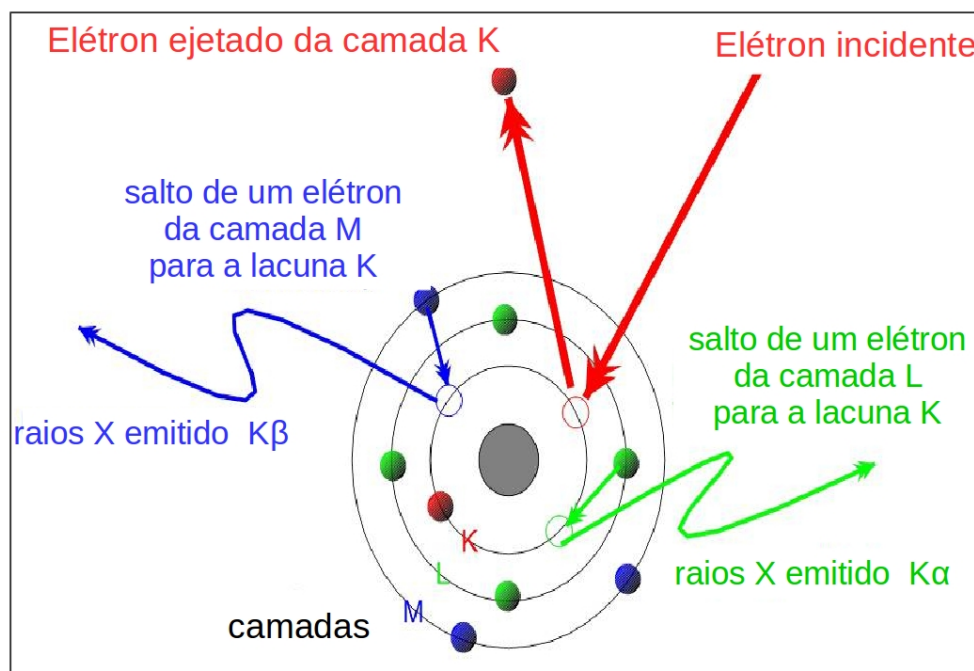


Figura 4.3 - Diagrama esquemático da espectrometria de fluorescência de raios X. Adaptado de [65].

4.4 Espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia de absorção na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) é de fundamental importância para a compreensão da estrutura de bandas eletrônicas de um sólido. As medidas de UV-Vis das amostras de ZnO e ZnO@ZnS foram feitas em temperatura ambiente com o auxílio de um espectrômetro modelo Cary 100 5G (Varian, Estados Unidos), programado em modo de refletância difusa. Utilizaram-se λ situados na faixa de 200 nm a 800 nm para obter os espectros. A calibração do equipamento foi ajustada com o uso das esferas integradoras desenvolvidas pela empresa Labsphere. Segundo o fabricante, o

padrão branco (SRS-99-010) tem aproximadamente 99% de reflectância, enquanto o preto (SRS-02-010) apresenta apenas 0,2%.

O gap óptico (E_g) da amostra foi calculado pelo método de Wood e Tauc [66]. Esse método de cálculo do valor de E_g está relacionado com a absorbância e a energia dos fótons e pode ser empregado no estudo de materiais cristalinos. Por meio da Eq (4.2), calcula-se a energia dos fótons em eV.

$$E = h\nu = h\left(\frac{c}{\lambda}\right). \quad (4.2)$$

onde h é constante de Planck ($h=6,6262 \times 10^{-34}$ J.s)

ν é a frequência (s^{-1}),

c é a velocidade da luz ($c=2,997 \times 10^8$ m/s)

λ é o comprimento de onda (m)

O coeficiente de absorção (α) foi calculado a partir da Eq (4.3) de [66].

$$\alpha = \frac{(1 - R_\infty)^2}{2R_\infty}. \quad (4.3)$$

Para a determinação do valor do *gap* óptico aplicou-se a Eq (4.3), em que α é multiplicado pela energia $h\nu$, tornando a absorbância um elemento quantizado, obtendo a seguinte a Eq (4.4).

$$(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^n. \quad (4.4)$$

onde ν é a frequência, A é uma constante, E_g o valor do gap óptico e n pode assumir os seguintes valores 1/2, 2, 2/3, 3, dependendo do tipo de transição entre as bandas. Podendo ser direta ou indireta, direta proibida ou indireta proibida respectivamente. A literatura reporta que o ZnO e ZnS possui *band gap* direto tanto para as fases ZB e ZW, portanto o valor de $n=1/2$ foi usado neste trabalho.

4.5 Espectroscopia de espalhamento Raman

A técnica de espectroscopia Raman tem sido amplamente utilizada na caracterização estrutural de materiais nanocristalinos. Ela fornece informações importantes para a complementação do estudo das mudanças estruturais no material. Esta técnica é sensível à

ordem de curto alcance, na ordem de aproximadamente 5 células unitárias, de modo que os espectros Raman para sólidos cristalinos têm um comportamento particular, uma vez que toda a rede cristalina sofre vibração produzindo um efeito macroscópico cujos modos são chamados de fônons.

As frequências dos fônons e a intensidade de espalhamento determinados pela espectroscopia Raman pode levar a conclusões a respeito de parâmetros tais como ligação e estrutura de cristalina.

A célula unitária do ZnO, com estrutura hexagonal do tipo wurtzita, pertence ao grupo espacial $P6_3mc$ (C_{6v}^4). Com base nestes dados e na teoria de grupo, o ZnO apresenta oito conjuntos de modos Raman ópticos (modos fônons) no ponto Γ da zona de Brillouin no monocristal de ZnO e pode ser escrito da seguinte forma da Eq (4.5).

$$\Gamma = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2 \quad (4.5)$$

Tabela 4.1 - Modos Raman e suas atribuições segundo diferentes autores.

Modos	$\omega_0[cm^{-1}]$ Ashfold [67]	$\omega_0[cm^{-1}]$ Ashkenov [68]	$\omega_0[cm^{-1}]$ Windisch [69]	$\omega_0[cm^{-1}]$ Cuscó [70]	$\omega_0[cm^{-1}]$ Moura [59]
E_2^{baixo}	-	102	-	99	-
$2E_2^{baixo}$	-	-	-	203	-
$E_1^{alto} - E_1^{baixo}$	-	-	-	284	-
$E_{2H} - E_{2L}$	- 345	-	-	333	330
A_{1T}	280	379	380	378	380
E_{1T}	-	410	-	410	-
E_2^{alto}	440	437	437	438	435
E_{1T}	577	591	540	590	537
E_{1L}	-	-	1000	1158	1095

Os modos A_1 , E_1 e E_2 são ativos no Raman e esperados. Além disso, os A_1 e os E_1 são polares e se separam em fônons ópticos longitudinais (OL) e ópticos transversais (OT) com frequências diferentes devido aos campos elétricos macroscópicos associados com os fônons OL. As forças interatômicas a curto alcance causam uma anisotropia, e os modos A_1 e E_1 têm frequências diferentes. Devido às forças eletrostáticas dominarem a anisotropia nas forças de curto alcance, a separação de OT-OL é maior do que a $A_1 - E_1$. Para as vibrações da estrutura com simetria A_1 e E_1 , os átomos se movem paralela e perpendicularmente ao eixo central c , respectivamente. Os modos A_1 e E_1 são ativos no Raman e no Infravermelho. Os dois modos não-polares E_2 [$E_2^{(1)}$, $E_2^{(2)}$] inativos no

Infravermelho, são ativos no Raman. O modo B_1 é inativo tanto no Infravermelho quanto no Raman (modos silenciosos).

Alguns pesquisadores [67–69] têm relatado os modos vibracionais ativos no Raman e suas regiões para o ZnO, como descrito na Tabela 4.1.

4.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

A espectroscopia de fotoluminescência (FL) é uma técnica não destrutiva utilizada para a investigação de propriedades extrínsecas e intrínsecas de semicondutores. Nesta técnica, o semicondutor sob investigação é excitado opticamente e, em seguida, o espectro da emissão FL espontânea de recombinações radiativas num semicondutor o *band gap* é obtido. Durante o processo de FL recombinações tanto radiativas e não radiativas podem acontecer, mas neste trabalho de investigação iremos estudar apenas as recombinações radiativas. A técnica FL pode ser utilizada para determinar a banda proibida, níveis de impureza, a detecção de defeitos e processo de recombinação nos materiais semicondutores. Mais detalhes podem ser encontrados em [67]. Um diagrama esquemático da instalação FL utilizado neste trabalho de pesquisa é mostrado na Figura 4.4. A medição FL tem três passos principais:

- a) Na primeira etapa, o semicondutor é opticamente excitado para criar pares elétron-buraco. Diferentes tipos de lasers, como laser de He-Cd e Ar^+ laser com comprimentos de onda de 325 nm e 316 nm são comumente usados para as excitações em ZnO. O feixe de laser é então projetado na amostra de semicondutores com a ajuda de uma configuração como mostrado no esquema do diagrama.
- b) No segundo passo, os pares de elétrons-buraco excitados recombina radiativamente e emitem luz.
- c) No passo final, a luz emitida é detectada e dispersada por detectores, fotomultiplicadores ou monocromador. O espectro final é recolhido e analisado.

As medidas de FL foram realizadas em temperatura ambiente usando um monocromador Monospec 27 (Thermal Jarrel Ash, Estados Unidos) acoplado a uma fotomultiplicadora modelo R446 (Hamamatsu Photonics, Japão). Um laser de criptônio (Coherent Innova 90 K, USA) ($\lambda = 350,7$ nm) foi empregado como fonte de excitação, mantendo a sua máxima potência de saída em 200 mW.

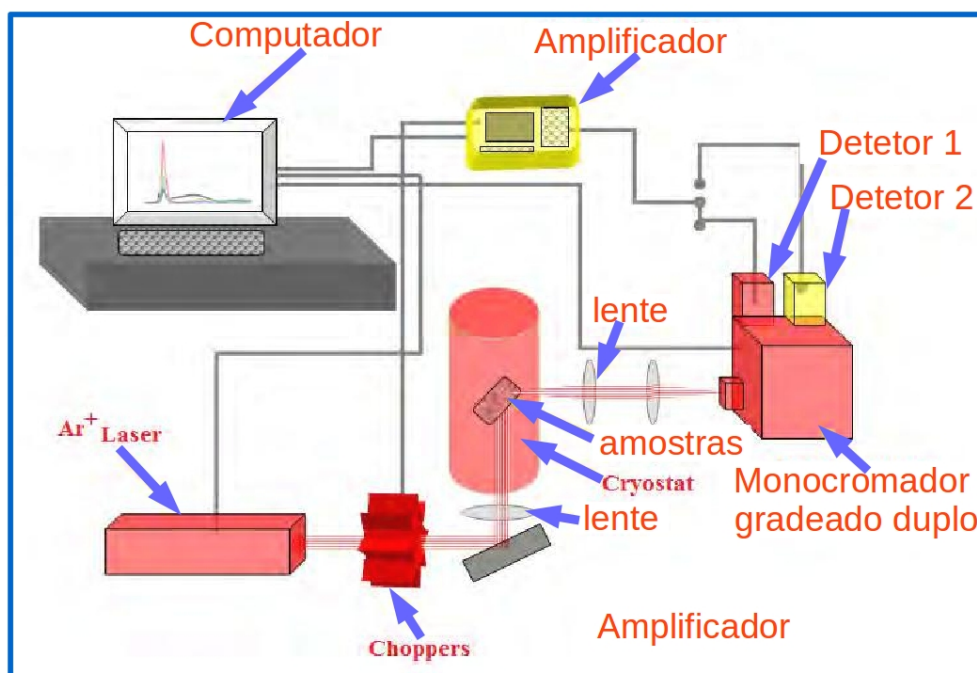


Figura 4.4 - Um diagrama esquemático da instalação FL. Adaptado de [63].

Teoricamente, quanto maior é a quantidade de matéria exposta ao λ incidente, mais fótons serão emitidos pelo material, resultando em um ganho significativo na intensidade das emissões FL. Porém, no equipamento utilizado, não foi possível utilizar a mesma massa em todas as amostras para fazer as medidas. Portanto neste trabalho será assumido que as medidas de FL, serão de caráter qualitativo, onde serão analisados o perfil das curvas como o ponto de máximo de intensidade, foram feitas 3 medidas para cada amostra e verificado o erro nessas medidas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados alcançados neste trabalho de pesquisa são apresentados neste capítulo, encontram-se divididos em cinco seções. Na primeira seção, estão incluídos os resultados de MEV que é uma importante ferramenta para investigar a superfície e morfologia de nanoestruturas. Com a sua utilização pode-se estimar o diâmetro, comprimento, espessura, densidade, forma e orientação das amostras. Na segunda seção, apresentamos os resultados de DRX, uma técnica de caracterização mais comum para investigar a composição, qualidade, parâmetros de rede, orientação, defeitos, e tensão das amostras. Juntamente nesta seção são apresentados os resultados de perda de massa a fim de elucidar resultados obtidos por difração de raios X. Na terceira seção, apresentamos os resultados da espectroscopia Raman, a qual é uma das técnicas de investigação mais explorada para interpretação de estruturas periódicas de óxidos simples, pois fornece informações sobre as propriedades estruturais e químicas, tais como: existência de defeitos e impurezas. Na quarta seção, estão incluídos os resultados das avaliações ópticas. Nesta seção realizamos uma discussão sobre as propriedades luminescentes de ZnO obtidos em dois diferentes solventes e a decoração com o ZnS sobre a superfície de ZnO. Os efeitos de vacâncias de oxigênio são discutidas nesta seção. Na quinta e última seção, discutiremos qualitativamente o alinhamento de bandas do sistema ZnO@ZnS, no qual nosso trabalho tenta correlacionar nosso sistema *core-shell*, o qual segundo a literatura pertence ao grupo de semicondutores tipo-II.

5.1 Avaliação morfológica das amostras

As morfologias obtidas para o ZnO sintetizado pelo método SAM com dois solventes diferentes (H_2O e EG) estão ilustradas nas imagens de MEV das Figuras 5.1 e 5.2 respectivamente.

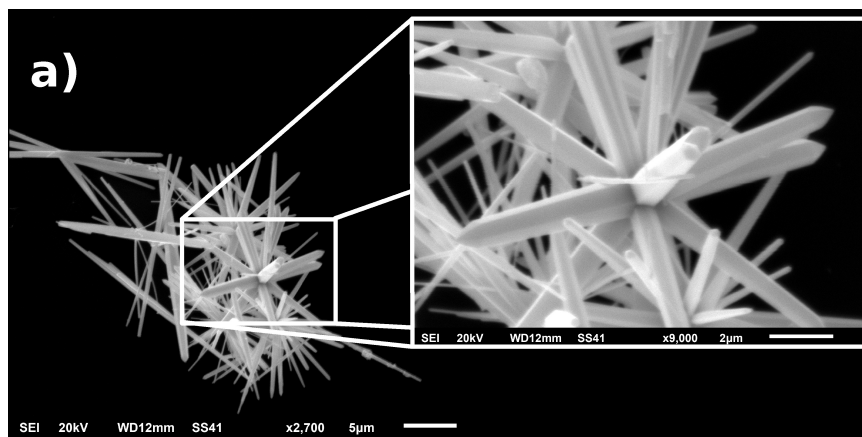


Figura 5.1 - Imagem de MEV da amostra de ZnO sintetizado em H_2O .

A Figura 5.1 apresenta estruturas obtidas em H_2O e a morfologia é do tipo bastões múltiplos, os quais podem ser identificados isoladamente, quando bem desenvolvidos, apresentam diâmetros maiores que 150 nm e variados comprimentos (mícrons). Porém em sua grande maioria crescem a partir de um mesmo sítio de nucleação e se unem formando um aglomerado na forma de pétalas que compõem os *clusters* em forma de flores [71]. Também é possível observar que as amostras sintetizadas em meio do EG apresentam uma superfície mais rugosa quando comparado as amostras sintetizadas em H_2O . O diâmetro médio dos bastões para o ZnO (H_2O) variam entre 80 (flor) a 200 nm (bastão isolado), como verificado a partir das imagens de MEV. O comprimento destes bastões quando agregados na forma de “flores” também é bem menor, da ordem de até 1 micron. Isso indica que ao passo que o crescimento ocorre estas “flores” se desfazem dando origem a bastões maiores e isolados.

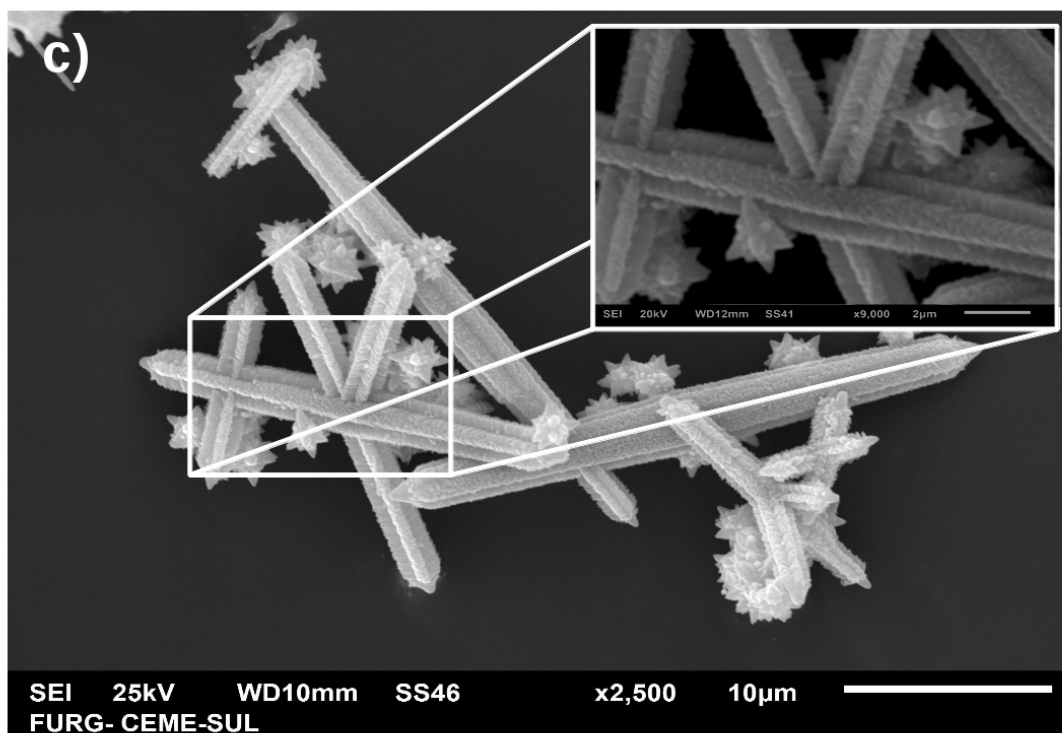


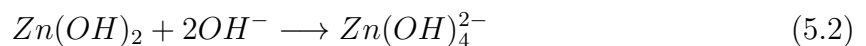
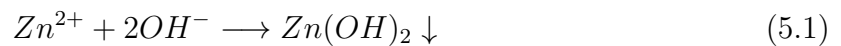
Figura 5.2 - Imagem de MEV da amostra de ZnO sintetizado em EG.

Para o ZnO sintetizado em EG, como mostrado na Figura 5.2, os bastões apresentam forma e tamanhos próximos aos visualizados na amostra de ZnO (H_2O). Sabe-se que a morfologia desempenha um papel crucial nas propriedades ópticas das estruturas [31], modificações na superfície do material podem influenciar diretamente nas propriedades

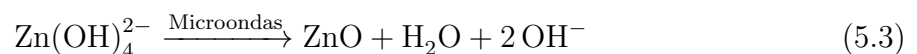
ópticas devido a modificações nos defeitos estruturais de superfície e assim gerar reordenação de estados eletrônicos, distorcendo a estrutura de bandas e possibilitando o reordenamento de transição eletrônicas principalmente próximas ao *band gap*. As imagens das Figuras 5.1 e 5.2 mostram claramente diferenças na suas superfícies, onde observou-se uma estrutura porosa para a amostra ZnO (EG) e uma superfície lisa para a amostra ZnO (H_2O).

A presença de diferentes tipos de superfícies nas amostras sintetizadas se deve ao uso de diferentes solventes no processo de síntese, o que altera a nucleação e o crescimento do ZnO [53].

Para entender melhor vamos descrever como acontece o processo de síntese dentro de microondas. As reações são referentes a síntese realizada em meio de H_2O e em meio EG; onde inicialmente o acetato de zinco dissolvido se ioniza formando $2CH_3COO^- + Zn^{2+}$. Ao adicionar $NaOH$ à solução de acetato de zinco, o Zn^{2+} reage com os grupos OH^- provenientes da base $NaOH$ dissociada na solução, formando o precipitado de $Zn(OH)_2$. Quanto mais a reação prossegue, o pH aumenta devido ao excesso de OH^- em solução, o que faz com que o precipitado $Zn(OH)_2$, que é instável em pH alto, se dissolva e reaja com OH^- formando o íon $Zn(OH)_4^{2-}$ estável em $pH > 12$ [72, 73], cujos mecanismos de reação são propostos com base na observação das Eq (5.1) e Eq (5.2) para o caso solvente H_2O .



Após disso, essa solução instável ($Zn(OH)_2$) é colocada dentro um forno de microondas, onde acontece o processo de síntese. As microondas irradiadas podem ser absorvidas pelas ligações polares das moléculas de H_2O , enfraquecendo as interações entre as esferas de hidratação e favorecendo a exposição dos íons Zn^{2+} e conseqüentemente, facilitando a reação de hidrólise do íon $Zn(OH)_4^{2-}$, formando assim os primeiros núcleos de ZnO, O processo é descrito na seguinte Eq (5.3) [73].



No caso do ZnO sintetizado em EG o processo de nucleação ocorre da mesma forma, porém

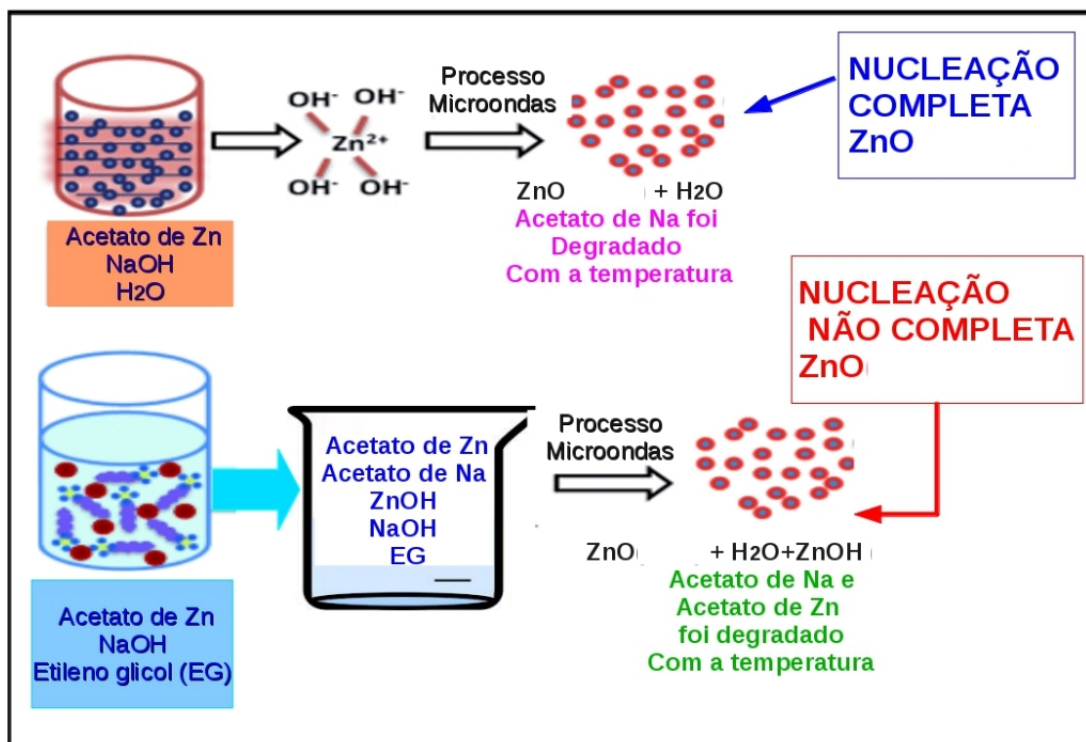
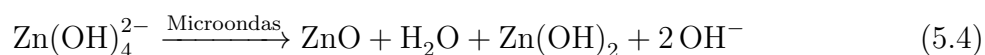


Figura 5.3 - Visão esquemática da síntese de ZnO em microondas.

o produto final nessa síntese ainda apresenta cristais de hidróxido de zinco, ocorrendo assim, a presença das duas fases na amostra (ZnO e $Zn(OH)_2$), O processo é descrito na seguinte Eq (5.4).



Esse fato pode ser atribuído ao tamanho da molécula do etilenoglicol que é maior, comparada a molécula da água, apresenta dois grupos hidroxila nas suas extremidades, favorecendo uma interação entre os íons Zn e os grupos eletronegativos do solvente, bem como diminuindo a mobilidade iônica quando o sistema é aquecido pelas microondas, através da polimerização do etilenoglicol [74]. Como mostra-se na Figura 5.3 acima, onde apresenta o mecanismo de formação de ZnO nos dois solventes, aonde nos denominamos nucleação completa quando é usado H_2O como solvente e nucleação não completa quando é usado EG como solvente. Portanto, estas diferenças de superfícies de ZnO modifica a eficácia de decoração com o ZnS.

Imagens de MEV das amostras recobertas utilizando H_2O e EG como solventes, estão ilustradas nas Figuras 5.4 e 5.5, respectivamente. É possível avaliar claramente a eficiência no recobrimento através do uso de diferentes solventes e pela influência da superfície do ZnO nesse processo.

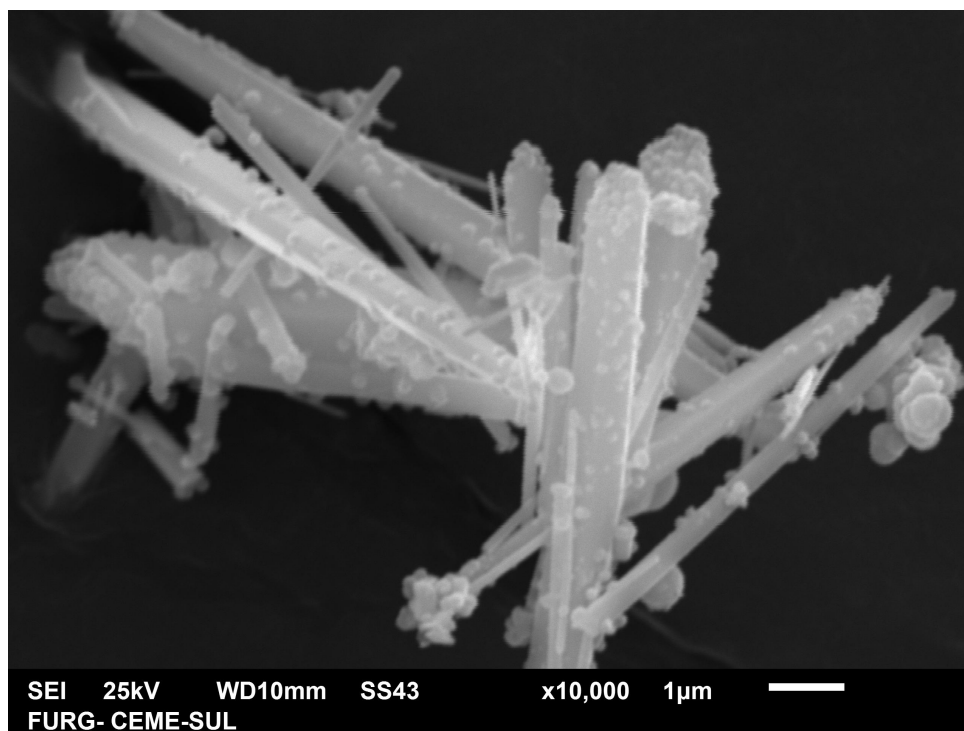


Figura 5.4 - Imagem de MEV da amostra de ZnO@ZnS decorado em H_2O .

Para a amostra sintetizada em H_2O , na qual a nucleação do ZnO se dá em um mesmo sítio, gerando uma superfície lisa, favorecendo um recobrimento do ZnS sobre a superfície do ZnO parcial e de baixa homogeneidade, devido a não porosidade da superfície do *core*. O mesmo não ocorre para a amostra ZnO sintetizada usando EG, a qual apresenta uma superfície rugosa auxiliando assim, o recobrimento das partículas de ZnS sobre a superfície do ZnO. A rugosidade observada nas superfícies do ZnO obtido em EG induz a ideia de uma superfície mal formada, onde grãos independentes estão organizando-se sob uma certa morfologia orientada porém ainda não completamente definida. Esse resultado mostra que o papel do solvente não é apenas agir sobre a dispersão dos cátions e ânions na solução, mas também auxiliar na organização estrutural das moléculas, criando assim diferentes defeitos [18].

Para uma melhor avaliação a respeito do recobrimento com ZnS ser efetivo ou não sobre a superfície do ZnO na amostra ZnO@ZnS foram realizadas análises qualitativas por

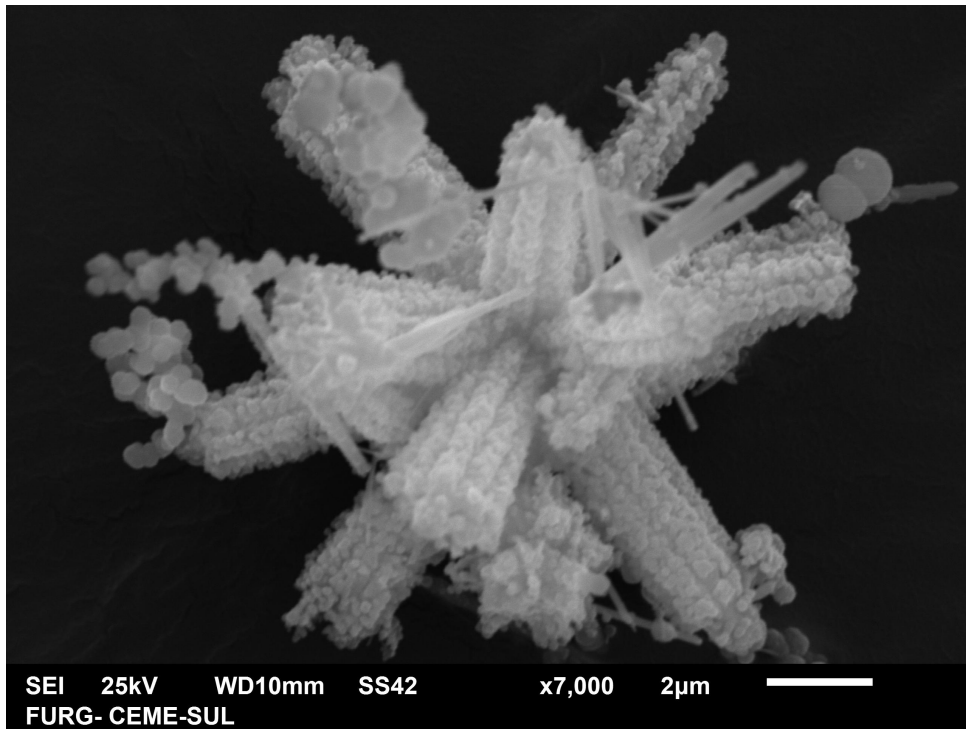


Figura 5.5 - Imagem de MEV da amostra de ZnO@ZnS decorado em EG.

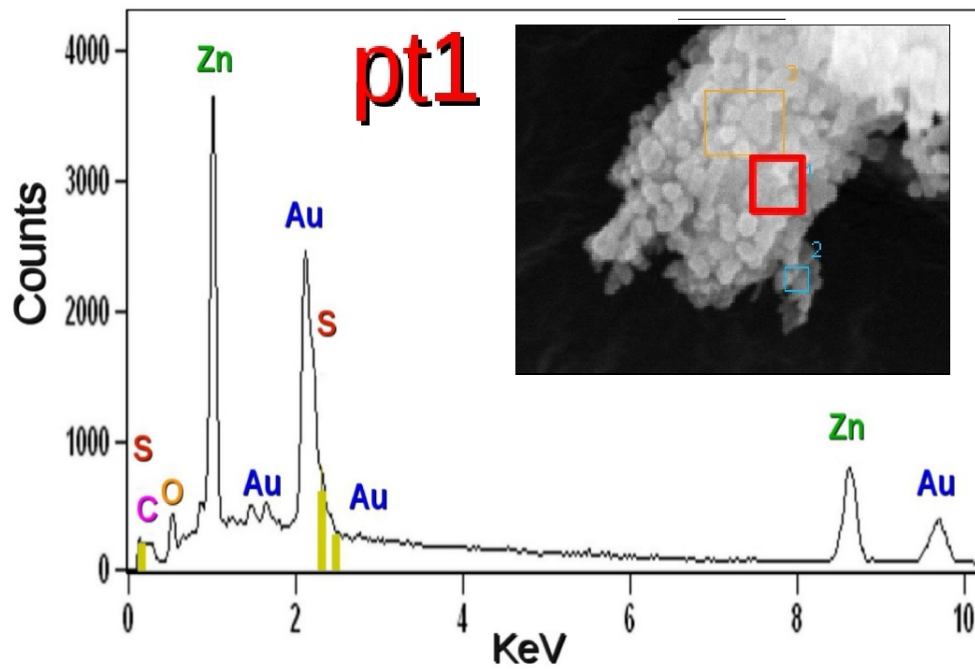


Figura 5.6 - Espectros de EDX da amostra ZnO@ZnS em EG, Os análises se fizeram em ponto pt1 da superfície.

EDX acoplado ao MEV. Por meio desta técnica foi possível verificar a existência de zinco e enxofre dispersos de forma homogênea sobre os grãos da amostra ZnO@ZnS (EG) mostrados na Figura 5.6. Tais grãos são partículas com diâmetros menores que 100 nm, as quais atribuímos a fase ZnS.

O oxigênio observado é devido a oxidação da superfície das amostras devido a exposição ao ar. Também em regiões mais pobremente recobertas podem ser oriundos do próprio ZnO. A existência de Au é observada devido ao recobrimento necessário para realização das imagens de MEV. Então as análises de EDX confirmaram a presença dos elementos esperados, incluindo zinco (Zn), enxofre (S), oxigênio, ouro e carbono comprovando assim a formação do ZnS. A percentagem em peso das áreas definidas marcadas na Figura 5.6, acima são dados para um determinado ponto da imagem de MEV da Figura 5.5 onde mostrou que segue a mesma tendência.

5.2 Avaliação estrutural das amostras

A cristalinidade das amostras sintetizadas em H_2O foram analisados por DRX e os resultados são apresentados na Figura 5.7, onde os picos de difração podem ser indexados à fase hexagonal (ZW) para amostra de ZnO e a fase cúbica (Zinc Blend - ZB) para o ZnS, os quais foram bem consistentes com as fichas cristalógraficas JCPDS, pdf 080-74 e o pdf 03-570, respectivamente. Para a amostra $ZnO@ZnS (H_2O)$, os picos de difração correspondem à fase hexagonal ZW. Isso se deve ao fato do recobrimento ter sido ineficiente em meio aquoso como foi observado nas imagens de MEV. Prevalecendo assim a fase ZW como majoritária nas difrações do sistema decorado (recobrimento ineficiente).

A Figura 5.8 mostra as difrações das amostras sintetizadas em EG. Para a amostra $ZnO@ZnS (EG)$ observa-se uma ligeira tendência para a fase ZB, no qual o mesmo comportamento pode ser observado para o ZnS (EG) na Figura 5.8. Para o ZnO sintetizado em EG observam-se picos com baixa intensidade em comparação com ZnO (H_2O) como já foi mostrado na 5.7, indicando uma degradação da estrutura cristalina do ZnO quando sintetizado usando EG. Então, a partir deste resultado pode-se observar o ZnO (EG) com cristalinidade inferior ao ZnO (H_2O).

No difratograma de ZnO (EG) da Figura 5.8 foi observado a formação de fase secundária o hidróxido carbonato de zinco ($Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$) identificada pelos picos de difração $(220)^*$, $(021)^*$ e $(510)^*$ correspondem a ficha JCPDS, pdf 19-1458 [74]. Tal fato pode ser atribuído a uma possível incompleta nucleação da fase ZnO em meio de EG. Esse resultado corrobora com observado por MEV. No intuito de eliminar a fase secundária, a amostra de ZnO (EG) foi calcinada a uma temperatura de 400 °C por 2 horas. Logo, a orientação

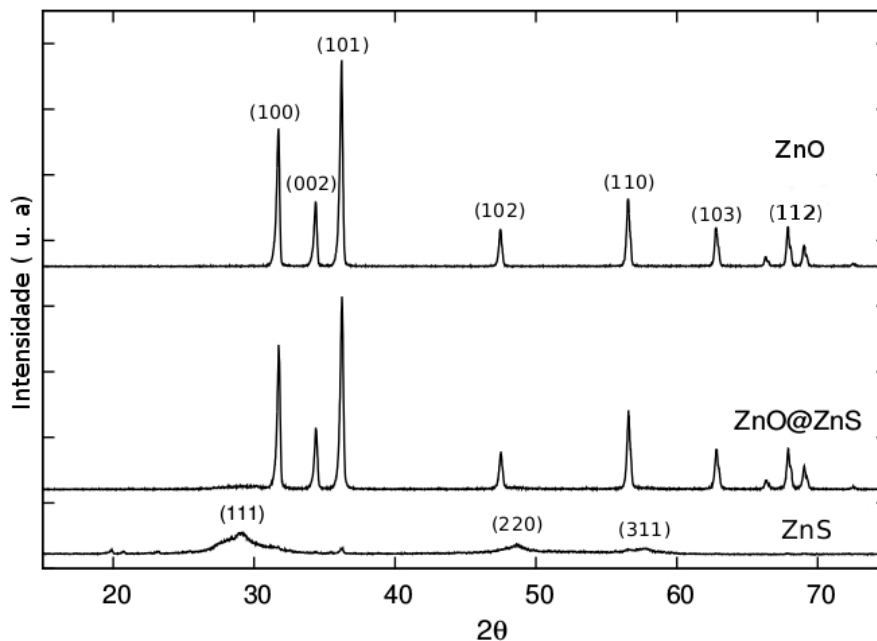


Figura 5.7 - Difratoformas de Raios-X das amostras sintetizado em 130 °C em H_2O .

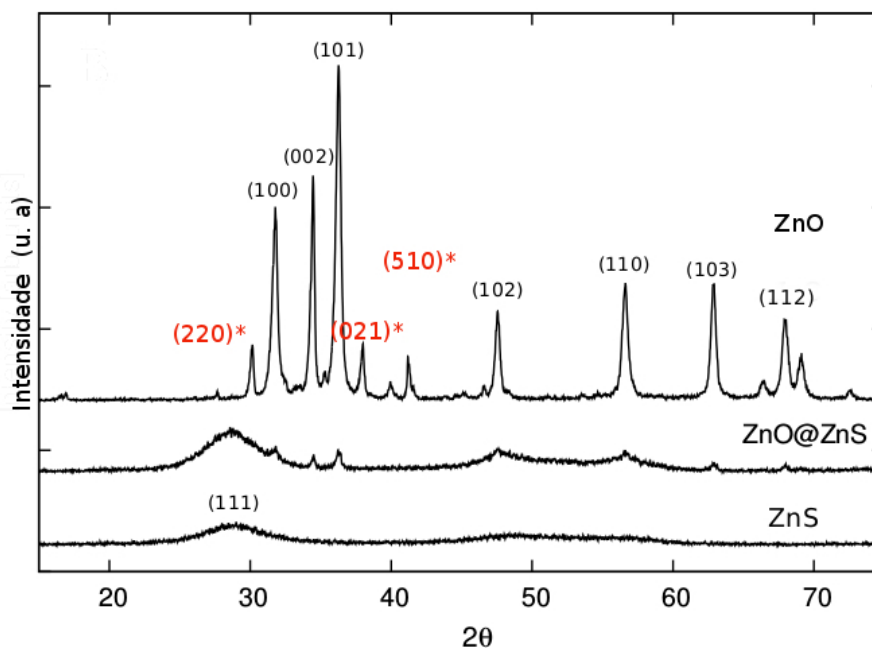


Figura 5.8 - Difratoformas de Raios-X das amostras sintetizadas a 130 °C em EG.

preferencial observada sobre o plano (002) evidenciada pela mudança das intensidades relativas entre os picos (100), (002) e (101) tende ao comportamento regular da fase de ZnO ZW correspondente a ficha JCPDS, pdf 080-74. Como visualizado na Figura 5.9. Vale ressaltar que após a calcinação observa-se um resultado muito similar ao obtido na amostra de ZnO (H_2O).

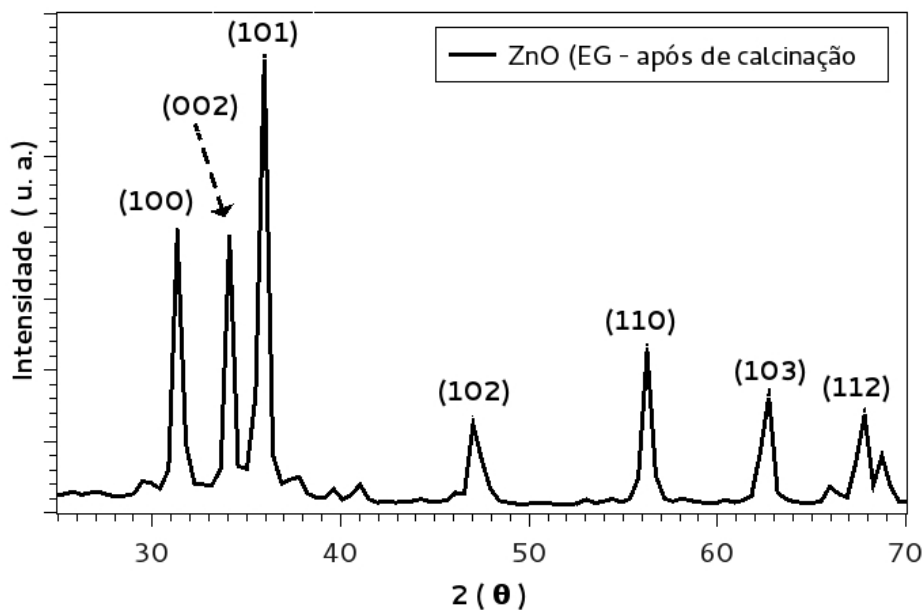


Figura 5.9 - Difratogramas de Raios-X do ZnO (EG) após calcinação.

Estes primeiros resultados demonstram que o uso de solvente EG influencia fortemente na estrutura das amostras. Conhecida por sua formação e decomposição de fase, que ocorre durante o tratamento térmico do composto sintetizado, a análise térmica (TG) foi realizada para a amostra ZnO em EG como mostra a Figura 5.10 em um intervalo de temperatura de 25°C - 400°C. O TG da amostra do ZnO (EG) tal como sintetizado por microondas. Na qual, podem ser observadas duas etapas de perda de massa, nas temperaturas de 25°C - 150°C e 160°C - 400°C, respectivamente. Na primeira perda da curva de TG é atribuída principalmente à evaporação de H_2O da superfície adsorvida química e fisicamente, enquanto que na segunda pode ser atribuída à volatilização e combustão de espécies orgânicas presentes no ZnO em EG, associada a desidratação de hidróxidos de zinco apresentando uma perda da massa total de 2.4%.

Com o objetivo de comparar os parâmetros de rede das amostras obtidas foi realizada uma análise mais detalhada utilizando refinamento de Rietveld com o parâmetro de refinamento de $\chi^2 = 1,66$ e $R_p = 10,36\%$. Para a amostra de ZnO (H_2O), visualizada na Figura (5.11), confirma-se a presença de apenas a estrutura ZW.

Como pode observar-se, foram identificados os parâmetros de rede para ZnO (H_2O), no qual apresentou uma fase tipo ZW com grupo espacial $P6_3mc(C_{6v4})$, e parâmetros de rede $a = b = 3.249\text{Å}$ e $c = 5.207\text{Å}$ para a amostra tratada a 130 °C.

Os resultados de análise de Rietveld para as amostras restantes são listadas na Tabela

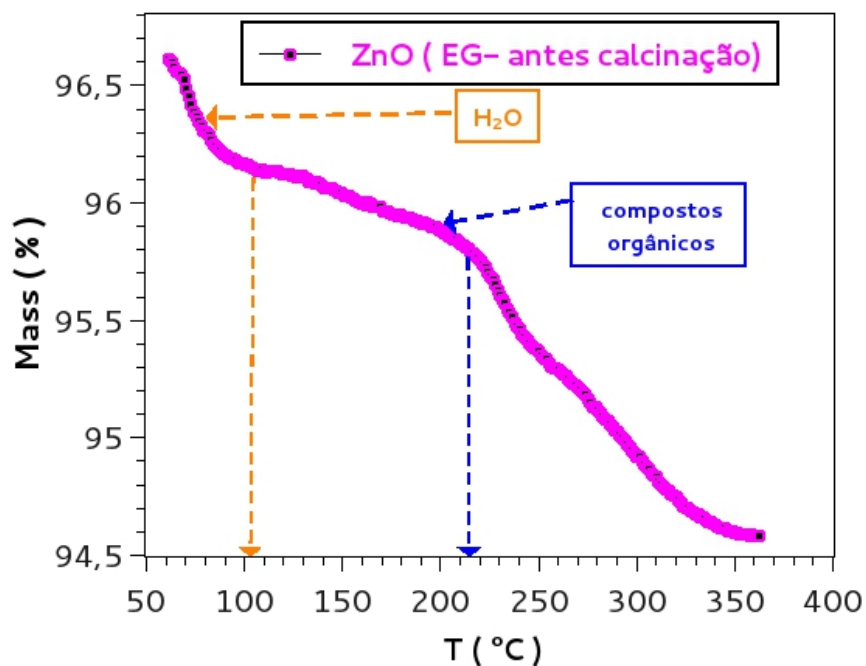


Figura 5.10 - Curva de análises de TG de ZnO em EG.

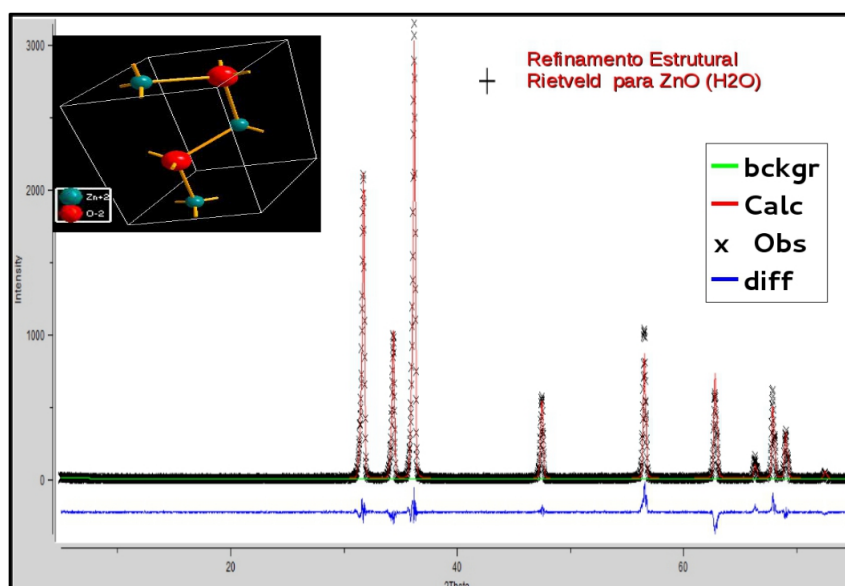


Figura 5.11 - Difratomogramas de Raios-X do ZnO sintetizado em 130 °C O desenho da célula unitária no modelo do padrão de difração de raios-x para refinar a estrutura cristalina com o método de Rietveld.

5.1, na qual se observaram que parâmetros de rede, volume da célula unitária, χ^2 e R_p são alterados devido a fases adicionais como hidróxido carbonato de zinco e fases pouco cristalinas como no caso do ZnS. Nos resultados de parâmetros de rede para amostras de

ZnO@ZnS (H_2O) não há diferença quando comparada à amostra não decorada. O que sugere que o processo de decoração não foi efetivo nesse caso [?].

Tabela 5.1 - Lista dos parâmetros estruturais obtidos do refinamento Rietveld.

Amostras	a(Å)	c(Å)	c/a	V(Å ³)	χ^2	R_F (%)
ZnO(H ₂ O)	3,2424	5,2061	1,6055	47,400	1,66	10,36
ZnO(EG)	3,2535	5,3035	1,6300	48,200	2,34	13,43
ZnO@ZnS(H ₂ O)	3,2738	5,2159	1,5932	47,700	1,92	10,50
ZnO@ZnS(EG)	3,2038	5,3345	1,6650	48,600	2,54	15,01

5.3 Avaliação vibracional das amostras

Cristais com estrutura ZW exibem uma das estruturas uniaxiais mais simples e, portanto, constituem uma classe importante de materiais para se analisar por espectroscopia Raman quando processos físicos fundamentais devem ser investigados. No caso da estrutura ZW do ZnO o número de átomos por célula unitária é $s = 4$, e existe um total de 12 modos de vibração, dos quais, 1 longitudinal acústicos (LA), 2 transversais acústico (TA), 3 ópticos longitudinais (OL) e 6 ópticos transversais (OT) [69].

Nas estruturas hexagonais com simetria (C_{6v}^4) ($P6_3mc$), a teoria de grupo prevê no ponto Γ oito conjuntos de modos vibracionais, isto é, $\Gamma = 2A_1 + 2B_1 + 2E_1 + 2E_2$. Entre esses modos, há modos acústicos com $\Gamma_{acu} = A_1 + E_1$ e modos ópticos com $\Gamma_{opt} = A_1 + 2B_1 + E_1 + 2E_2$. Os modos B_1 são modos silenciosos, não observados. Destes, os fônons de simetria A_1 e E_1 são polares, portanto, suas vibrações polarizam a célula unitária, que resulta na criação de um campo eletrostático de longo alcance e que, por sua vez, divide os modos polares em OL e OT com diferentes frequências. A vibração do fônons A_1 é polarizada paralela ao eixo c; o fônons E_1 é polarizado perpendicular ao eixo c [68].

Cada modo corresponde a uma banda no espectro Raman. A intensidade destas bandas depende da seção transversal de espalhamento destes modos. Para os modos polares, a seção transversal de espalhamento dos modos OT depende apenas do potencial de deformação, mas os modos OL dependem, além disso, do efeito optoeletrônico linear. O efeito optoeletrônico linear é atribuído ao acoplamento do fônons polar induzido por um campo elétrico macroscópico com elétrons excitados [75].

A Figura 5.12 mostra o espectro Raman correspondente das amostras de ZnO e ZnO@ZnS sintetizadas em H_2O . O espectro Raman para a amostra ZnO@ZnS mostra fortes evidências de que preserva as mesmas vibrações que a amostra de ZnO, isso mostra que o recobrimento não foi efetivamente homogêneo quando se usou H_2O como solvente. O

espectro Raman do ZnO, apresenta três modos característicos em 346, 379 e 439 cm^{-1} , respectivamente. O modo em 439 cm^{-1} é atribuído a um fônon óptico (E_{2H}), na qual corresponde à característica de banda de uma fase hexagonal do ZnO. Os modos Raman “clássicos”, em 346 cm^{-1} e 379 cm^{-1} podem ser atribuídos a modos A_1 , OT e E_1 , LA do ZnO, respectivamente [76].

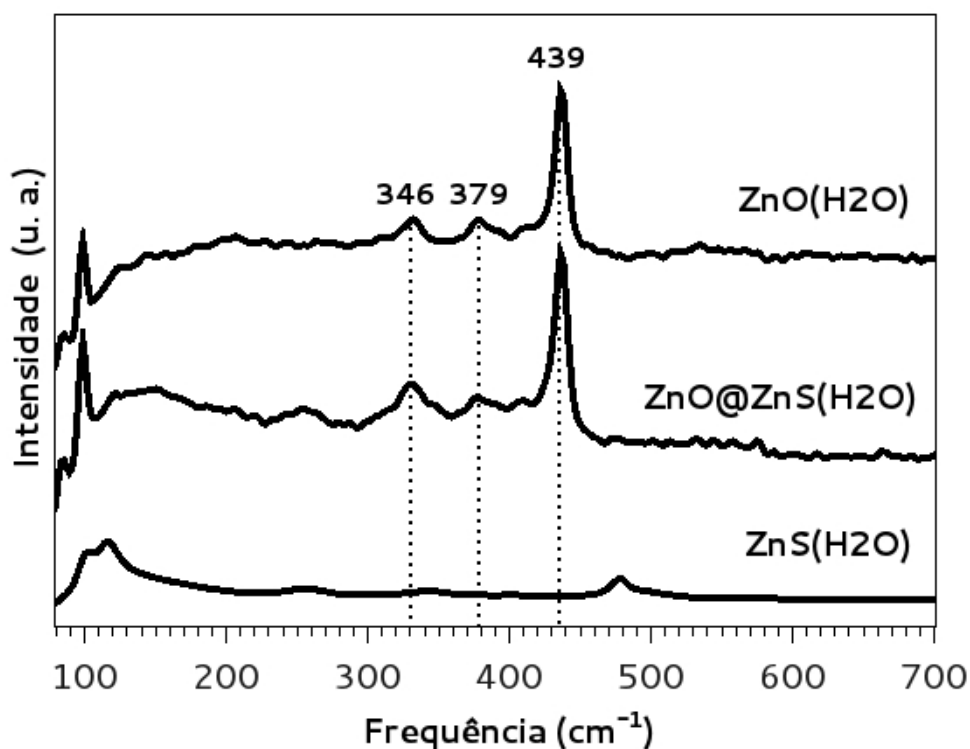


Figura 5.12 - Espectro Raman das amostras obtidas em H_2O .

É característico de materiais que apresentam baixa cristalinidade possuírem uma desordem estrutural elevada, esse efeito reflete diretamente nos modos vibracionais Raman [77]. A Figura 5.13 mostra o espectro Raman correspondente as amostras ZnO e ZnO@ZnS sintetizadas em EG, na qual observa-se uma forte evidência de desordem estrutural e defeitos, devido a baixa cristalinidade do material. Para a amostra de ZnO, foi apenas possível observar modos de vibração em 439 e 190 cm^{-1} , este com baixa intensidade, na qual, a literatura atribui a características amorfas significativas [77]. Por outro lado, para a amostra decorada foi observado além do modo 439 cm^{-1} , a presença de modo em 251 cm^{-1} , que corresponde a modos de fônons A_1 LO característicos da estrutura do ZnS. Estes resultados estão em concordância aos resultados obtidos por MEV e DRX.

Por último, os modos vibracionais para o ZnS são observados em 120, 251 e 650 cm^{-1} ,

respectivamente. Os dois primeiros modos observados podem ser atribuídos a modos de fônons E_1 TO e A_1 LO para o ZnS, respectivamente. Na qual, estes modos de vibração são observados simultaneamente, para o $ZnO@ZnS$ EG após o processo de sulfurização, o que dá fortes evidências de que claramente foi decorado com ZnS, como é mostrado na Figura 5.13. Geralmente, o E_2 (alta) de fônons é usada para explicar a orientação de fase, tensão, e a natureza cristalina. Para as estruturas cristalinas wurtzitas, distribuição de tensões induzidas nos cristais, evidentemente, afeta a frequência de fônons E_2 e o terceiro modo (650 cm^{-1}) pode ser atribuído a fase cúbica, $ZnSn(OH)_6$ identificado por Residentes *et al* [78].

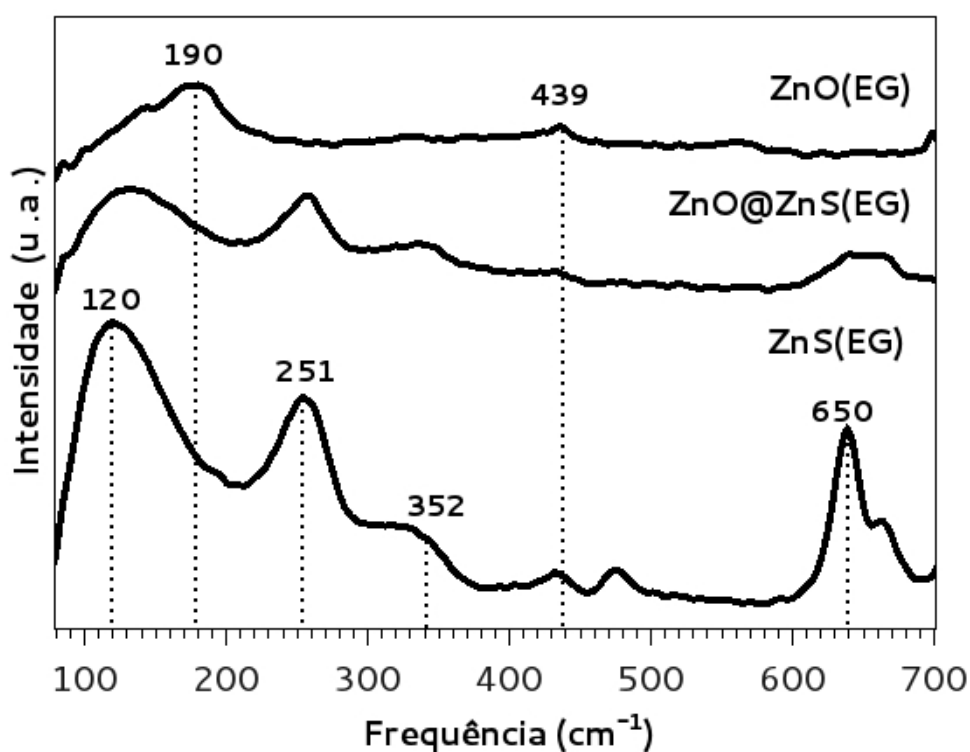


Figura 5.13 - Espectro Raman das amostras obtidas em EG.

Aqui vale ressaltar que foram observados modos vibracionais ativos para o composto ZnS, o qual foi identificado como ZB pelos difratogramas. Logo, a presença de modos vibracionais indicam assimetrias nas vibrações, as quais são conhecidas e ativas para a ZW do ZnS identificada pelos modos vibracionais 251 e 352 cm^{-1} [79]. Estes modos estão levemente deslocados para um menor número de onda em relação aos modos previsto para amostras tipo *bulk*, mas, correspondem às mesmas vibrações. Assim, a cristalização do ZnS em EG favorece a existência de uma pequena fração de fase ZW misturada a ZB identificada por raios X.

5.4 Avaliação óptica das amostras

As propriedades ópticas do ZnO e das amostras decoradas foram medidas utilizando espectros de reflectância por UV-Vis, no qual se calcularam as energias de *band gap* (E_g) a partir do gráfico de $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$ (Tauc plot). Como será mostrado mais adiante, o coeficiente de absorção α está relacionado com o *band gap* E_g por meio da relação $(\alpha h\nu)^2 = k(h\nu - E_g)$ onde $h\nu$ é a energia da luz incidente e k é uma constante [80].

A Figura 5.14 mostra o gráfico para as amostras ZnO e ZnO@ZnS obtidas em H_2O . Para a amostra de ZnO foi observado o valor de *band gap* óptico de 3,0 eV e como pode ser visto o valor de *band gap* obtido é menor, em comparação com a literatura [3]. Tal fato deve-se aos defeitos estruturais da amostra e estes defeitos podem ser gerados durante a síntese. Além disso, para a amostra ZnO@ZnS não observou-se variação no valor (3,0 eV) do *band gap* óptico. Para a amostra de ZnS o *band gap* é de 3,1 eV.

O processo de decoração de ZnO (H_2O) com ZnS (H_2O) leva à redução do gap óptico para aproximadamente 2,9 eV. Esse comportamento não é realmente conclusivo, porque apesar das medições de UV-Vis serem feitas várias vezes, 0,1 eV pode ser incluído como incerteza de medida. Além disso, o gap de 3,1 eV de ZnS indica que a decoração não foi altamente eficaz em meio H_2O . Outro aspecto importante é a cauda menos acentuada para as absorções do ZnS que são responsáveis pela dispersão das absorções.

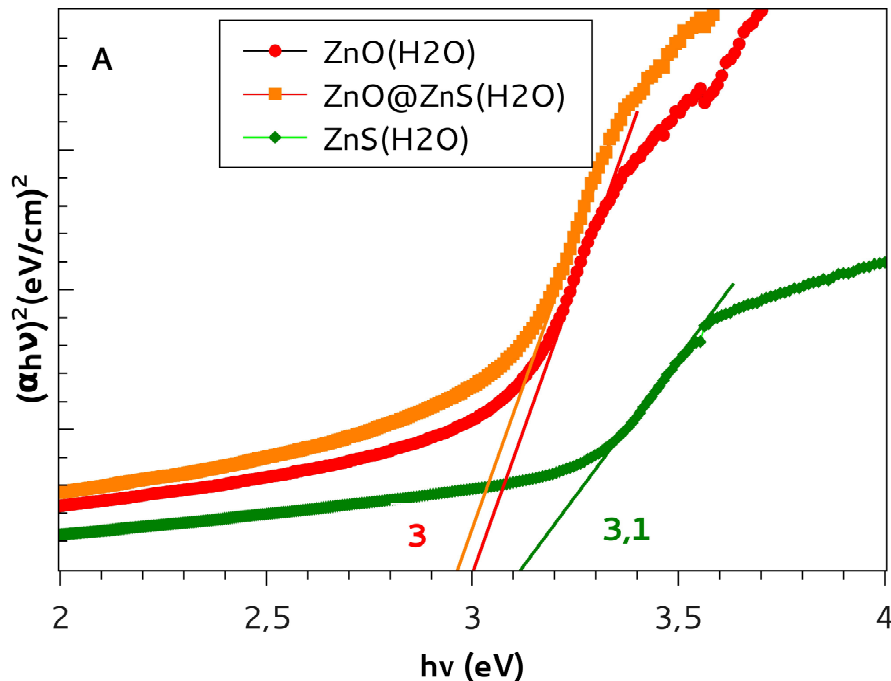


Figura 5.14 - Espectros de UV-Vis das amostras obtidas em H_2O .

A Figura 5.15 apresenta os espectros de absorbância UV-Vis para as amostras de ZnO e ZnO@ZnS obtidas em EG. As amostras de ZnO e ZnS apresentaram os valores experimentais de *band gap* 3,1 e 3,7 eV, respectivamente. Por outro lado, a amostra ZnO@ZnS apresentou *band gap* duplo ou duas bandas de absorção em 3,1 eV e 3,5 eV, que podem ser atribuídas ao ZnO e ZnS, respectivamente. Esta dupla absorção corrobora os resultados anteriores de raios X, Raman e MEV, onde o melhor recobrimento foi obtido para as amostras obtidas em EG.

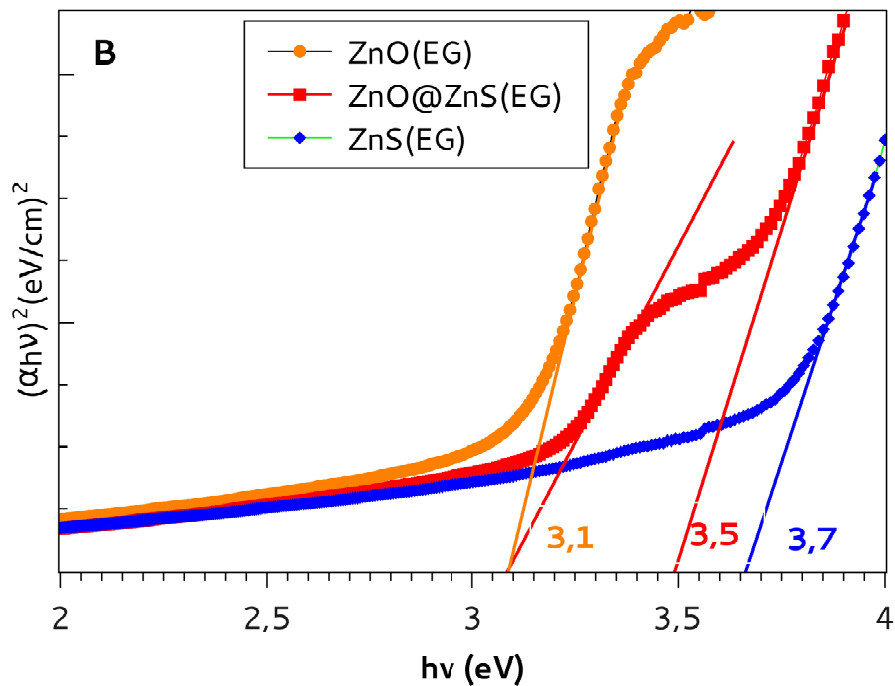


Figura 5.15 - Espectros de absorbância UV-Vis das amostras obtidas em EG.

Com isso, estes resultados mostram claramente que, a superfície de ZnO (EG) influenciou diretamente no recobrimento com o ZnS, fato este que resultou em um material com absorções ópticas diferentes do material *bulk*. A formação deste material *shell* de ZnS sobre a superfície do ZnO resulta assim, em um sistema de alinhamento de banda do tipo II, através da indução da separação de cargas na interface entre os dois diferentes materiais. Dessa maneira os elétrons e buracos estão localizados em diferentes regiões do sistema *ZnO@ZnS core-shell*, o que ajuda a reduzir a recombinação dos portadores de cargas [81].

Mais investigações ópticas foram realizadas utilizando a espectroscopia de FL. Primeiramente, observou-se que para todas as amostras recobertas ZnO@ZnS (H_2O e EG) as bandas de emissão de FL foram deslocadas para infravermelho. Além disso, esta redução

significativa na emissão de UV para baixas energias seria devido à presença de um alinhamento de banda do tipo-II na interfaces das amostras ZnO@ZnS *core-shell* [82]. Portanto, a emissão de UV de nanofios de ZnO@ZnS *core-shell* diminui significativamente devido ao efeito de separação de carga, em comparação com o ZnO puro.

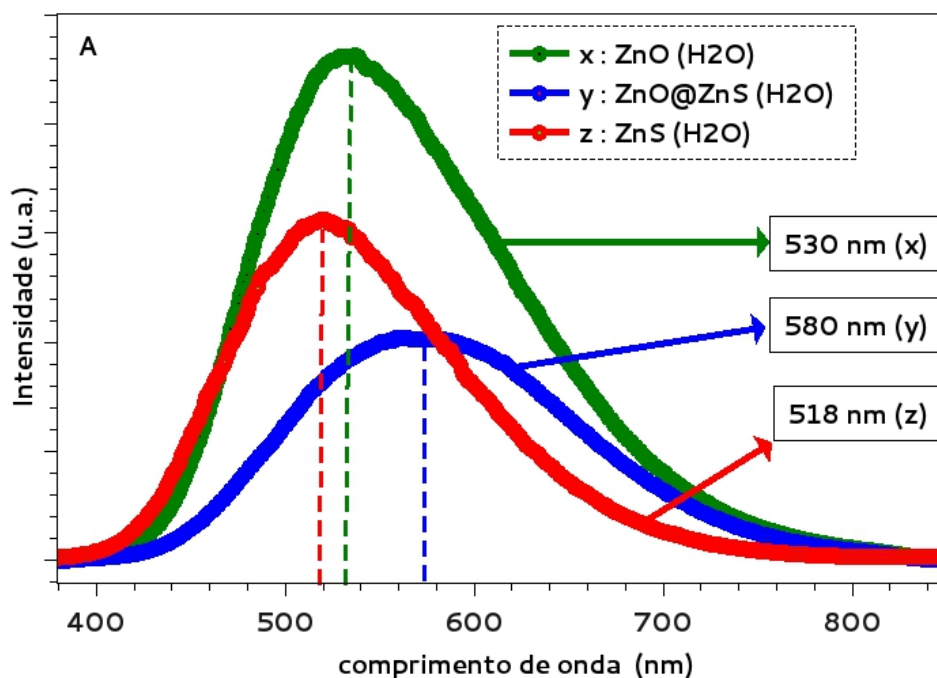


Figura 5.16 - Espectros de fotoluminescência das amostras sintetizadas em H_2O .

Neste trabalho, observou-se as bandas de FL obtidas para as amostras ZnO e ZnO@ZnS preparadas em H_2O na Figura 5.16, observou-se uma ampla emissão na região do visível centrado em 530 nm para ZnO. Esta é chamada banda “verde-amarela” da luminescência visível ou nível profundo de emissão (DLE) o que é devido aos níveis de energia discretos profundos na banda de energia formado pelos defeitos pontuais na estrutura [83]. Para amostra ZnO@ZnS, mostrou-se o mesmo caráter qualitativo da luminescência. No entanto, apresentou-se um ligeiro deslocamento de banda para energias mais baixas e este foi localizado com a banda de máxima emissão em 580 nm. Tal comportamento associado ao decréscimo de intensidade de emissão é esperado para o sistema de tipo II, o qual facilita a transferência de elétrons na banda de condução diminuindo a taxa de recombinação de elétrons-buracos na interface [84, 85].

Para as amostras ZnO, ZnS e ZnO@ZnS sintetizadas em EG mostrados na Figura 5.17, também obtivemos um ligeiro deslocamento de banda para o ZnO para baixas energias com emissão centrada em 580 nm. Porém neste caso o deslocamento não é devido as

recombinações entre elétrons e buracos localizados separadamente no *core* e na *shell*, pois trata-se apenas do ZnO *core*. Logo, este fenômeno está ligado ao reordenamento de banda devido a mudanças estruturais pontuais do ZnO. Enquanto as amostras de ZnS e de ZnO@ZnS mostraram o mesmo carácter qualitativo. Por outro lado, a amostra ZnO@ZnS também apresentou duas bandas de emissão em 400 nm e 530 nm, respectivamente. Estas duas bandas aparecem devido à alta eficiência ou influência de decoração nas superfícies de ZnO com ZnS, usando o solvente EG [86], o que também levou a forte redução da emissão, indicando que este sistema também tornou-se do tipo-II.

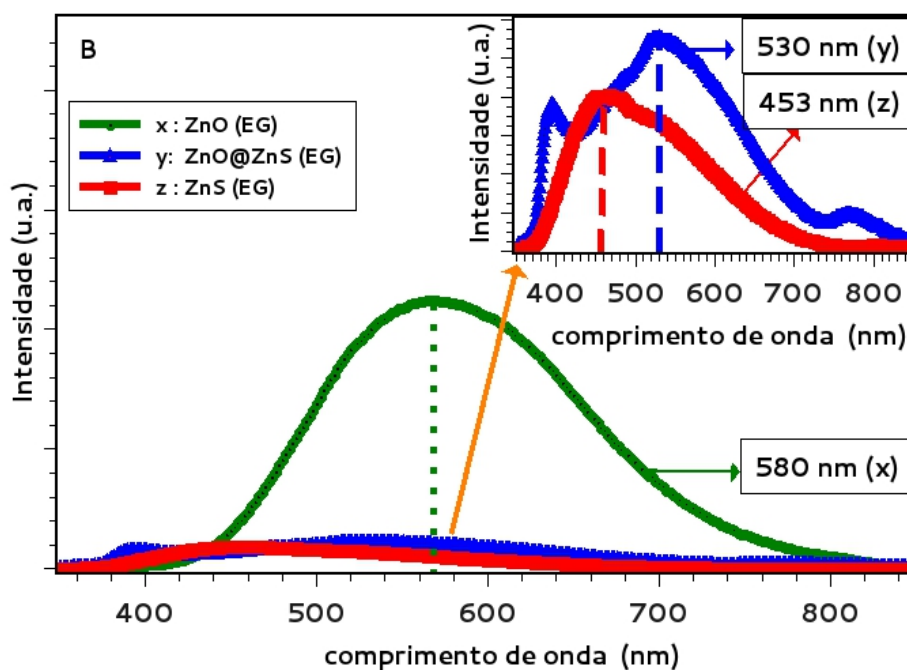


Figura 5.17 - Espectros de fotoluminescência para amostras sintetizadas em EG.

Portanto, decorar a superfície das amostras de *core* ZnO com *shell* de ZnS leva ao preenchimento dos vazios de oxigênio nas superfícies de ZnO com os átomos de S, como pode ser observado nas amostras recobertas ZnO@ZnS (EG), qual está mais perto de denominar-se sistema *core-shell*. Em resumo, nós investigamos as propriedades estruturais e eletrônicas das amostras sintetizadas pelo método SAM usando dois solventes diferentes, H_2O e EG. Além disso, nós acreditamos que a amostra decorada no solvente H_2O poderia ser usada para melhorar a eficiência das células solares com corante, devido a apresentar uma melhor injeção eletrônica e menor taxa de recombinação de elétrons-buracos.

5.5 Alinhamento de banda das amostras

A formação da banda, traz informações relevantes para a concepção de uma grande variedade de semicondutores, suas superfícies e heterojunções, incluindo a previsão de barreira de Schottky de interfaces de metal semicondutor e os deslocamentos da banda de heterointerfaces semicondutoras [87]. O alinhamento deve, em princípio, ser otimizado para quantidades teóricas e propriedades, que podem ser dependentes da superfície ou da interface estrutural. No entanto, um diagrama simples e suficientemente universal de alinhamento pode ser utilizado para prever muitos tipos de funcionalidades, pelo menos, para a triagem inicial de materiais. A construção de um alinhamento de banda confiável, tanto da teoria quanto experimental foi assim um problema de longa data por causa de sua importância fundamental e tecnológica.

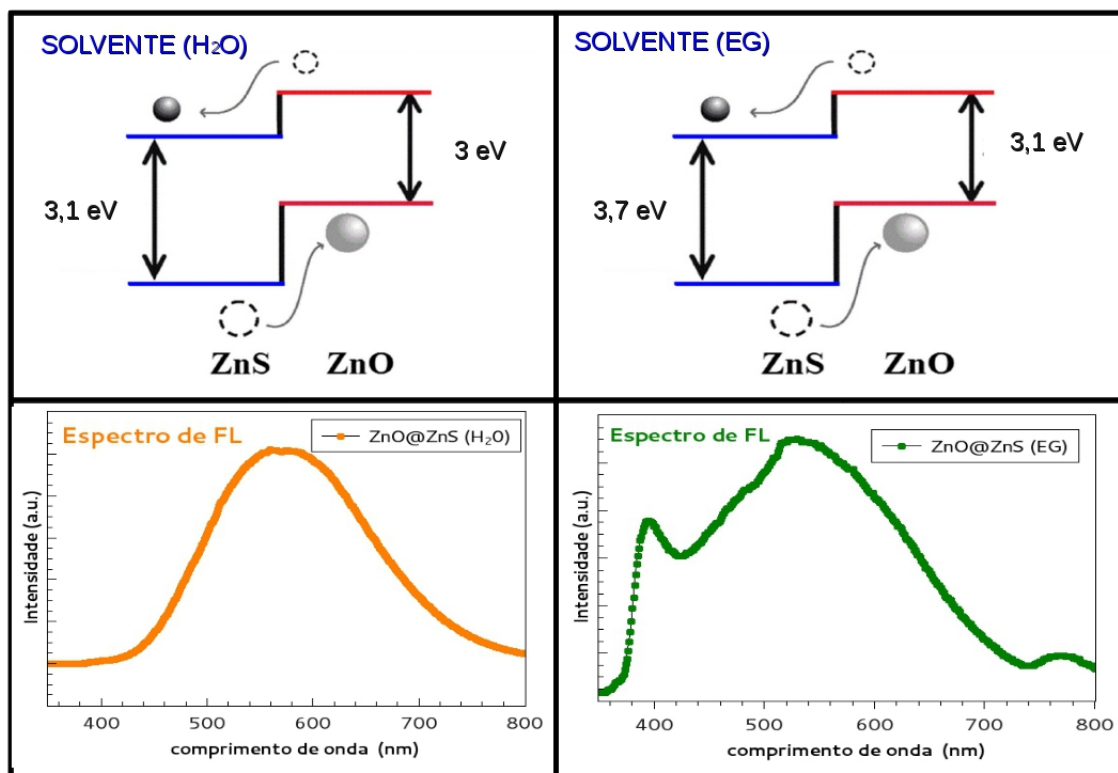


Figura 5.18 - A diagrama esquemático com valores de *band gap* e seu correspondente FL para as ZnO@ZnS (H_2O e EG).

O potencial de ionização (PI) e a afinidade eletrônica (AE) que representa o máximo da banda de valência (MBV) do *core* relativo ao ZnO e o mínimo de banda de condução (MBC) do *shell* relativo ao ZnS respectivamente, são os fatores principais que determinam

uma variedade de propriedades de superfície e interface. As diferenças entre PI e AE podem ser usadas para estimar deslocamentos de banda interfaciais, assumindo que a diferença nas contribuições das duas superfícies próximas geram a polarização da estrutura *core-shell*.

Portanto, o alinhamento de banda pode ser determinada utilizando o PI e/ou AE, para que a separação entre eles sirva como uma referência comum [88]. O PI e AE dependem da orientação da superfície e estruturas atômicas e, além disso, são afetados por adsorção ou contaminação das superfícies. Estas alterações são relevantes para a concepção de funcionalidades de superfície tais como fotocatálise, onde a estrutura da superfície e a *shell* do adsorvente pode ser ajustado para modificar o PI e AE e, assim, alterar a reatividade. Pode haver, pelo menos, duas definições do PI e AE: uma inclui explicitamente os efeitos de estados da superfície localizada [89] e a outra o PI de *bulk-based* é definido como a diferença entre o nível vazio e o MBV na região de *bulk-like* longe da superfície [90]. A última é mais adequada para a determinação de alinhamentos de banda.

Para nosso trabalho, o modelo de Anderson foi utilizado para analisar o tipo de alinhamento de banda das amostras ZnO@ZnS core-shell usando as afinidades eletrônicas de ZnO (4,5 eV) e ZnS (3,9 eV) tal como reportado em [81]. Um alinhamento de banda do tipo-II para a amostra de ZnO@ZnS foi detectado de acordo com a Figura 5.18 acima. Em sistemas do tipo-II, o crescimento da *shell* provoca um deslocamento para a região de emissão correspondente ao vermelho quando comparado ao sistema de ZnO puro e leva a um intervalo de banda de energia menor. Além disso, as propriedades de superfície da amostra decorada também são alteradas pela passivação de alguns ou de todos os defeitos de superfície.

6 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados e discussão apresentados é possível concluir que:

- Neste estudo, foi possível sintetizar o sistema *core-shell* ZnO@ZnS pelo método SAM, utilizando-se de uma comparação com dois solventes diferentes (H_2O , EG). Esta metodologia obteve sucesso também para os compostos isolados.
- Por análises de difração de raios X foi possível verificar que o ZnO obtido pelos dois processos de sínteses (H_2O/EG) estão livres de impurezas e pertencem a estrutura wurtzita do ZnO.
- Nas caracterizações estruturais e morfológicas observou-se uma diferença significativa nas superfícies e no recobrimento das amostras obtidas os dois diferentes solventes; denominando-se assim sistema decorado ZnO@ZnS (H_2O) com pobre recobrimento e sistema *core-shell* ZnO@ZnS (EG) com mais defeitos superficiais e melhor recobrimento.
- O sistema decorado ZnO@ZnS (H_2O) apresentou propriedades óticas e eletrônicas favoráveis a redução da taxa de recombinações de elétrons em relação a amostra de ZnO(H_2O). Enquanto, o sistema decorado em EG apesar do melhor recobrimento, a presença de defeitos superficiais em ZnO (EG) aumenta sua taxa de recombinação.
- Os resultados obtidos para ambas as amostras indicam a formação de alinhamentos de bandas do tipo-II. Este fato torna ZnO@ZnS (H_2O) um forte candidatos a aplicação em células solares com corante, enquanto o ZnO@ZnS (EG) pelo bom recobrimento poderia ser um bom ânodo de célula solar caso os defeitos superficiais sejam controlados.

Sugestões para trabalhos futuros

Considerando os resultados, as discussões e as **conclusões finais** abordadas ao longo desta pesquisa, podemos sugerir alguns assuntos para serem futuramente explorados, incluindo:

- Sintetizar e caracterizar nanocristais semicondutores sistemas *core-shell* do tipo II-VI *nanodots*. O caroço será de ZnO ou CdTe e a casca pode ser ZnSe ou ZnS etc.
- Obter novos semicondutores via síntese pelo método SAM com o uso da técnica de microondas.
- Está sendo feito o desenvolvimento da amostra ZnO@ZnS (H_2O) para a célula solar com corante.
- Para entender melhor a relação entre desordem estrutural e os defeitos eletrônicos que são gerados, seria melhor fazer um estudo teórico detalhado para os sistemas *core-shell*, usando os cálculos de Teoria do Funcional da Densidade (DFT - *Density Functional Theory*). Métodos computacionais (ABINIT e PWSCF), dois programas livres e extremadamente poderosos para estudar estes sistemas *core-shell* em geral sólidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MATHEW, S.; YELLA, A.; GAO, P.; HUMPHRY-BAKER, R.; CURCHOD, B. F. E.; ASHARI-ASTANI, N.; TAVERNELLI, I.; ROTH LISBERGER, U.; NAZEERUDDIN, M. K.; GRÄTZEL, M. Dye-sensitized solar cells with 13% efficiency achieved through the molecular engineering of porphyrin sensitizers. **Nature chemistry**, Nature Publishing Group, v. 6, n. 3, p. 242–247, 2014. 23
- [2] KAMAT, P. V. Quantum dot solar cells. Semiconductor nanocrystals as light harvesters. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 112, n. 48, p. 18737–18753, 2008. 23
- [3] ANTA, J. A.; GUILLEIN, E.; TENA-ZAERA, R. ZnO-based dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 116, n. 21, p. 11413–11425, 2012. 23, 66
- [4] LU, M.-Y. M.-P.; SONG, J.; LU, M.-Y. M.-P.; LEE, C.-Y.; CHEN, L.-J.; WANG, Z. L. ZnO- ZnS Heterojunction and ZnS Nanowire Arrays for Electricity Generation. **ACS nano**, ACS Publications, v. 3, n. 2, p. 357–362, 2009. 23
- [5] CHOU, T. P.; ZHANG, Q.; CAO, G. Effects of dye loading conditions on the energy conversion efficiency of ZnO and TiO₂ dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 50, p. 18804–18811, 2007. 23
- [6] KU, C.-H.; WU, J.-J. Electron transport properties in ZnO nanowire array/nanoparticle composite dye-sensitized solar cells. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 91, n. 9, p. 93117, 2007. 23
- [7] SONG, J.; LIM, S. Effect of seed layer on the growth of ZnO nanorods. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 2, p. 596–600, 2007. 23
- [8] KNEZ, M.; SCHOLZ, R.; NIELSCH, K.; PIPPEL, E.; HESSE, D.; ZACHARIAS, M.; GÖSELE, U.; OTHERS. Monocrystalline spinel nanotube fabrication based on the Kirkendall effect. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 5, n. 8, p. 627–631, 2006. 23
- [9] JIU, J.; ISODA, S.; WANG, F.; ADACHI, M. Dye-sensitized solar cells based on a single-crystalline TiO₂ nanorod film. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 5, p. 2087–2092, 2006. 23
- [10] GALOPPINI, E.; ROCHFORD, J.; CHEN, H.; SARAF, G.; LU, Y.; HAGFELDT, A.; BOSCHLOO, G. Fast electron transport in metal organic vapor deposition grown

- dye-sensitized ZnO nanorod solar cells. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 33, p. 16159–16161, 2006. 23
- [11] GONZALEZ-VALLS, I.; LIRA-CANTU, M. Vertically-aligned nanostructures of ZnO for excitonic solar cells: a review. **Energy & Environmental Science**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 1, p. 19–34, 2009. 23
- [12] THAVASI, V.; RENUGOPALAKRISHNAN, V.; JOSE, R.; RAMAKRISHNA, S. Controlled electron injection and transport at materials interfaces in dye sensitized solar cells. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Elsevier, v. 63, n. 3, p. 81–99, 2009. 23
- [13] YU, X.-L.; SONG, J.-G.; FU, Y.-S.; XIE, Y.; SONG, X.; SUN, J.; DU, X.-W. ZnS/ZnO heteronanostructure as photoanode to enhance the conversion efficiency of dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 5, p. 2380–2384, 2010. 23
- [14] ZHANG, Q.; DANDENEAU, C. S.; ZHOU, X.; CAO, G. ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells. **Adv. Mater**, v. 21, n. 41, p. 4087–4108, 2009. 23, 25
- [15] WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials today**, Elsevier, v. 7, n. 6, p. 26–33, 2004. 24
- [16] KUBOTA, J.; HAGA, K.; KASHIWABA, Y.; WATANABE, H.; ZHANG, B. P.; SEGAWA, Y. Characteristics of ZnO whiskers prepared from organic-zinc. **applied surface science**, Elsevier, v. 216, n. 1, p. 431–435, 2003. 24
- [17] YU, S. F.; YUEN, C.; LAU, S. P.; WANG, Y. G.; LEE, H. W.; TAY, B. K. Ultraviolet amplified spontaneous emission from zinc oxide ridge waveguides on silicon substrate. **Applied physics letters**, AIP, v. 83, n. 21, p. 4288–4290, 2003. 24
- [18] KUMAR, S. S.; VENKATESWARLU, P.; RAO, V. R.; RAO, G. N. Synthesis, characterization and optical properties of zinc oxide nanoparticles. **International Nano Letters**, Springer, v. 3, n. 1, p. 1–6, 2013. 24, 57
- [19] LI, D.; LEUNG, Y. H.; DJURISÍĆ, A. B.; LIU, Z. T.; XIE, M. H.; SHI, S. L.; XU, S. J.; CHAN, W. K. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporations. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 85, n. 9, p. 1601–1603, 2004. 24
- [20] TAM, K. H.; CHEUNG, C. K.; LEUNG, Y. H.; DJURISÍĆ, A. B.; LING, C. C.; BELING, C. D.; FUNG, S.; KWOK, W. M.; CHAN, W. K.; PHILLIPS, D. L.;

- OTHERS. Defects in ZnO nanorods prepared by a hydrothermal method. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 42, p. 20865–20871, 2006. 24
- [21] LAW, M.; GREENE, L. E.; JOHNSON, J. C.; SAYKALLY, R.; YANG, P. Nanowire dye-sensitized solar cells. **Nature materials**, Nature Publishing Group, v. 4, n. 6, p. 455–459, 2005. 24
- [22] REISS, P.; PROTIERE, M.; LI, L. Core/shell semiconductor nanocrystals. **small**, Wiley Online Library, v. 5, n. 2, p. 154–168, 2009. 24
- [23] de Mello Donegá, C. Synthesis and properties of colloidal heteronanocrystals. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 40, n. 3, p. 1512–1546, 2011. 24, 27, 29
- [24] Ghosh Chaudhuri, R.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2011. 24, 27
- [25] CHUNG, J.; MYOUNG, J.; OH, J.; LIM, S. Synthesis of a ZnS shell on the ZnO nanowire and its effect on the nanowire-based dye-sensitized solar cells. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 114, n. 49, p. 21360–21365, 2010. 24
- [26] AHMAD, M.; YAN, X.; ZHU, J. Controlled synthesis, structural evolution, and photoluminescence properties of nanoscale one-dimensional hierarchical ZnO/ZnS heterostructures. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 115, n. 5, p. 1831–1837, 2011. 24
- [27] YUAN, C. **The Study of II-VI Semiconductor Nanocrystals Sensitized Solar Cells**. Tese (Doutorado), 2012. 27
- [28] SANTANA, Y. V. B. de; RAUBACH, C. W.; FERRER, M. M.; La Porta, F.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 110, n. 12, p. 123507, 2011. 24
- [29] HUANG, X.; WANG, M.; SHAO, L.; WILLINGER, M.-G.; LEE, C.-S.; MENG, X.-M. Polarity-free epitaxial growth of heterostructured ZnO/ZnS core/shell nanobelts. **The Journal of Physical Chemistry Letters**, ACS Publications, v. 4, n. 5, p. 740–744, 2013. 24
- [30] KOLE, A. K.; KUMBHAKAR, P.; GANGULY, T. Observations of unusual temperature dependent photoluminescence anti-quenching in two-dimensional

- nanosheets of ZnS/ZnO composites and polarization dependent photoluminescence enhancement in fungi-like ZnO nanostructures. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 115, n. 22, p. 224306, 2014. 24
- [31] ZENG, Z.; GAROUFALIS, C. S.; TERZIS, A. F.; BASKOUTAS, S. Linear and nonlinear optical properties of ZnO/ZnS and ZnS/ZnO core shell quantum dots: Effects of shell thickness, impurity, and dielectric environment. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 114, n. 2, p. 23510, 2013. 24, 54
- [32] HUANG, X.; WANG, M.; WILLINGER, M.-G.; SHAO, L.; SU, D. S.; MENG, X.-M. Assembly of three-dimensional hetero-epitaxial ZnO/ZnS core/shell nanorod and single crystalline hollow ZnS nanotube arrays. **ACS nano**, ACS Publications, v. 6, n. 8, p. 7333–7339, 2012. 24
- [33] XITAO, W.; RONG, L.; KANG, W. Synthesis of ZnO@ZnS- Bi₂S₃ core-shell nanorod grown on reduced graphene oxide sheets and its enhanced photocatalytic performance. **J. Mater. Chem. A**, The Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 22, p. 8304–8313, 2014. 24
- [34] ROUHI, J.; OOI, C. H. R.; MAHMUD, S.; MAHMOOD, M. R. Facile synthesis of vertically aligned cone-shaped ZnO/ZnS core/shell arrays using the two-step aqueous solution approach. **Materials Letters**, Elsevier, v. 147, p. 34–37, 2015. 24
- [35] WEI, A.; YAN, Z.; ZHAO, Y.; ZHUANG, M.; LIU, J. Solvothermal synthesis of Cu-₂ZnSnS-₄ nanocrystalline thin films for application of solar cells. **International Journal of Hydrogen Energy**, Elsevier, v. 40, n. 1, p. 797–805, 2015. 25
- [36] FASSBENDER, R. U.; LILGE, T. S.; CAVA, S.; ANDRES, J.; SILVA, L. F. da; MASTELARO, V. R.; LONGO, E.; MOREIRA, M. L. Fingerprints of short-range and long-range structure in BaZr_{1-x}Hf_xO₃ solid solutions: an experimental and theoretical study. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 17, n. 17, p. 11341–11349, 2015. 25
- [37] SELINSKY, R. S.; DING, Q.; FABER, M. S.; WRIGHT, J. C.; JIN, S. Quantum dot nanoscale heterostructures for solar energy conversion. **Chemical Society Reviews**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 7, p. 2963–2985, 2013. 26
- [38] ROUHI, J.; MAMAT, M. H.; OOI, C. H. R.; MAHMUD, S.; MAHMOOD, M. R. High-Performance Dye-Sensitized Solar Cells Based on Morphology-Controllable Synthesis of ZnO–ZnS Heterostructure Nanocone Photoanodes. **PloS one**, Public Library of Science, v. 10, n. 4, 2015. 26

- [39] NAG, A.; KUNDU, J.; HAZARIKA, A. Seeded-growth, nanocrystal-fusion, ion-exchange and inorganic-ligand mediated formation of semiconductor-based colloidal heterostructured nanocrystals. **CrystEngComm**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 40, p. 9391–9407, 2014. 28
- [40] LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, ACS Publications, v. 72, n. 11, p. 4847–4854, 1950. 29
- [41] OSTWALD, W. On the supposed isomerism of red and yellow mercury oxide and the surface tension of solid substances. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 34, n. 4, p. 495–503, 1900. 29
- [42] REISS, H. The growth of uniform colloidal dispersions. **The Journal of Chemical Physics**, AIP Publishing, v. 19, n. 4, p. 482–487, 1951. 29
- [43] YU, W. W.; QU, L.; GUO, W.; PENG, X. Experimental determination of the extinction coefficient of CdTe, CdSe, and CdS nanocrystals. **Chemistry of Materials**, ACS Publications, v. 15, n. 14, p. 2854–2860, 2003. 29, 31
- [44] JASIENIAK, J.; SMITH, L.; EMBDEN, J. van; MULVANEY, P.; CALIFANO, M. Re-examination of the size-dependent absorption properties of CdSe quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 113, n. 45, p. 19468–19474, 2009. 29
- [45] ZHENG, H.; SMITH, R. K.; JUN, Y.-w.; KISIELOWSKI, C.; DAHMEN, U.; ALIVISATOS, A. P. Observation of single colloidal platinum nanocrystal growth trajectories. **Science**, American Association for the Advancement of Science, v. 324, n. 5932, p. 1309–1312, 2009. 29
- [46] PINNELL, S. R.; FAIRHURST, D.; GILLIES, R.; MITCHNICK, M. A.; KOLLIAS, N. Microfine zinc oxide is a superior sunscreen ingredient to microfine titanium dioxide. **Dermatologic surgery**, Wiley Online Library, v. 26, n. 4, p. 309–314, 2000. 32
- [47] WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, IOP Publishing, v. 16, n. 25, p. R829, 2004. 32
- [48] SILVA, R. A. da. **Síntese de nanoestruturas de ZnO por redução carbotérmica e hidrotermal, assistido por micro-ondas: caracterização como sensor**. Tese (Doutorado), 2012. 32, 33

- [49] RAUBACH, C. W.; De Santana, Y. V. B.; FERRER, M. M.; BUZOLIN, P. G. C.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures. **Dalton Transactions**, Royal Society of Chemistry, v. 42, n. 31, p. 11111–11116, 2013. 32
- [50] YEH, C.-Y.; LU, Z. W.; FROYEN, S.; ZUNGER, A. Zinc-blende–wurtzite polytypism in semiconductors. **Physical Review B**, APS, v. 46, n. 16, p. 10086, 1992. 33
- [51] SANTANA, Y. V. B. de. **Estudo das propriedades ópticas e estruturais de nanocristais de ZnS, obtidos pelo método solvotérmico aquecido por microondas**. Tese (Doutorado), 2013. 34, 35, 42
- [52] BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, Royal Society of Chemistry, v. 2, n. 8, p. 1358–1374, 2010. 34
- [53] ZHU, Y.-J.; CHEN, F. Microwave-assisted preparation of inorganic nanostructures in liquid phase. **Chemical reviews**, ACS Publications, v. 114, n. 12, p. 6462–6555, 2014. 35, 55
- [54] KAPPE, C. O. Controlled microwave heating in modern organic synthesis. **Angewandte Chemie International Edition**, Wiley Online Library, v. 43, n. 46, p. 6250–6284, 2004. 35
- [55] LEONELLI, R.; BREBNER, J. L. Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate. **Physical Review B**, APS, v. 33, n. 12, p. 8649, 1986. 37
- [56] BLASSE, G.; GRABMAIER, B. C.; GRABMAIER, B. C. **Luminescent materials**. [S.l.]: Springer-Verlag Berlin, 1994. 36
- [57] ANNENKOV, A. A.; KORZHIK, M. V.; LECOQ, P. Lead tungstate scintillation material. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment**, Elsevier, v. 490, n. 1, p. 30–50, 2002. 36
- [58] LONGO, E.; ORHAN, E.; PONTES, F. M.; PINHEIRO, C. D.; LEITE, E. R.; VARELA, J. A.; PIZANI, P. S.; BOSCHI, T. M.; Lanciotti Jr, F.; BELTRAN. Density functional theory calculation of the electronic structure of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{TiO}_3$: photoluminescent properties and structural disorder. **Physical Review B**, APS, v. 69, n. 12, p. 125115, 2004. 37, 38

- [59] Moura, A. P.; LIMA, R. C.; MOREIRA, M. L.; VOLANTI, D. P.; ESPINOSA, J. W. M.; ORLANDI, M. O.; PIZANI, P. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, Elsevier, v. 181, n. 15, p. 775–780, 2010. 41, 42, 50
- [60] RAUBACH, C. W.; POLASTRO, L.; FERRER, M. M.; PERRIN, A.; PERRIN, C.; ALBUQUERQUE, A. R.; BUZOLIN, P. G. C.; SAMBRANO, J. R.; SANTANA, Y. B. V. de; VARELA, J. A.; OTHERS. Influence of solvent on the morphology and photocatalytic properties of ZnS decorated CeO₂ nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 115, n. 21, p. 213514, 2014. 43
- [61] BRAGG, W. L. The structure of some crystals as indicated by their diffraction of X-rays. **Proceedings of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 89, n. 610, p. 248–277, 1913. 45
- [62] PROTIERE, M. **Synthèse de nanocristaux fluorescents de semi-conducteurs II-VI et III-V. Augmentation de l'échelle de synthèse**. Tese (Doutorado) — Université Joseph-Fourier-Grenoble I, 2007. 45
- [63] Hassan Alvi, N. **Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes (LEDs)**. Tese (Doutorado) — Physical Electronics and Nanotechnology Division Department of Science and Technology (ITN) Campus Norrköping, Linköping University SE-60174 Norrköping Sweden, 2011. 46, 47, 52
- [64] HASSAN, F.; MIRAN, M. S.; SIMOL, H. A.; SUSAN, M. A. B. H.; MOLLAH, M. Y. A. Synthesis of ZnO nanoparticles by a hybrid electrochemical-thermal method: influence of calcination temperature. **Bangladesh Journal of Scientific and Industrial Research**, v. 50, n. 1, p. 21–28, 2015. 47
- [65] CHEN, Z.; D'ALFONSO, A. J.; WEYLAND, M.; TAPLIN, D. J.; ALLEN, L. J.; FINDLAY, S. D. Energy dispersive X-ray analysis on an absolute scale in scanning transmission electron microscopy. **Ultramicroscopy**, Elsevier, v. 157, p. 21–26, 2015. 47, 48
- [66] KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. **JOSA**, Optical Society of America, v. 38, n. 5, p. 448, 1948. 49
- [67] ASHFOLD, M. N. R.; DOHERTY, R. P.; NDIFOR-ANGWAFOR, N. G.; RILEY, D. J.; SUN, Y. The kinetics of the hydrothermal growth of ZnO nanostructures. **Thin Solid Films**, Elsevier, v. 515, n. 24, p. 8679–8683, 2007. 50, 51

- [68] ASHKENOV, N.; MBENKUM, B. N.; BUNDESMANN, C.; RIEDE, V.; LORENZ, M.; SPEMANN, D.; KAIASHEV, E. M.; KASIC, A.; SCHUBERT, M.; GRUNDMANN, M.; OTHERS. Infrared dielectric functions and phonon modes of high-quality ZnO films. **Journal of Applied Physics**, AIP Publishing, v. 93, n. 1, p. 126–133, 2003. 50, 51, 63
- [69] Windisch Jr, C. F.; EXARHOS, G. J.; YAO, C.; WANG, L.-Q. Raman study of the influence of hydrogen on defects in ZnO. **Journal of applied physics**, AIP Publishing, v. 101, n. 12, p. 123711, 2007. 50, 51, 63
- [70] CUSCO, R.; ALARCON-LLADO, E.; IBANEZ, J.; ARTUS, L.; JIMENEZ, J.; WANG, B.; CALLAHAN, M. J. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, APS, v. 75, n. 16, p. 165202, 2007. 50
- [71] HAHN, Y.-B. Zinc oxide nanostructures and their applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**, Springer, v. 28, n. 9, p. 1797–1813, 2011. 54
- [72] TONG, Y.; LIU, Y.; DONG, L.; ZHAO, D.; ZHANG, J.; LU, Y.; SHEN, D.; FAN, X. Growth of ZnO nanostructures with different morphologies by using hydrothermal technique. **The Journal of Physical Chemistry B**, ACS Publications, v. 110, n. 41, p. 20263–20267, 2006. 55
- [73] OLIVEIRA, A. L. M. Nanoestruturas de óxido de zinco obtidas pelo método hidrotermal de microondas doméstico. **João Pessoa**, 2009. 55
- [74] BITENC, M.; MARINSEK, M.; OREL, Z. C. Preparation and characterization of zinc hydroxide carbonate and porous zinc oxide particles. **Journal of the European Ceramic Society**, Elsevier, v. 28, n. 15, p. 2915–2921, 2008. 56, 59
- [75] ZHANG, R.; YIN, P.-G.; WANG, N.; GUO, L. Photoluminescence and Raman scattering of ZnO nanorods. **Solid State Sciences**, Elsevier, v. 11, n. 4, p. 865–869, 2009. 63
- [76] TSENG, Y.-W.; HUNG, F.-Y.; LUI, T.-S.; CHANG, S.-J. Structural and Raman properties of silver-doped ZnO nanorod arrays using electrically induced crystallization process. **Materials Research Bulletin**, Elsevier, v. 64, p. 274–278, 2015. 64
- [77] ZAMIRI, R.; TOBALDI, D. M.; AHANGAR, H. A.; REBELO, A.; SEABRA, M. P.; BELSLEY, M. S.; FERREIRA, J. M. F. Study of far infrared optical properties and photocatalytic activity of ZnO/ZnS hetero-nanocomposite structure. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 67, p. 35383–35389, 2014. 64

- [78] LOPES, O. F.; MENDONÇA, V. R. de; UMAR, A.; CHUAHAN, M. S.; KUMAR, R.; CHAUHAN, S.; RIBEIRO, C. Zinc hydroxide/oxide and zinc hydroxy stannate photocatalysts as potential scaffolds for environmental remediation. **New Journal of Chemistry**, Royal Society of Chemistry, 2015. 65
- [79] ZAMIRI, R.; TOBALDI, D. M.; AHANGAR, H. A.; REBELO, A.; SEABRA, M. P.; BELSLEY, M. S.; FERREIRA, J. M. F. Study of far infrared optical properties and photocatalytic activity of ZnO/ZnS hetero-nanocomposite structure. **RSC Adv.**, The Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 67, p. 35383–35389, 2014. 65
- [80] FERRER, M. M.; SANTANA, Y. V. B. de; RAUBACH, C. W.; La Porta, F. A.; GOUVEIA, A. F.; LONGO, E.; SAMBRANO, J. R. Europium doped zinc sulfide: a correlation between experimental and theoretical calculations. **Journal of molecular modeling**, Springer, v. 20, n. 8, p. 1–9, 2014. 66
- [81] SADOLLAHKHANI, A.; NUR, O.; WILLANDER, M.; KAZEMINEZHAD, I.; KHRANOVSKYY, V.; ERIKSSON, M. O.; YAKIMOVA, R.; HOLTZ, P.-O. A detailed optical investigation of ZnO@ZnS core-shell nanoparticles and their photocatalytic activity at different pH values. **Ceramics International**, Elsevier, v. 41, n. 5, p. 7174–7184, 2015. 67, 71
- [82] WANG, K.; CHEN, J. J.; ZENG, Z. M.; TARR, J.; ZHOU, W. L.; ZHANG, Y.; YAN, Y. F.; JIANG, C. S.; PERN, J.; MASCARENHAS, A. Synthesis and photovoltaic effect of vertically aligned ZnO/ZnS core/shell nanowire arrays. **Applied Physics Letters**, AIP Publishing, v. 96, n. 12, p. 123105, 2010. 68
- [83] SON, D. I.; KWON, B. W.; PARK, D. H.; SEO, W.-S.; YI, Y.; ANGADI, B.; LEE, C.-L.; CHOI, W. K. Emissive ZnO-graphene quantum dots for white-light-emitting diodes. **Nature nanotechnology**, Nature Publishing Group, v. 7, n. 7, p. 465–471, 2012. 68
- [84] HINUMA, Y.; GRÜNEIS, A.; KRESSE, G.; OBA, F. Band alignment of semiconductors from density-functional theory and many-body perturbation theory. **Physical Review B**, APS, v. 90, n. 15, p. 155405, 2014. 68
- [85] LI, F.; BI, W.; LIU, L.; LI, Z.; HUANG, X. Preparation and characterization of ZnO nanospindles and ZnO@ZnS core-shell microspindles. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, Elsevier, v. 334, n. 1, p. 160–164, 2009. 68
- [86] PANDA, S. K.; DEV, A.; CHAUDHURI, S. Fabrication and luminescent properties of c-axis oriented ZnO-ZnS core-shell and ZnS nanorod arrays by sulfidation of aligned

ZnO nanorod arrays. **The Journal of Physical Chemistry C**, ACS Publications, v. 111, n. 13, p. 5039–5043, 2007. 69

[87] MONCH, W. **Semiconductor surfaces and interfaces**. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. 70

[88] STEVANOVIC, V.; LANY, S.; GINLEY, D. S.; TUMAS, W.; ZUNGER, A. Assessing capability of semiconductors to split water using ionization potentials and electron affinities only. **Physical Chemistry Chemical Physics**, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 8, p. 3706–3714, 2014. 71

[89] WALSH, A.; CATLOW, C. R. A. Structure, stability and work functions of the low index surfaces of pure indium oxide and Sn-doped indium oxide (ITO) from density functional theory. **Journal of Materials Chemistry**, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 46, p. 10438–10444, 2010. 71

[90] HINUMA, Y.; OBA, F.; KUMAGAI, Y.; TANAKA, I. Ionization potentials of (112) and facet $(11\bar{2})$ surfaces of CuInSe_2 and CuGaSe_2 . **Phys. Rev. B**, American Physical Society, v. 86, n. 24, p. 245433, dez. 2012. 71