

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

YAGO VALENCIO PACHECO

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO
NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO

PONTA GROSSA

2019

YAGO VALENCIO PACHECO

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO
NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO

Dissertação de Mestrado apresentada para
obtenção do título de Mestre em Engenharia
e Ciência de Materiais, na Universidade
Estadual de Ponta Grossa, Área de
Desenvolvimento e Caracterização de
Materiais.

Orientador: Prof. Dr.: Evaldo Toniolo
Kubaski

Co-orientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek
Tebcherani

PONTA GROSSA

2019

P116 Pacheco, Yago Valencio
Influência da temperatura e da pressão de tratamento térmico na fotoluminescência do ZnO / Yago Valencio Pacheco . Ponta Grossa, 2019. 81 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciência dos Materiais - Área de Concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais), Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientador: Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski.

Coorientador: Prof. Dr. Sergio Mazurek Tebcherani.

1. Fotoluminescência. 2. Óxido de zinco. 3. Tratamento térmico assistido por pressão. 4. Defeitos de oxigênio. I. Kubaski, Evaldo Toniolo. II. Tebcherani, Sergio Mazurek. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

YAGO VALENCIO PACHECO

INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA E DA PRESSÃO DE TRATAMENTO TÉRMICO
NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais, na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

Ponta Grossa, 31 de janeiro de 2019.



Prof. Dr. Evaldo Toniolo Kubaski – Orientador
Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa



Profa. Dra. Daniele Toniolo Dias Ferreira da Rosa
Doutora em Física
Universidade Tecnológica Federal do Paraná



Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa

Aos meus pais, Cleusa e Sebastião,
meu irmão Ygor
e minha filha Isabelli.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Professor Dr. Evaldo Toniolo Kubaski, por toda atenção, dedicação, paciência, confiança e amizade que vem desde a época de graduação. Esteve sempre presente e disponível para ajudar e encontrar soluções quando as coisas saíram fora do planejado. Agradeço por acreditar no meu potencial, por me incentivar e mostrar como ser um exemplo de profissional correto e respeitável.

Ao meu co-orientador Professor Dr. Sérgio M. Tebecherani, que me acompanhou e orientou durante todo esse período. Muito prestativo, com ensinamentos valiosos e dedicado para fazer tudo da melhor forma possível. Sempre de bom humor, compartilhava suas histórias e conquistas. Com certeza também se tornou uma inspiração e exemplo de profissional.

Ao Vitor S. Zanutto da UEM que teve participação para obter os resultados de fotoluminescência, pela disponibilidade, apoio e atenção durante todo período que precisamos de ajuda.

Aos técnicos do Laboratório Multiusuário (LABMU), por todas as medidas e caracterizações.

Ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), pelas medidas de XPS.

Aos técnicos do departamento de Engenharia de Materiais, pela disponibilidade e auxílio durante o trabalho.

Ao Vinicius Bezzon por toda ajuda para que realizar e interpretar os dados obtidos no refinamento pelo método de Rietveld.

Ao Thiago Sequinel pela ajuda para desenvolver os resultados de gap ótico.

Aos companheiros e amigos de convívio: Robson, Rafael, Andressa, Tatim, John, que estiveram juntos e fizeram parte do cotidiano durante todo mestrado.

A todos do programa de pós-graduação em Engenharia e Ciência de Materiais. A Selma pela disposição em sempre ajudar e a todos os professores, por todos os ensinamentos compartilhados.

A CAPES pelo apoio financeiro durante o desenvolvimento do projeto.

RESUMO

Óxido de zinco (ZnO) é um material com grande interesse tecnológico, apresentando *gap* direto de 3,37 eV e alta energia de ligação elétrons-buraco (éxcitons) de 60 meV a temperatura ambiente, o que possibilita uma vasta área de aplicações, principalmente em diversos dispositivos optoeletrônicos. No presente trabalho foram preparadas amostras de ZnO pelo método dos precursores poliméricos (Método Pechini) e nestas realizou-se um tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) e outro tratamento térmico posterior. O estudo avaliou a influência da temperatura e pressão, variando esses parâmetros através de planejamento fatorial durante os tratamentos, sobre as propriedades de fotoluminescência do ZnO. O método Pechini se mostrou eficiente para a obtenção dos pós de ZnO. A estrutura foi determinada através das análises de Difração de raios X (DRX). Com auxílio de refinamento pelo método Rietveld, foi possível visualizar que as amostras apresentaram tamanho de cristalito nanométrico e boa estabilidade estrutural. Imagens obtidas pela técnica de Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) possibilitaram definir que as partículas apresentaram morfologia aproximadamente esférica e homogênea. As propriedades óticas das amostras foram medidas e comparadas pelas técnicas de espectroscopia de fotoluminescência (PL) e espectroscopia UV-visível. O ZnO apresentou dois picos principais sendo um na região ultravioleta (UV) e outro na região visível do espectro eletromagnético. Na região do UV os parâmetros que causaram maior influência sobre as intensidades fotoluminescentes foram a pressão e as interações entre pressão e temperatura e entre pressão e tratamento térmico posterior. Já para a região do visível a maior influência ocorreu devido à pressão isoladamente. As variações dos valores de energia de *band gap* (E_{gap}) confirmaram os efeitos dos tratamentos em relação a amostra não tratada. A composição química dos materiais foi avaliada pelas espectroscopias Raman, Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS). Espectros Raman revelaram que tensões residuais (tração e compressão) causadas pelo aumento de pressão e temperatura geram melhoria na cristalinidade do ZnO e favorecem maiores intensidades fotoluminescentes. Através de FT-IR foi observado que devido as nanopartículas apresentarem elevada área superficial, uma maior dessorção de grupos hidroxila (–OH) ocorrem na superfície do material. Os resultados de XPS confirmaram os efeitos causados pela camada superficial do ZnO, onde defeitos relacionados a deficiências de oxigênio e grupos –OH na superfície são elementos fundamentais e governam alterações causadas nas intensidades de fotoluminescência.

Palavras chave: Fotoluminescência. Óxido de zinco. Tratamento térmico assistido por pressão. Defeitos de oxigênio.

ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a material with great technological interest, showing a direct gap of 3,37 eV and high electron-hole bond energy (excitons) of 60 meV at room temperature, what makes it applicable in a variety of areas, especially in optoelectronic dispositives. In this work samples of ZnO were prepared through the polymeric precursors method (Pechini Method) and then they were submitted through a pressure assisted thermal treatment (TTAP) and another posterior thermal treatment. The study evaluated the influence of temperature and pressure, varying those parameters through factorial planning during the treatments, on the photoluminescence properties of ZnO. The Pechini method shown to be efficient for obtaining the ZnO powders. The structure was determined through x-ray diffraction analysis (DRX) and by refining through the Rietveld method, it was possible to assure that the samples had nanometric size cristallites and good structural stability. With images obtained through scanning electron microscopy by field emission (MEV-FEG) it was possible to define that the particles shown an almost spherical and homogeneous morphology. The optical properties of the samples were measured and compared through the photoluminescence spectroscopy (PL) and UV-visible spectroscopy. The ZnO shown two main peaks, one in the ultraviolet (UV) region and the other one in the visible region of the electromagnetic spectra. In the UV region the parameters that had bigger influence on the photoluminescence intensities were the pressure and the interaction between pressure and temperature and between pressure and posterior thermal treatment. In the visible region, the isolated pressure had the bigger influence. The variations of the band gap energy (E_{gap}) values confirmed the effects of the treatments in relation to the sample without treatment. The chemical composition of the materials was evaluated through Raman spectroscopy, Fourier Transform Infrared (FTIR) and by x-ray excited photoelectrons (XPS). Raman spectra shown that residual tensions (traction and compression) caused by the increase of pressure and temperature grant an increase in the ZnO crystallinity and favor bigger photoluminescence intensities. By FT-IR it was possible to observe that due to the high superficial area of the nanoparticles, a bigger desorption of hydroxyl (-OH) occur on the material's surface. The XPS results confirmed the effects caused by the superficial layer of ZnO, where defects related to oxygen and -OH groups on the surface are fundamental and rule the changes in the photoluminescence intensities.

Key words: Photoluminescence. Zinc oxide. Pressure assisted termal treatment. Oxygen defects.

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1. Publicações relacionadas a fotoluminescência e ZnO. 15
- Figura 2. Representação das estruturas cristalinas do ZnO: a) Sal de rocha. b) Blenda de zinco. c) Wurtzita. Esferas sombreadas e esferas pretas denotam átomos de oxigênio e zinco, respectivamente..... 18
- Figura 3. Principais defeitos pontuais no ZnO: a) Vacância de oxigênio. b) Vacância de zinco. c) Oxigênio intersticial. d) Zinco intersticial. e) Antissítio de zinco. f) Antissítio de oxigênio. Esferas cinzas e azuis denotam átomos de zinco e oxigênio, respectivamente.....21
- Figura 4. Níveis de energia de diferentes defeitos no ZnO. V_{Zn} , V_{Zn}^- e V_{Zn}^{2-} referem-se às vacâncias de zinco com carga neutra, com uma carga e com duas cargas respectivamente; Zn_i^0 e $Zn_i^{\dagger}$ à zinco intersticial em sítios octaédricos e tetraédricos; Zn_i^+ e Zn_i^{+2} a zinco intersticial com uma e duas cargas positivas; Vo^0 e Vo às vacâncias de oxigênio neutro; Vo^+ e Vo^{+2} às vacâncias de oxigênio com uma e com duas cargas positivas; H_i e O_i a hidrogênio e oxigênio intersticiais; O_i^- e O_i^{2-} a oxigênio intersticial com uma e duas cargas negativas; O_{Zn} a antissítio de oxigênio e $VoZn_i$ um par de vacância de oxigênio e zinco intersticial. 23
- Figura 5. Esquema das reações químicas do método dos precursores poliméricos.26
- Figura 6. Esquema representativo da ação da pressão de ar nas partículas de óxido dentro da câmara. 27
- Figura 7. a) Processo de fluorescência demonstrando a absorção e emissão de elétrons dos níveis de energia do estado fundamental (g) e do estado excitado (e). b) Processo de fosforescência mostrando o nível metaestável (m).....30
- Figura 8. Diferentes transições energéticas em semicondutores: A refere-se a transição direta, B a recombinação de um éxciton livre, C a transição entre um doador e a banda de valência, D a transição entre um receptor e um elétron livre e E a transição entre um doador e um receptor. 32

Figura 9. Espectro de fotoluminescência de ZnO comercializado a granel à temperatura ambiente.....	33
Figura 10. a) Resina polimérica de ZnO. b) barca de mulita.	35
Figura 11. Fluxograma de obtenção do óxido de zinco por Pechini.	35
Figura 12. Análise térmica diferencial do ZnO preparado pelo método Pechini.	42
Figura 13. Difratoograma do ZnO preparado pelo método Pechini (Amostra 19).	44
Figura 14. MEV-FEG do ZnO preparado pelo método Pechini. a) Amostra 6 (120-1-Sim). b) Amostra 10 (120-1-Não). c) Amostra 16 (120-2-Sim). d) Amostra 19 (-). Aumentos em (a) de 35K x e (b,c,d) de 90K x.	45
Figura 15. Espectros de fotoluminescência. a) Amplo espectro de emissão das amostras de ZnO. b) Espectro do 1° pico com emissão no UV. c) Espectro do 2° pico com emissão no visível.....	49
Figura 16. Plotagem normal dos efeitos no 1° pico de emissão (nível de significância α : 0,05).	52
Figura 17. Gráfico de interação entre temperatura e pressão no 1° pico de emissão.	52
Figura 18. Gráfico de interação entre tratamento térmico e pressão no 1° pico de emissão.	53
Figura 19. Plotagem normal dos efeitos no 2° pico de emissão (nível de significância α : 0,05).	53
Figura 20. Plotagem normal dos resíduos. a) Resíduos para o 1° pico. b) Resíduos para o 2° pico.	54
Figura 21. Gráficos de Rietveld das amostras a) Condição (-); b) Condição (80-1-Não); c) Condição (120-2-Sim).	57
Figura 22. Espectro de absorbância e estimativa do gap óptico das amostras a) ZnO (-) e b) ZnO (120-2-Sim).	59
Figura 23. Espectro Raman das amostras de ZnO.	62

Figura 24. Espectro de Infravermelho das amostras de ZnO.....	65
Figura 25. Espectro <i>Survey</i> de XPS das amostras de ZnO.	67
Figura 26. Espectro XPS de alta resolução dos elementos. a) Região Zn 2 <i>p</i> ; b) Região O 1 <i>s</i> e c) Região O 1 <i>s</i> ajustada.....	69

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Níveis de energias atribuídas aos diferentes defeitos presentes na estrutura do ZnO.	24
Tabela 2. Níveis utilizados nos experimentos e seus respectivos códigos.	36
Tabela 3. Ordem padrão, ordem de cada experimento realizado e níveis de cada variável utilizados nas corridas.....	37
Tabela 4. Ordem de corrida e níveis de cada variável utilizados nas corridas de amostras sem TTAP.....	37
Tabela 5. Identificação das amostras.....	41
Tabela 6. Efeitos principais, interações e erros calculados para as duas respostas (Intensidades do 1º e 2º pico).....	51
Tabela 7. Parâmetros estruturais refinados e os respectivos índices de qualidade de refinamento.	55
Tabela 8. Posições atômicas refinadas.....	56
Tabela 9. Valores de gap óptico (E_{gap}).....	60
Tabela 10. Agrupando de informações usando o método de Tukey e 95% de confiança.	61
Tabela 11. Frequências Raman de modo fônon ativo para amostras de nanopartículas de ZnO comparadas com a literatura. (Valores em cm^{-1}).....	63
Tabela 12. Bandas de absorção e seus respectivos números de onda aproximados e grupos químicos prováveis. (Valores em cm^{-1}).....	65
Tabela 13. Porcentagem atômica da análise XPS dos elementos presentes nas amostras de ZnO.....	67
Tabela 14. Energias de ligação dos principais elementos do espectro XPS de alta resolução.....	70

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
CAPES	Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal do Nível Superior
CCTO	Titanato de cálcio e cobre
CPS	Contagem de fótons por segundo
DRX	Difração de raios X
eV	Elétron-volt
FT-IR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
LED	Diodos emissores de luz
MEV-FEG	Microscopia Eletrônica de varredura de Emissão por Campo
MOCVD	Deposição de vapor químico metal-orgânico
nm	Nanômetro
O _i	Oxigênio intersticial
O _{Zn}	Antissítio de oxigênio
PDF	<i>Powder Diffraction File</i>
PF	Parâmetros Fundamentais
PL	Fotoluminescência
TG/DTA	Termogravimetria/Análise Térmica Diferencial
TTAP	Tratamento térmico assistido por pressão
UV-vis	Ultravioleta-visível
V _O	Vacâncias de oxigênio
V _{Zn}	Vacâncias de zinco
XPS	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X
Zn _i	Zinco intersticial
ZnO	Óxido de zinco
Zn _o	Antissítio de zinco
α-Bi ₂ O ₃	Óxido de bismuto
λ	Comprimento de onda

Å	<i>“Angstrom”</i>
δ	Deformação
ν	Estiramento

SUMÁRIO

1.	INTRODUÇÃO	15
2.	OBJETIVOS	17
3.	REVISÃO DE LITERATURA.....	18
3.1.	ÓXIDO DE ZINCO	18
3.1.1.	Defeitos no óxido de zinco.....	20
3.2.	MÉTODOS DE SÍNTESE	24
3.2.1.	Método dos precursores poliméricos	25
3.3.	TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO	27
3.4.	LUMINESCÊNCIA	29
3.4.1.	Fotoluminescência.....	31
4.	MATERIAIS E MÉTODOS	34
4.1.	SÍNTESE E PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO DO ZNO.....	34
4.2.	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	37
4.2.1.	Análises térmicas (DTA/TG)	37
4.2.2.	Difração de raios X (DRX)	38
4.2.3.	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)....	38
4.2.4.	Espectroscopia de fotoluminescência (PL).....	38
4.2.5.	Refinamento pelo método de Rietveld.....	39
4.2.6.	Espectroscopia UV-visível	39
4.2.7.	Espectroscopia Raman.....	40
4.2.8.	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	40
4.2.9.	Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS).....	40
5.	RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
5.1.	CARACTERIZAÇÕES INICIAIS	41
5.1.1.	Análise Térmica Diferencial (TG/DTA).....	41
5.1.2.	Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX).....	43
5.1.3.	Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)....	44
5.2.	INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO (TTAP) NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO	47
5.2.1.	Refinamento pelo método de Rietveld.....	54

5.2.2.	Espectroscopia UV-visível	58
5.2.3.	Espectroscopia Raman.....	61
5.2.4.	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR).....	64
5.2.5.	Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS).....	66
6.	CONCLUSÃO.....	72
7.	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	73
8.	REFERÊNCIAS	74

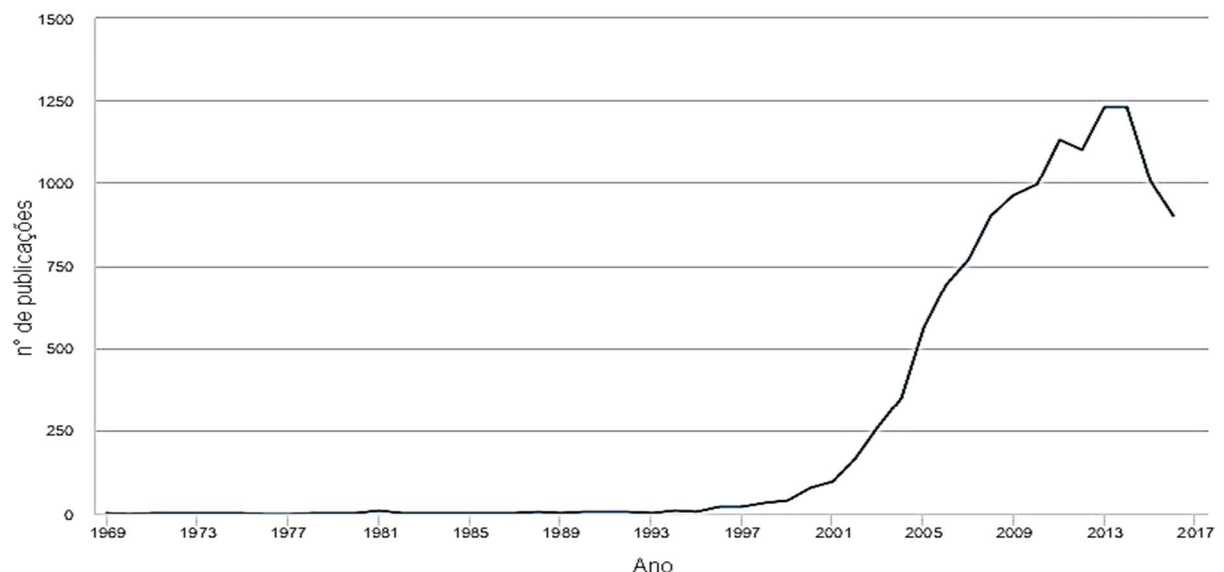
1. INTRODUÇÃO

A procura por materiais cada vez mais especializados e sofisticados nas áreas de pesquisa, desenvolvimento e inovação impõe desafios a fim de satisfazer as necessidades decorrentes dos avanços tecnológicos. Muitas vezes modificações nos métodos de sínteses e processamentos são possibilidades de alcançar as propriedades requeridas.

Atualmente o óxido de zinco (ZnO) recebe destaque e ocupa um espaço promissor no desenvolvimento de pesquisas devido à diversidade de aplicações e propriedades intrínsecas que o tornam um material muito versátil. Entre as principais características estão o gap direto de 3,37 eV e alta energia de ligação elétrons-buraco (éxcitons) de 60 meV à temperatura ambiente.

O comportamento fotoluminescente (PL) tem destaque entre as propriedades óticas do ZnO e tornou-se alvo de muitos estudos principalmente nas duas últimas décadas. Segundo a base de dados Scopus, a quantidade de trabalhos científicos pertencente ao assunto fotoluminescência e ZnO desde 1969 é resumida graficamente na figura 1, que indica o número de publicações relacionadas a esse assunto por ano durante esse período de tempo [1]. Observar-se que a partir do ano 2000 até 2015 ocorreu um rápido e elevado crescimento no número de pesquisas, decaindo nos últimos anos.

Figura 1. Publicações relacionadas a fotoluminescência e ZnO.



Fonte: Scopus. [1]

O ZnO apresenta dois centros principais de emissão no espectro de fotoluminescência. O primeiro centro, na região do ultravioleta (~380 nm), relacionado à recombinação direta entre a banda de condução e banda de valência e às transições excitônicas (éxcitons ligados e éxcitons livres). O segundo centro, localizado principalmente na região verde do espectro eletromagnético (~520 nm), é relacionado a recombinação de defeitos intrínsecos, como vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco, zinco intersticial e oxigênio intersticial.

Através do desenvolvimento de materiais com maiores intensidades nas emissões fotoluminescentes, principalmente em baixas temperaturas de síntese, torna-se possível a redução de custos de diversos dispositivos eletrônicos e óticos, como sensores, lasers no ultravioleta, diodos emissores de luz (LED) e células solares. Nesse contexto, o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) demonstrou em trabalhos anteriores do grupo de pesquisa, realizados em filmes de titanato de cálcio e cobre (CCTO) [2], filmes de ZnO [3] e pó de α -Bi₂O₃ [4], que ocorrem alterações na estrutura dos materiais e por consequência nas suas propriedades óticas, como o aumento das emissões PL e deslocamentos para diferentes regiões do espectro.

O TTAP possui como variáveis de processo o tempo, a temperatura e a pressão. Porém ainda se faz necessário identificar e conhecer qual dessas variáveis possui maior influência nas alterações causadas, o que é possível apenas avaliando-as separadamente. Partindo dessa problemática, este trabalho tem o objetivo de estudar o ZnO na forma de pó, quando aplicado o TTAP seguido de um tratamento térmico posterior. Com a variável tempo constante, avaliar os efeitos da variação de pressão e temperatura, por meio de resultados de caracterizações estruturais e de propriedades óticas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Identificar a influência das variáveis pressão e temperatura durante o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) seguido de um tratamento térmico posterior, nas propriedades de fotoluminescência do ZnO.

2.2. OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Identificar a temperatura de sinterização por análise térmica simultânea TG/DTA.
- Sintetizar ZnO na forma de pó através do método Pechini.
- Realizar tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) e tratamento térmico posterior no pó de ZnO.
- Investigar as informações estruturais, presença de outras fases, parâmetros de rede, volume, tamanho de cristalito e posições atômicas, através de Difração de Raios X e refinamento pelo método de Rietveld.
- Observar a morfologia e a distribuição das partículas por microscopia.
- Medir e avaliar as propriedades óticas de fotoluminescência, absorção no UV-vis e band gap obtidas por espectroscopia.
- Investigar as propriedades físicas, químicas e superficiais através das espectroscopias Raman, Infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e de Fotoelétrons excitados por raios X (XPS).
- Avaliar e comparar, através do uso de planejamento fatorial, a influência do tratamento térmico assistido por pressão nas propriedades fotoluminescentes da estrutura do ZnO.

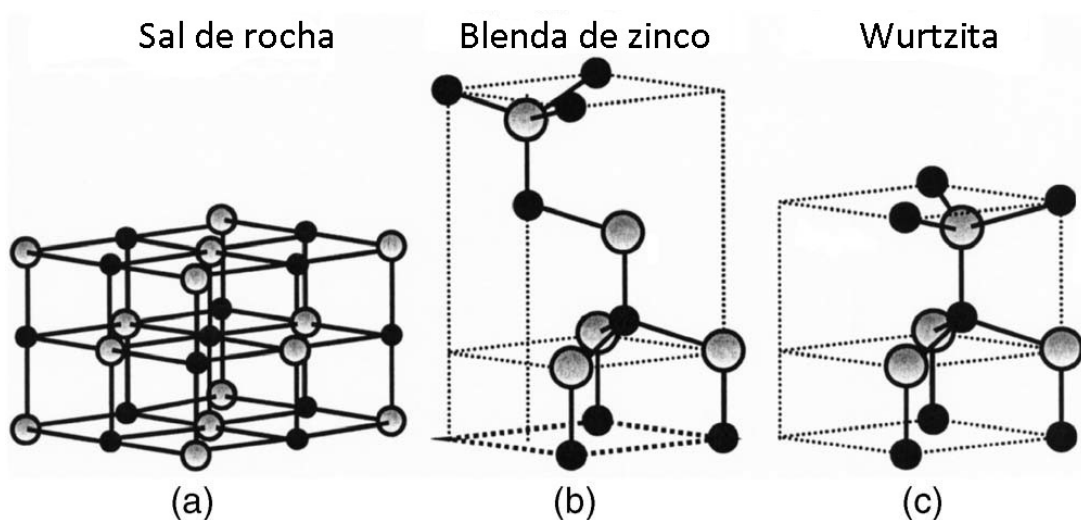
3. REVISÃO DE LITERATURA

3.1. ÓXIDO DE ZINCO

O óxido de zinco (ZnO) é um material cerâmico semicondutor do tipo *n*, pertencente ao grupo II-VI da tabela periódica. Na natureza, é encontrado na forma mineral, denominada zincita. Porém, devido à elevada demanda, a maior parte comercializada é produzida sinteticamente. É um pó de coloração branca, possui densidade de 5,605 g/cm³, tem caráter anfótero por ser solúvel em ácidos e bases, e seu ponto de fusão, na pressão atmosférica, está acima de 1797°C, revelando boa estabilidade química [5, 6].

Possui fácil cristalização, sendo que em condições normais de pressão e temperatura obtêm-se a estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (wurtzita), que é a fase onde se encontra a maior estabilidade termodinâmica. Podem ser encontradas também estruturas do tipo cúbica blenda de zinco, em casos como crescimentos sobre substratos cúbicos ou do tipo cúbica sal de rocha, em condições com pressões relativamente altas [5-7]. A figura 2 ilustra as estruturas cristalinas que o ZnO pode formar.

Figura 2. Representação das estruturas cristalinas do ZnO: a) Sal de rocha. b) Blenda de zinco. c) Wurtzita. Esferas sombreadas e esferas pretas denotam átomos de oxigênio e zinco, respectivamente.



Fonte: Özgür, 2005. [5]

Sua estrutura cristalina wurtzita apresenta célula unitária com parâmetros de rede $a = b = 0,325 \text{ nm}$, $c = 0,521 \text{ nm}$ e ângulos $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ [5]. Apesar das ligações entre Zn e O serem de caráter covalente, existe um grau de polaridade considerável devido à grande diferença de eletronegatividade de seus componentes. Desta forma, pode-se dizer que o oxigênio e o zinco no ZnO estão em seus estados ionizados Zn^{+2} e O^{-2} . Em razão disso, o eixo c do ZnO possui um forte caráter polar, sendo constituído por planos cristalinos formados de átomos de zinco carregados positivamente e planos de átomos de oxigênio carregados negativamente, coordenados tetraedricamente e empilhados alternadamente ao longo do eixo c. O cristal formado apresenta uma das faces positiva e a oposta negativa, ao longo do eixo c [6, 8]. Os sítios tetraédricos da estrutura hexagonal são mais estáveis e por isso são ocupados pelos átomos de oxigênio e zinco, porém se formam também os sítios octaédricos que ficam vazios, possibilitando acomodar átomos de zinco intersticial e também dopantes [9].

Desde os anos 2000, intensificaram-se pesquisas de nanoestruturas funcionais à base de óxidos, e devido às superfícies polares do ZnO se apresentarem muito estáveis, esse material possibilitou obter novas formas e diferentes morfologias. Entre as morfologias obtidas estão nanoesferas, fios, bastões, fitas, aglomerados de estrela e flor, através do uso de diversas técnicas de produção [1, 6, 10-14]. Essas variedades de morfologias podem ser relacionadas ao controle e ajuste dos parâmetros de sínteses, tais como: pressão atmosférica, temperatura, uso de catalisadores e/ou substratos, fluxo de gás de arraste, adição de dopantes e a natureza dos materiais de partida [11, 15-20].

Uma das características que torna o ZnO um material versátil e de amplo interesse é seu alto valor de *band gap* intrínseco, encontrado na literatura como 3,37 eV em temperatura ambiente para fase cristalina wurtzita [2]. Pesquisas realizadas por Tan et al., apontaram que devido aos defeitos estruturais, ao realizar o crescimento de filmes com variação de temperatura de 200 a 500°C, obteve-se valores de *band gap* para o ZnO que variaram de 3,13 a 4,06 eV [21].

Outra característica importante do ZnO é sua alta energia de ligação de éxcitons, em torno de 60 meV [5]. Para dispositivos óticos altos valores de ligação éxciton são de grande importância. O éxciton pode ser compreendido como a ligação entre um par elétron-buraco através de interação coulombiana. Ao adquirir energia

esse par consegue se movimentar pela rede cristalina transportando energia e podendo se recombinar a qualquer momento, emitindo uma nova energia (por exemplo, um fóton). Este processo pode se tornar cíclico, em que a energia gerada excitará outro elétron e criará um novo par. Dessa forma, quanto maior a energia de ligação éxciton, maior a dificuldade de dissociá-los, necessitando de temperaturas muito altas e favorecendo com que dispositivos óticos operem a temperatura ambiente de forma estável [22].

Ao exibir notáveis propriedades como altos valores de gap, éxcitons livres e a obtenção de diferentes morfologias, o ZnO se tornou atrativo para uma diversidade de aplicações principalmente em nanotecnologias, possibilitando a fabricação de diversos dispositivos como sensores, lasers no ultravioleta (UV), biodispositivos, diodos emissores de luz (LED), geradores piezoelétricos, fotocatalisadores, biossensores e células solares [7, 23-29].

3.1.1. Defeitos no óxido de zinco

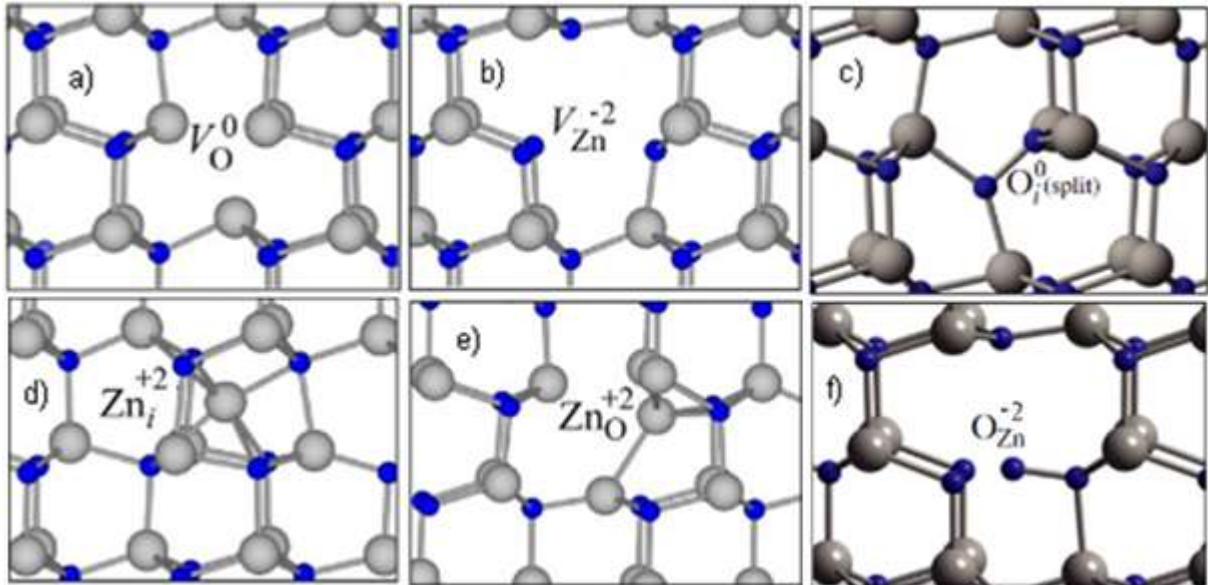
Em materiais cristalinos há presença de defeitos estruturais que causam interrupções na periodicidade da rede cristalina, gera níveis de energia permitidos dentro do *band gap* do material semicondutor ou isolante. De acordo com sua dimensionalidade os defeitos podem ser classificados como pontuais (dimensão nula), lineares (unidimensionais), superficiais (bidimensionais) e espaciais (tridimensionais) [30], porém nesse estudo serão discutidos apenas os defeitos pontuais.

Os defeitos pontuais estão localizados em pontos isolados na rede cristalina e são de nível atômico. Os principais defeitos pontuais que ocorrem são as vacâncias quando um átomo é removido da sua posição na rede cristalina, átomos intersticiais quando um átomo está fora de sua posição normal, antissítios que é a inversão de posições dos átomos da rede em compostos e as impurezas que são átomos que não pertencem à rede regular e podem se apresentar como substitucional ou intersticial [30].

Na estrutura cristalina do ZnO os principais defeitos pontuais encontrados são de vacâncias de oxigênio (V_O), vacâncias de zinco (V_{Zn}), zinco intersticial (Zn_i), oxigênio intersticial (O_i), antissítio de zinco (Zn_o) e antissítio de oxigênio (O_{Zn}) [31-33],

conforme está ilustrado na figura 3. Esses defeitos geralmente estão relacionados com a morfologia, estrutura, cristalinidade e tamanho do cristal.

Figura 3. Principais defeitos pontuais no ZnO: a) Vacância de oxigênio. b) Vacância de zinco. c) Oxigênio intersticial. d) Zinco intersticial. e) Antissítio de zinco. f) Antissítio de oxigênio. Esferas cinzas e azuis denotam átomos de zinco e oxigênio, respectivamente.



Fonte: Janotti, 2009. [33]

As transições de um defeito condizem com as energias térmicas associadas a ele. Quando um defeito está a uma pequena distância acima da banda de valência ou abaixo da banda de condução, ou seja, o defeito pode ser ionizado à temperatura ambiente, essa transição é chamada de nível raso. Porém, se o defeito não pode ser ionizado à temperatura ambiente, ou seja, o defeito está localizado na região do centro da *band gap*, a transição é chamada de nível profundo [32].

Ao se remover um átomo de oxigênio da rede cristalina, gera-se uma vacância de oxigênio (V_O), ocasionando a quebra das quatro ligações com átomos de zinco (Zn) na vizinhança. Esses átomos de Zn com ligação quebrada se recombinam obtendo um estado a_1 totalmente simétrico dentro da *band gap* e três estados quase degenerados na banda de condução. No estado de carga neutra da vacância de oxigênio (V_O^0), o estado a_1 está duplamente ocupado por elétrons e os três estados na banda de condução estão vazios. Entre os possíveis defeitos esse é o que apresenta mais baixa energia de formação, porém em condições de equilíbrio tem baixa concentração. Por não ser ionizado a temperatura ambiente é do tipo doador profundo, com nível de energia de ~ 1 eV abaixo do mínimo banda de condução [31-34].

Quando é removido um átomo de zinco da rede cristalina, forma-se uma vacância de zinco (V_{Zn}), quebrando a ligação com quatro átomos de oxigênio vizinhos e introduzindo estados parcialmente ocupados na *band gap* próximos da banda de valência. É considerado um defeito do tipo receptor profundo, que necessita de baixa energia para sua formação e é mais favorável quando se encontra em condições ricas de oxigênio [31-34].

Os átomos de zinco intersticial (Zn_i) podem ocupar dois tipos de sítios intersticiais na estrutura do tipo wurtzita: o sítio tetraedral e o sítio octaedral. O sítio octaédrico possui maior distância entre os átomos vizinhos em relação ao sítio tetraédrico, tornando-se mais estável devido a menor restrição geométrica. Em relação a estrutura eletrônica, o Zn_i induz um estado a_1 com dois elétrons acima do mínimo da banda de condução. Estes dois elétrons são transferidos para os estados da banda de condução, estabilizando o estado de carga $+2$ (Zn_i^{+2}). Assim, Zn_i sempre doa elétrons para a banda de condução, agindo como um doador raso. Esse defeito se forma com alta energia e possui baixa concentração, tornando-se pouco efetivo para a condutividade do tipo n do ZnO [31-34].

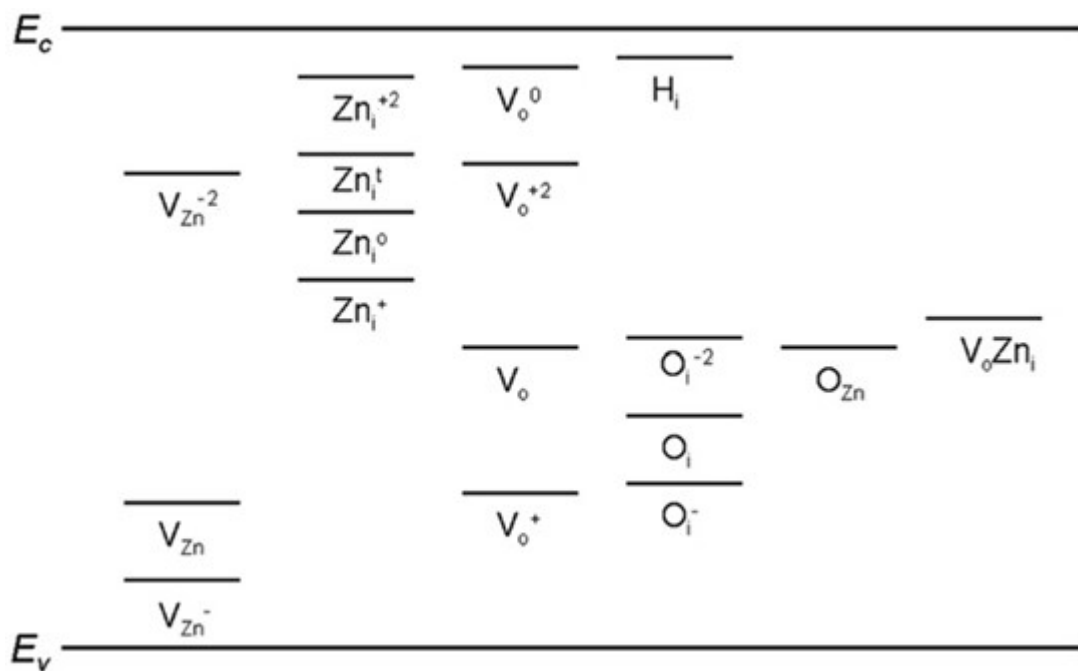
O excesso de átomos de oxigênio na rede do ZnO pode ser acomodado na forma de oxigênio intersticial (O_i), ocupando sítios intersticiais tetraédricos ou octaédricos ou também na forma de intersticial split. Os átomos de oxigênio intersticial nos sítios tetraédricos são instáveis e relaxam espontaneamente para a configuração intersticial split, na qual compartilha uma ligação com um dos átomos de oxigênio mais próximo. Esses defeitos são considerados eletricamente inativos, ou seja, são neutros para qualquer posição do nível de Fermi e não possuem transições eletrônicas associadas a eles. Por outro lado, os oxigênios intersticiais octaédricos introduzem estados na *band gap*, aceitando dois elétrons, sendo considerados receptores profundos eletricamente ativos [31-34].

Existem duas possibilidades de formar antissítios na rede cristalina do ZnO. No primeiro caso, quando átomos de zinco ocupam posições pertencentes aos átomos de oxigênio (Zn_O), criando um estado a_1 no *band gap* ocupado por dois elétrons que podem ser transferidos para a banda de condução à temperatura ambiente e torna esse defeito do tipo doador raso. Em condições de equilíbrio possui baixa concentração, pois necessita de alta energia para formação. No segundo caso, átomos de oxigênio ocupam posições de átomos de zinco na rede (O_{Zn}), esse é um

defeito do tipo receptor profundo que requer altas energias para sua formação. É incomum ser encontrado em condições de equilíbrio, sendo mais favorável em ambiente rico em oxigênio [31-34].

Djurić et. al. realizaram um estudo teórico, em que os defeitos no ZnO foram relatados a partir dos resultados obtidos por diferentes autores. Os níveis de energia calculados dos diferentes defeitos estão resumidos na figura 4 e na tabela 1. É possível observar através desse estudo, que são apresentados diferentes valores de níveis de energia para o mesmo tipo de defeito. Isso mostra que os resultados não são conclusivos e que não há um consenso referente a essas atribuições [34].

Figura 4. Níveis de energia de diferentes defeitos no ZnO. V_{Zn} , V_{Zn^-} e $V_{Zn^{+2}}$ referem-se às vacâncias de zinco com carga neutra, com uma carga e com duas cargas respectivamente; Zn_i^o e Zn_i^t à zinco intersticial em sítios octaédricos e tetraédricos; Zn_i^+ e Zn_i^{+2} a zinco intersticial com uma e duas cargas positivas; V_o^0 e V_o às vacâncias de oxigênio neutro; V_o^+ e V_o^{+2} às vacâncias de oxigênio com uma e com duas cargas positivas; H_i e O_i a hidrogênio e oxigênio intersticiais; O_i^- e O_i^{-2} a oxigênio intersticial com uma e duas cargas negativas; O_{Zn} a antissítio de oxigênio e V_oZn_i um par de vacância de oxigênio e zinco intersticial.



Fonte: Djurić, 2010. [34]

Tabela 1. Níveis de energias atribuídas aos diferentes defeitos presentes na estrutura do ZnO.

Defeitos	Nível de energia (eV)
V_{Zn}	1,72; 1,93; 2,2; 3,06
V_{Zn}^-	2,11; 2,6; 2,66; 2,95; 3,14
V_{Zn}^{-2}	0,56; 3,05
Zn_i^0	0,05; 0,061; 1,03
Zn_i^t	0,031; 0,1; 0,46
Zn_i^+	0,2; 0,25; 0,5; 0,99
Zn_i^{+2}	0,08; 0,15
V_O^0	0,05
V_O	1,62; 2,3; 2,56; 3,0
V_O^+	0,84; 2,0; 2,36; 3,1
V_O^{+2}	0,25; 0,61; 1,2
H_i	0,03 – 0,05
O_i	0,73; 2,28; 2,96
O_i^-	1,83; 3,02
O_i^{-2}	2,41; 2,61
O_{Zn}	2,38
$V_O Zn_i$	2,16

Fonte: Djurić, 2010. [34]

Os defeitos influenciam diretamente nas propriedades óticas, com alteração nas bandas de emissão e elétricas, mudando a condutividade, que é identificada por diferentes respostas óticas e magnéticas.

3.2. MÉTODOS DE SÍNTESE

A síntese de materiais é um fator de elevado interesse, onde pesquisadores investigam de que forma diferentes métodos de sínteses e as modificações de seus parâmetros podem gerar alterações estruturais e morfológicas nos materiais, causando mudanças determinantes em outras propriedades [12, 35, 36].

Atualmente, existem diversos métodos de síntese para a preparação de óxidos semicondutores de tamanho nanométricos que tornam possíveis a obtenção de diferentes morfologias e dimensões controladas. A síntese de ZnO nanoestruturado é possível através de uma variedade de processos, como por exemplo, rota sol-gel [16, 17], precursores poliméricos [26], síntese hidrotermal e

hidrotermal assistida por micro-ondas [10, 12, 14, 19, 24, 37], “*spray*” pirólise [38], precipitação por solução aquosa [39], evaporação térmica [11], “*RF sputtering*” [40], deposição física de vapor [41] e deposição de vapor químico metal-orgânico (MOCVD) [42].

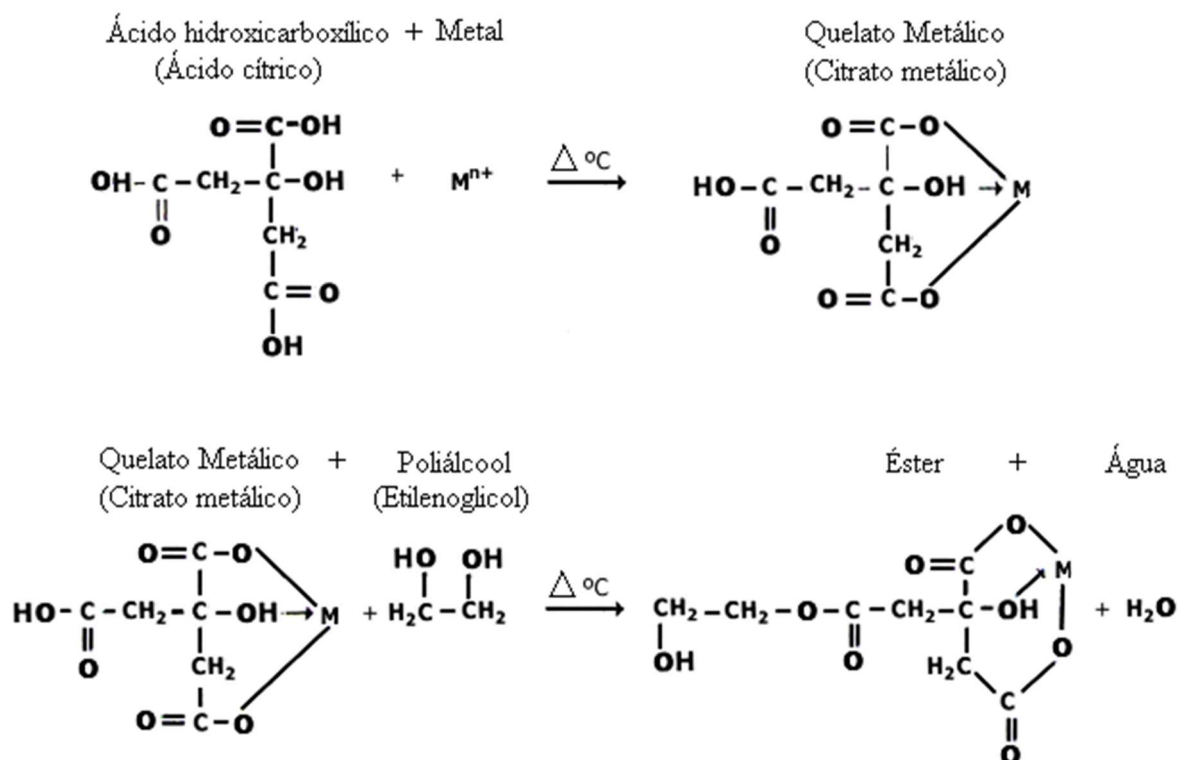
Alguns desses métodos de síntese são lentos, difíceis de reproduzir e com alto gasto energético. Dessa forma, a síntese química através do método Pechini, torna-se uma alternativa possível para a obtenção de pós de ZnO nanométricos com tamanho controlado, distribuição homogênea, de rápida e simples execução necessitando de baixo consumo energético.

3.2.1. Método dos precursores poliméricos

O método dos precursores poliméricos, comumente chamado de método Pechini, foi patenteado em 1967 [43] e se baseia na formação de uma resina polimérica organometálica, na qual os íons metálicos estão incorporados na cadeia principal do polímero.

Inicialmente ocorre o processo de quelação ou complexação dos cátions metálicos por um ácido hidroxicarboxílico (comumente ácido cítrico) em solução aquosa. Em seguida, ocorre o processo de poliesterificação, que é quando os quelatos formados são aquecidos em determinadas temperaturas na presença de um poliálcool (comumente etilenoglicol), formando um polímero transparente, que é a resina na qual os cátions se encontram distribuídos uniformemente. A figura 5 representa as reações químicas que ocorrem na síntese pelo método dos precursores poliméricos [44, 45].

Figura 5. Esquema das reações químicas do método dos precursores poliméricos.



Fonte: Adaptado de Vargas, 2011. [45]

Após a formação da resina polimérica, esta é levada para calcinação onde a quebra das ligações do polímero ocorre a temperaturas superiores a 300°C, com a expansão da resina decorrente do aprisionamento de gases como vapor de H₂O, CO e CO₂. Inicialmente com a decomposição de parte da matéria orgânica forma-se uma resina expandida (*"puff"*), de coloração marrom escuro para preto e aspecto semelhante a uma espuma [46]. No caso do ZnO, a eliminação de toda a matéria orgânica irá acontecer em temperaturas superiores a 600°C, uma temperatura relativamente baixa em relação a métodos convencionais, obtendo óxidos com partículas finas.

De um modo geral, esse método de síntese possui algumas vantagens se comparado aos métodos tradicionais que envolvem reações em estado sólido. Entre outros, permite a preparação de composições complexas, obtendo alta homogeneidade e alta pureza através da mistura a nível molecular em solução e controle exato da estequiometria. Além disso, por meio dessa técnica alternativa, é possível obter filmes finos, fibras e partículas de tamanhos nanométricos [44, 46].

Embora uma das principais desvantagens deste método de síntese ainda seja a falta de informações relacionadas às reações químicas envolvidas durante a formação dos complexos, isso não impediu que o método fosse amplamente utilizado para a síntese de óxidos multicomponentes para as mais diversas aplicações [44]. Outras desvantagens desse método são a necessidade de solubilizar o sal precursor, a grande perda de massa e formação de fortes aglomerados durante a calcinação, devido a decomposição da matéria orgânica.

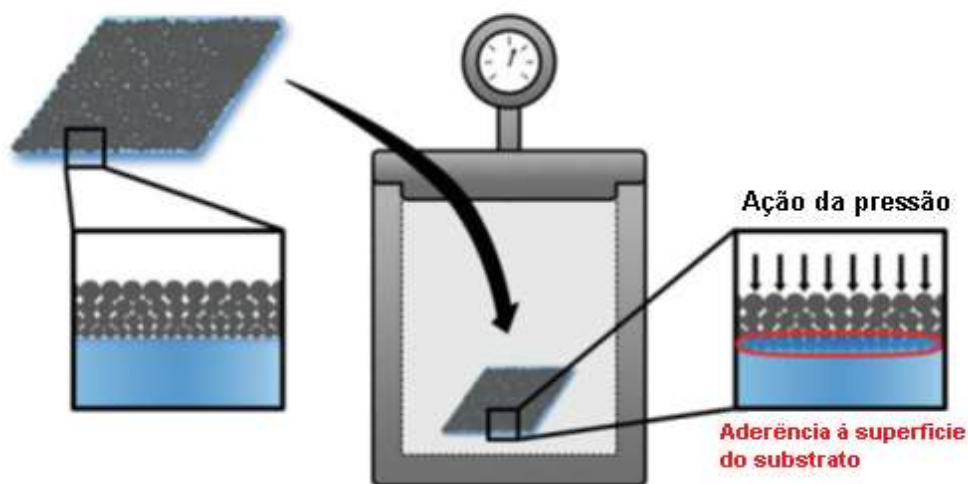
3.3. TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO

O tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) consiste basicamente em um sistema com uma câmara hermeticamente vedada e projetada especialmente para este método. Seguindo as leis termodinâmicas e as propriedades que conduzem os gases, essa câmara faz com que simultaneamente sejam aumentadas a pressão do ar e a temperatura [47].

A pressão do ar é distribuída homogeneamente dentro da câmara, de forma a permitir que cada partícula do material sofra a ação da pressão. Na figura 6 pode-se observar o mecanismo do tratamento quando utilizado para filmes finos [47].

Figura 6. Esquema representativo da ação da pressão de ar nas partículas de óxido dentro da câmara.

Mecanismo do tratamento térmico assistido por pressão



Fonte: Longo, 2017. [47]

É possível atingir pressões superiores a 2 MPa e temperaturas de até 485 °C. Uma das vantagens desse método é o emprego de temperaturas bem inferiores às necessárias em métodos convencionais, geralmente para deposição de filmes finos utiliza-se 350 °C. Consequentemente, torna possível trabalhar com substratos a baixa temperatura e produzir dispositivos mais baratos [47].

Esse método de tratamento foi desenvolvido por Sequinel e colaboradores [48, 49], com o intuito inicial de criar um método de deposição física de filmes finos, com temperaturas reduzidas tornando possível a aplicação em substratos com instabilidades a altas temperaturas [47]. Inicialmente avaliou-se as mudanças nas propriedades mecânicas e elétricas em filmes finos produzidos de diferentes materiais como SnO₂, Co₃O₄, TiO₂ e Al₂O₃ sob substrato de vidro [50-52]. Para efeito de comparação com métodos de obtenção de filmes convencionais, também avaliou-se a influência da pressão e temperatura, adesão ao substrato e medidas de espessura nos filmes.

Foram estudadas as propriedades óticas em filmes de titanato de cálcio e cobre (CCTO), depositados sobre substrato através de solução polimérica e recozimento térmico para obter o filme fino cristalino. Esse material precisa de alta temperatura de cristalização não permitindo o uso de substratos mais baratos como vidros ou polímeros, pois sofreriam alteração químicas e físicas. Assim comparou-se os filmes tratados com o método TTAP em relação aos sem tratamento, e verificou-se que o TTAP causou uma desordem de médio alcance na estrutura, gerando um deslocamento na emissão do vermelho do espectro, que também está associado a uma redução do *band gap* no material, resultando em um estímulo a emissão fotoluminescente na região de mais baixa energia [2, 47].

Resultados semelhantes ao do CCTO foram obtidos com filmes finos de ZnO, verificando o efeito da pressão sobre a emissão fotoluminescente. Após o TTAP, os filmes tratados apresentaram deslocamento na emissão do vermelho no espectro e modificaram o plano preferencial de (101) para (002). Isso indica que a pressão do ar pode levar a desordem de médio alcance em diferentes estruturas cristalinas. Essa desordem pode modificar os estados dos defeitos ativos dentro da *band gap* e favorecer a formação de novos interstícios de oxigênio na estrutura cristalina [3, 47].

O efeito da pressão de ar no tratamento também foi realizado em óxido de bismuto ($\alpha\text{-Bi}_2\text{O}_3$) na forma de pó e através de simulação da estrutura do material revelou-se um aumento de aproximadamente 2° no ângulo entre os clusters $[\text{BiO}_6]\text{-}[\text{BiO}_6]$. Os resultados mostraram que o tratamento afetou a emissão de fotoluminescência, aumentando a intensidade e contribuindo para transições diretas entre a banda de condução e a banda de valência [4, 47].

3.4. LUMINESCÊNCIA

A luminescência é um fenômeno que certos materiais possuem de emitir luz quando estes retornam de um estado excitado para um estado de menor energia. O comprimento de onda da luz que é emitida varia de acordo com as características luminescentes do material [53].

A classificação pode ser feita dependendo do tipo de energia empregada para excitação do material, podendo ser por meio de energia química (quimiluminescência), energia térmica (termoluminescência), energia por luz visível e ultravioleta (fotoluminescência), energia bioquímica (bioluminescência), energia elétrica (eletroluminescência), energia mecânica/fricção (triboluminescência), energia por radiação nuclear (radioluminescência), etc.

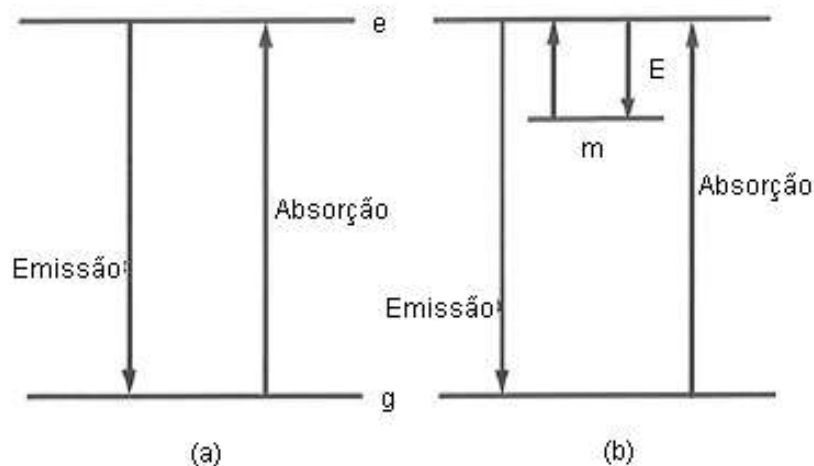
A frequência do fóton está relacionada com os elementos que compõe sendo resultado das transições eletrônicas. Comumente o processo de luminescência está relacionado aos chamados centros luminescentes, que podem apresentar-se como defeitos pontuais, impurezas ou dopantes dentro da rede cristalina e que geram diferentes níveis eletrônicos dentro da *band gap* [54]. A emissão dos materiais luminóforos geralmente se encontra na região visível do espectro (430-780 nm), podendo também estar na região do ultravioleta e do infravermelho.

Outra forma de classificação da luminescência é de acordo com o tempo de resposta do material após a retirada da excitação e a natureza do estado excitado. A fluorescência é a emissão de luz a partir de um estado excitado singleto, no qual o elétron excitado não muda a orientação do spin, se mantendo desemparelhado. Em consequência, o retorno para o estado fundamental é permitido e ocorre rapidamente através da emissão de um fóton. Em temperatura ambiente, o tempo de vida da

emissão fluorescente é tipicamente da ordem de 10^{-8} s ou menos. Por outro lado, a fosforescência, envolve a emissão de luz de um estado excitado tripleto, isso significa que o elétron excitado inverte sua direção de spin e fica emparelhado com o elétron que permaneceu no estado fundamental. Assim a transição para o estado fundamental se torna proibida e o tempo de vida da emissão se torna maior, na ordem de milissegundos-segundos e podendo atingir tempos muito longos. Frequentemente esse processo é dependente de ativação térmica [55, 56].

Em uma descrição simplificada Jablonski [57] utilizou a teoria de bandas para explicar a fluorescência e a fosforescência. Conforme a figura 7, quando a transferência de energia dos elétrons ocorre de um estado fundamental (g) para um estado excitado (e) e o retorno acontece direto e rapidamente, tem-se a fluorescência. Para a fosforescência introduz-se um estado metaestável (m), sendo que o elétron passa de um estado fundamental (g) para um estado excitado (e), porém após essa transição ele é capturado pelo estado metaestável (m), onde permanece o tempo necessário até receber energia suficiente (E) para retornar ao seu estado excitado (e) e em seguida ao estado fundamental (g), emitindo luz [58].

Figura 7. a) Processo de fluorescência demonstrando a absorção e emissão de elétrons dos níveis de energia do estado fundamental (g) e do estado excitado (e). b) Processo de fosforescência mostrando o nível metaestável (m).



Fonte: Adaptado de Ayta, 2000. [58]

O espectro luminescente típico do ZnO consiste em uma emissão estreita na região do ultravioleta e uma banda larga na região visível do espectro, que pode ocorrer do violeta ao vermelho, sendo a verde a principal emissão. Estas emissões estão associadas com os diferentes defeitos do material, porém a origem e o entendimento dos mecanismos responsáveis pela emissão na região visível ainda são

altamente controversos devido à complexidade dos processos que o originam. De um modo geral, acredita-se que os espectros de emissão de nanoestruturas não são dependentes das morfologias estruturais formadas e sim do tipo de defeito que predomina.

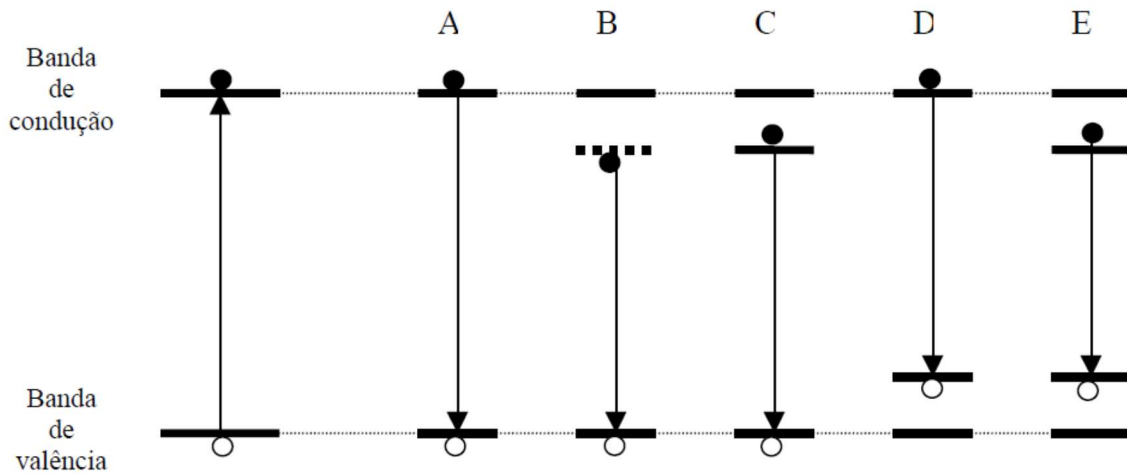
3.4.1. Fotoluminescência

A fotoluminescência (conhecida como PL, do termo em inglês “*photoluminescence*”) consiste na emissão de radiação eletromagnética (fótons) por um material quando este se encontra excitado por uma fonte luminosa externa. Através da excitação, o material recebe energia suficiente para promover um elétron da banda de valência para a banda de condução. Como esse elétron se encontram em uma posição instável, após um intervalo de tempo curto, pode fazer uma transição para um nível mais baixo de energia, a fim de alcançarem o equilíbrio. Desta forma, toda ou parte da diferença de energia entre os níveis pode ser eliminada na forma de radiação eletromagnética. O fenômeno de emissão envolve transições entre estados eletrônicos que são característicos de cada material radiante e é independente da excitação [59].

Em sólidos semicondutores o processo de fotoluminescência dá-se por meio da absorção de um fóton da luz de excitação. Cria-se então um par elétron-buraco (éxciton), que depois se recombina gerando outro fóton [59]. De maneira geral, o fóton absorvido tem energia maior que a energia do *band gap* do material semicondutor, e para que a rede cristalina atinja seu equilíbrio energético (termalização) é necessário que os elétrons atinjam a energia mínima da banda de condução, que ocorre através da emissão de fônons. Após a termalização, o tempo de vida de um par elétron-buraco fora das condições de equilíbrio é relativamente grande, podendo se recombinar emitindo através de radiação eletromagnética a diferença de energia entre os dois estados ocupados por ele. O elétron e/ou buraco também podem ser capturados por impurezas do cristal e em seguida se recombinarem emitindo fótons com menor energia do que o resultante de uma transição direta [59, 60].

A figura 8 ilustra as diferentes transições energéticas que podem ser encontradas nos semicondutores e estão descritas a seguir:

Figura 8. Diferentes transições energéticas em semicondutores: A refere-se a transição direta, B a recombinação de um éxciton livre, C a transição entre um doador e a banda de valência, D a transição entre um receptor e um elétron livre e E a transição entre um doador e um receptor.



Fonte: Adaptado de Gustafsson, 1998. [59]

Os fótons emitidos têm de escapar de dentro do cristal e normalmente a energia destes fótons se encontra numa faixa em que a absorção do material varia bruscamente. Assim estes fótons estão sujeitos a serem absorvidos dentro do próprio cristal, consequentemente, apenas a radiação gerada nas proximidades da região iluminada é que consegue escapar [59].

A luminescência é um fenômeno que não ocorre de maneira isolada dentro do material excitado, existindo vários outros processos de decaimento que podem ser radiativos ou não, entre estes pode-se citar a emissão de fônons e a recombinação de superfície [59].

Se a fonte luminosa possuir energia de excitação maior que o *band gap* do material, pode-se medir a energia emitida pelo fóton através de uma transição direta ($h\nu$) pela equação 1, em que h é a constante de Planck ($4,13567 \times 10^{-15}$ eV.s), ν é a frequência de radiação, E_{BG} é o *band gap* do material e E_{EB} é a energia de ligação de éxcitons:

$$h\nu = E_{BG} - E_{EB} \quad (1)$$

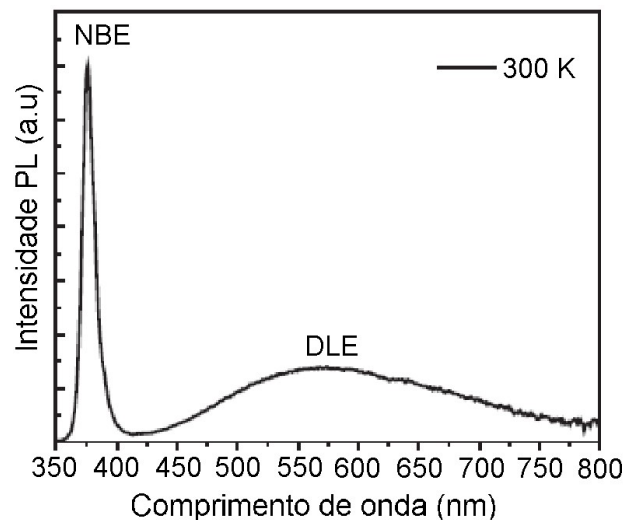
Pode-se relacionar a frequência de radiação ao comprimento de onda λ da emissão por meio da equação 2, onde c_0 é a velocidade da luz no vácuo ($2,99792458 \times 10^{17}$ nm/s):

$$\nu = \frac{c_0}{\lambda} \quad (2)$$

A temperatura é um dos fatores que influenciam nos espectros de fotoluminescência, geralmente obtidos a temperatura ambiente ou em baixa temperatura. Em baixas temperaturas (~ 14 K) os portadores de carga apresentam pouca mobilidade e emissões excitônicas se tornam mais eficientes, obtendo altas intensidades do pico de emissão. Essa emissão normalmente está associada à sobreposição de diferentes emissões de éxcitons ligados a aceitadores e doadores. Para temperatura ambiente (~ 300 K) os portadores podem adquirir energia térmica e escapar para centros de combinação não-radiativo, podendo ser observados picos de emissão de menor intensidade e maior largura à meia altura, relacionados à transição de éxcitons livres [61].

A figura 9 ilustra o espectro de fotoluminescência do óxido de zinco, o qual apresenta dois centros principais de emissão. O primeiro, na região do ultravioleta (380 nm), apresenta maior energia e é relacionado a recombinação de banda a banda e à transição excitônica (éxcitons ligados e éxcitons livres). O segundo, de menor energia, está centrado na região verde do espectro eletromagnético (520 nm) e é relacionado a recombinação envolvendo níveis associados a defeitos intrínsecos, sendo os mais comuns vacâncias e átomos intersticiais [62].

Figura 9. Espectro de fotoluminescência de ZnO comercializado a granel à temperatura ambiente.



Fonte: Adaptado de Hou, 2014. [63]

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. SÍNTESE E PARÂMETROS DE SINTERIZAÇÃO DO ZNO

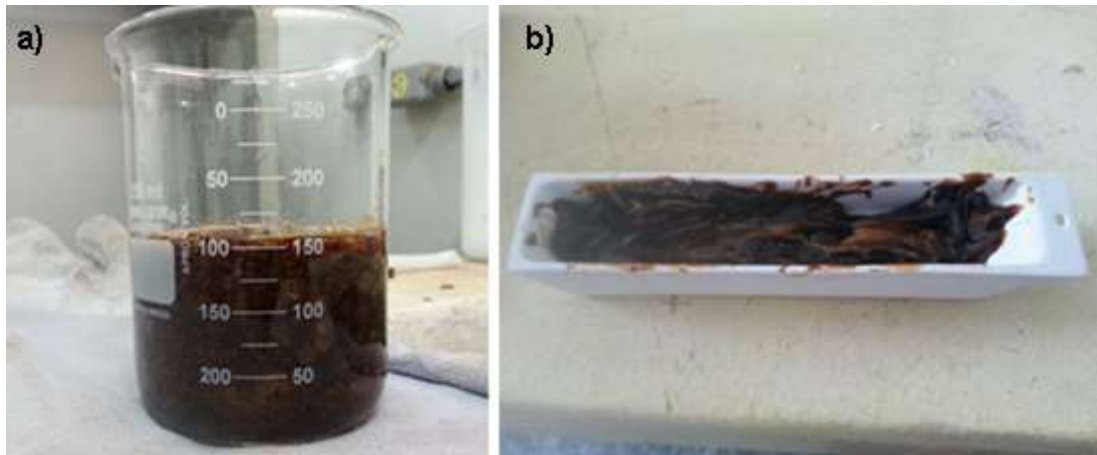
O procedimento experimental iniciou a partir da síntese do óxido de zinco através do método dos precursores poliméricos ou Pechini.

Os reagentes precursores que foram utilizados são acetato de zinco dihidratado P.A. ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_4\text{Zn} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\geq 98\%$ pureza, Vetec), ácido cítrico P.A. ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\geq 99\%$ pureza, Dinâmica Química Contemporânea Ltda.) e etilenoglicol P.A. ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$, $\geq 99,5\%$ pureza, Dinâmica Química Contemporânea Ltda.). Todos foram utilizados conforme a forma adquirida, sem necessidade de submeter a tratamento prévio.

Para a síntese e produção de 30 gramas de ZnO , utilizou-se a proporção de 1: 5: 20 correspondendo respectivamente ao íon metálico: ácido cítrico: etilenoglicol. Dessa forma, a partir de 616 g de acetato de zinco acrescentou-se 323,7 g de ácido cítrico dissolvido em água destilada e deixado sob agitação para homogeneização. Após a mistura, sob agitação e aquecimento à 60°C adicionou-se 344,5 ml de etilenoglicol até obter uma solução incolor e transparente. Uma amostra dessa solução foi utilizada para realizar TG/DTA e dessa forma encontrar a temperatura de calcinação para formação do óxido.

Em seguida, aqueceu-se a solução formada para remover o excesso de água, até a formação de uma resina polimérica de cor marrom escuro, conforme pode ser observado na figura 10 a). Após, colocou-se a resina formada em uma barca de mulita (figura 10 b) e levou-a ao forno mufla a 625°C por 4 horas a uma taxa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$, onde foi deixada resfriar naturalmente dentro do forno, garantindo assim a remoção de toda a matéria orgânica. Para confirmar a obtenção do óxido desejado, caracterizou-se por DRX.

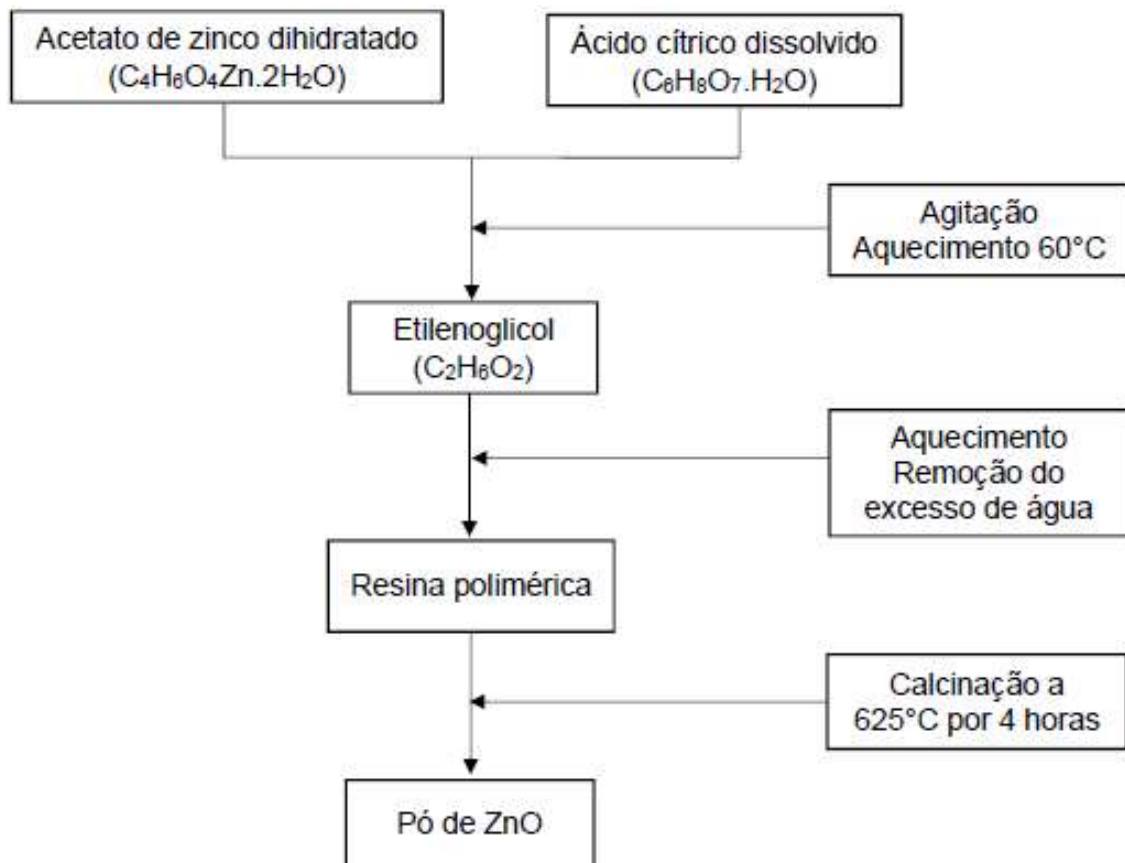
Figura 10. a) Resina polimérica de ZnO. b) barca de mulita.



Fonte: O autor.

A figura 11 apresenta o fluxograma da metodologia utilizada para a obtenção do pó de ZnO.

Figura 11. Fluxograma de obtenção do óxido de zinco por Pechini.



Fonte: O autor.

O pó de ZnO obtido por Pechini foi utilizado para investigar a influência de variáveis de processo na fotoluminescência do ZnO. As variáveis investigadas foram a pressão (P) e a temperatura (T) durante o tratamento térmico assistido por pressão (TTAP) e a realização ou não de outro tratamento térmico (H) após o TTAP. Basicamente o TTAP consistiu em colocar as amostras em um recipiente de vidro no interior de uma câmara hermeticamente vedada, de forma a manter constantes a temperatura por meio de resistências e a pressão através da injeção de ar comprimido durante um tempo determinado.

O estudo foi conduzido utilizando-se de um planejamento fatorial em dois níveis e três variáveis (2^3) em duplicata, conforme a metodologia descrita por Box et. al. [64]. O tempo utilizado no TTAP e no tratamento térmico posterior foi de 48 h. A temperatura de tratamento posterior foi de 120°C. A atmosfera em ambos os tratamentos foi a atmosfera do ambiente. Os níveis utilizados para cada uma das variáveis e seus respectivos códigos estão mostrados na tabela 2. A tabela 3 mostra os experimentos realizados, sua ordem padrão, a ordem de cada corrida, as variáveis e os níveis de cada variável utilizados em cada corrida, seguindo a notação codificada da tabela 2. A resposta monitorada em cada corrida foi a intensidade de emissão fotoluminescente para o ZnO.

Além do planejamento fatorial, três corridas adicionais para efeito de comparação foram realizadas, partindo-se de pó obtido logo após a síntese por Pechini. A tabela 4 mostra as condições experimentais destas corridas, a qual é continuação da numeração da tabela 3. Na tabela 4 as amostras com ordem de corrida 17 e 18 foram submetidas apenas a tratamento térmico posterior, enquanto a amostra 19, foi utilizada como base sem presença de nenhum tratamento, conforme sintetizada.

Tabela 2. Níveis utilizados nos experimentos e seus respectivos códigos.

	Temperatura (T) no TTAP (°C)		Pressão (P) no TTAP (MPa)		Tratamento térmico posterior (H)	
Níveis	80	120	1	2	não	sim
Código	-	+	-	+	-	+

Fonte: O autor.

Tabela 3. Ordem padrão, ordem de cada experimento realizado e níveis de cada variável utilizados nas corridas.

Ordem padrão	Ordem da corrida	T	P	H
1	9	-	-	-
2	13	+	-	-
3	11	-	+	-
4	12	+	+	-
5	10	-	-	+
6	5	+	-	+
7	16	-	+	+
8	8	+	+	+
9	15	-	-	-
10	2	+	-	-
11	3	-	+	-
12	6	+	+	-
13	1	-	-	+
14	4	+	-	+
15	7	-	+	+
16	14	+	+	+

Fonte: O autor.

Tabela 4. Ordem de corrida e níveis de cada variável utilizados nas corridas de amostras sem TTAP.

Ordem da corrida	Pressão (Mpa)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
17	•	120	48
18	•	80	48
19	•	•	•

Fonte: O autor.

As variáveis foram escolhidas a partir de trabalhos anteriores do grupo de pesquisa realizados utilizando uma metodologia semelhante [2-4, 51].

4.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

4.2.1. Análises térmicas (DTA/TG)

No presente trabalho realizou-se a análise térmica simultânea TG/DTA usando equipamento NETZSCH STA 409EP, a uma taxa de aquecimento constante de 5 °C/min, com intervalo da temperatura ambiente até 1220 °C utilizando atmosfera de ar sintético.

4.2.2. Difração de raios X (DRX)

Essa técnica foi utilizada para obter informação da fase cristalográfica obtida na amostra, de forma a avaliar se o material apresentou a fase desejada, sem a presença de fases secundárias. Realizou-se a coleta das medidas em um difratômetro Rigaku modelo Ultima IV (radiação $\text{CuK}\alpha$, $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$), possuindo goniômetro com raio de 185 mm, monocromador curvo de grafite, detector pontual e operando em modo de reflexão na geometria Bragg-Brentano. Foram utilizadas fendas de divergência de $0,5^\circ$, espalhamento de $0,5^\circ$ e de recepção de 0,3 mm. A coleta dos dados ocorreu através do ângulo de detecção 2θ variando o intervalo angular de 10 a 110° , com varredura contínua de $1^\circ/\text{min}$ e passo de $0,02^\circ/\text{min}$. Os difratogramas obtidos foram comparados aos padrões existentes com base nas fichas PDF (*Powder Diffraction File*) e para a interpretação dos difratogramas foi utilizado o programa Crystallographica Search-Match 2.1.

4.2.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

As características morfológicas das amostras foram obtidas através de um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução, modelo MIRA3 TESCAN, operando numa tensão de aceleração de 2 kV. Para as medidas preparou-se uma suspensão do material em éter, dispersando o óxido no líquido em ultrassom. Uma gota da suspensão foi depositada sobre o porta amostra limpo e polido e a amostra foi seca em temperatura ambiente.

4.2.4. Espectroscopia de fotoluminescência (PL)

A fotoluminescência (PL) tem por objetivo a caracterização de propriedades óticas do material, isso ocorre devido aos efeitos óticos e eletromagnéticos quando elétrons de um material são excitados por fótons. Quando excitados os elétrons adquirem um nível de energia mais alto e em seguida retornam ao seu estado

fundamental emitindo ondas eletromagnéticas na forma de fótons que possuem comprimento de onda na faixa do visível. Diversas informações podem ser extraídas a partir dessa técnica como composição, grau de ordem e desordem estrutural, gap de energia e bandas de defeitos em semicondutores.

Medidas de fotoluminescência das amostras foram realizadas na Universidade Estadual de Maringá (UEM), com um espectrômetro VS140 Linear Array UV-VIS (HORIBA Scientific) utilizando um laser de He-Cd da marca Kimmon Koha, modelo IK565IR-G, operando em um comprimento de onda de 325 nm e análise no intervalo de 190 a 800 nm. Para análise estatística dos dados utilizou-se o *software* Minitab®.

4.2.5. Refinamento pelo método de Rietveld

Os refinamentos foram realizados pelo método de Rietveld usando os Parâmetros Fundamentais (PF) [65] implementados no programa Topas Academic V. 5 [66]. Os PF's foram utilizados para descrever o perfil do pico realizando convoluções de funções referentes à contribuição da distribuição do comprimento de onda, dos parâmetros instrumentais da geometria utilizada e das propriedades físicas da amostra. Utilizou-se o padrão de silício para se obter a contribuição instrumental para o alargamento do pico, sendo corrigido por meio dos PF's. O “*background*” foi ajustado por meio da função polinomial Chebyshev implementada no programa com quatro termos para correção. Os parâmetros de rede e tamanho de cristalito foram refinados, e foi utilizada a correção para orientação preferencial dos esféricos harmônicos com oito termos [67].

4.2.6. Espectroscopia UV-visível

Espectroscopia de absorção na região do UV-visível foi utilizada para estudar as propriedades ópticas das amostras através de um espectrofotômetro Varian Cary 50. As medidas foram obtidas operando no modo de reflectância difusa que permite obter espectros de reflectância (em %) em função do comprimento de onda na região espectral entre 200 e 800 nm, utilizando esfera de integração. Realizou-se uma

estimativa do gap óptico para as transições diretas interbandas, através do método de Kubelka-Munk [68].

4.2.7. Espectroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram realizadas empregando-se um espectrômetro da empresa Bruker, modelo Senterra. A faixa espectral foi ajustada na região de 66 a 4460 cm^{-1} , laser 532 nm (verde), potência de 10 mW, objetiva de 20x, abertura de lente de 50x1000 nm e tempo de aquisição de 30 s.

4.2.8. Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

As medidas de FT-IR foram obtidas através de um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de fourier IRPrestige-21 (Shimadzu), com as amostras em pó diluídas a 1% em pastilhas de Brometo de Potássio (KBr), em modo de transmissão no intervalo de 400–4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , passo de 1 cm^{-1} e realizou-se uma média de 20 varreduras para cada amostra. Secou-se o KBr anteriormente em estufa a 100°C durante 24 horas e depois utilizado para formar as pastilhas prensadas a 60 kN durante 1 minuto com o material disperso.

4.2.9. Espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS)

Essa técnica foi realizada no Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano (Campinas–SP), com um espectrômetro de fotoelétrons de raios X (XPS) K-Alpha (Thermo Scientific). Os dados obtidos foram tratados usando o *software* Thermo Advantage v5.923.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados e discussões estão divididos em tópicos conforme as análises foram realizadas nos pós de ZnO. Para auxiliar e facilitar a identificação das amostras, é apresentado na tabela 5 a numeração das amostras e as respectivas condições de tratamento para cada uma.

Tabela 5. Identificação das amostras.

Amostra	Temperatura no TTAP (°C)	Pressão no TTAP (Mpa)	Tratamento Térmico Posterior (120°C)
1	80	1	Não
2	120	1	Não
3	80	2	Não
4	120	2	Não
5	80	1	Sim
6	120	1	Sim
7	80	2	Sim
8	120	2	Sim
9	80	1	Não
10	120	1	Não
11	80	2	Não
12	120	2	Não
13	80	1	Sim
14	120	1	Sim
15	80	2	Sim
16	120	2	Sim
17	•	•	Sim
18	•	•	Sim*
19	•	•	•

Fonte: O autor.

Nota: *Tratamento térmico posterior a 80°C.

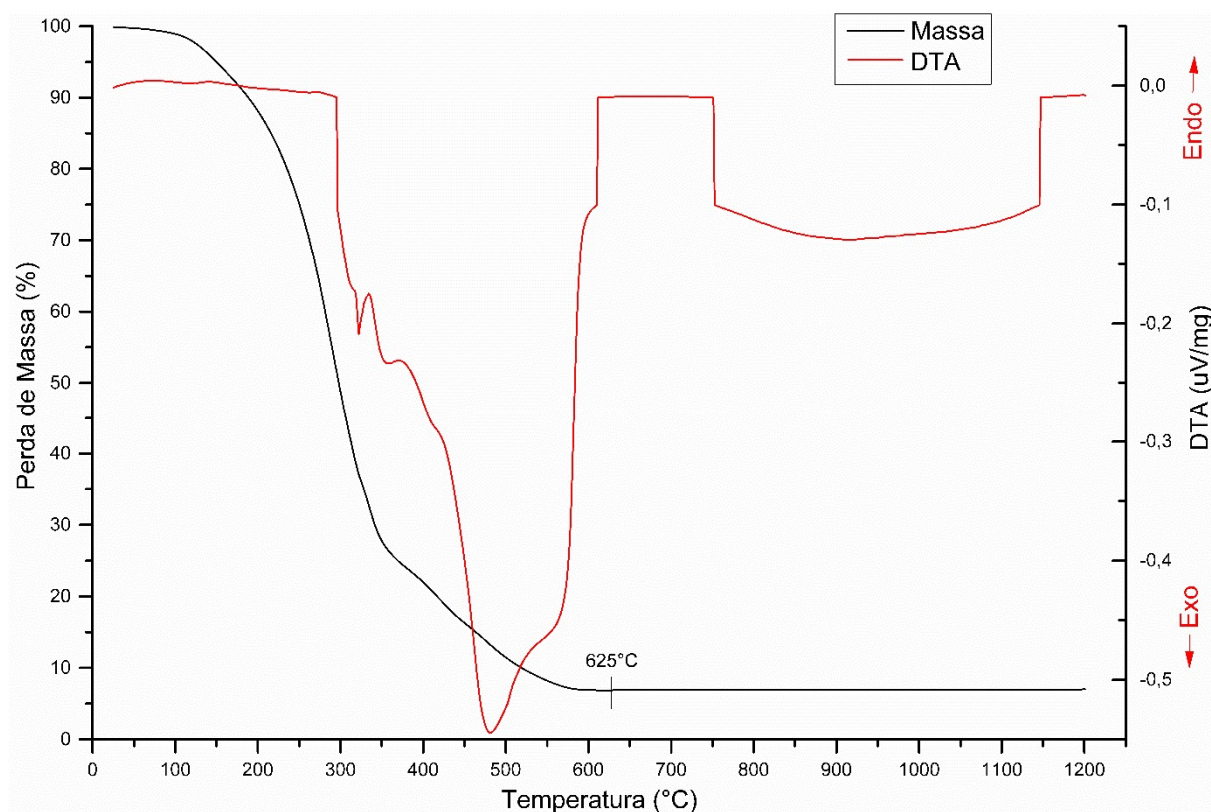
5.1. CARACTERIZAÇÕES INICIAIS

5.1.1. Análise Térmica Diferencial (TG/DTA)

Com a solução dos precursores de ZnO preparada pelo método dos Precursores Poliméricos (Pechini) realizou-se uma análise térmica simultânea

TG/DTA a fim de determinar a temperatura ideal para calcinação do pó. Através da figura 12, observam-se as perdas de massa, transições de fases e temperaturas de sinterização.

Figura 12. Análise térmica diferencial do ZnO preparado pelo método Pechini.



Fonte: O autor.

A figura 12 ilustra que a curva da resina polimérica de ZnO obteve uma perda de massa de aproximadamente 93% e possibilita subdividir a decomposição térmica em três estágios. O primeiro estágio, até 150°C, está relacionado a reações de desidratação com a evaporação da água de solução presente na superfície externa do material. O segundo estágio, entre 150°C e 300°C, é associado com a eliminação de água adsorvida fisicamente e também água coordenada na estrutura. O terceiro estágio, entre 300°C até aproximadamente 600°C, com um pico exotérmico característico em 475°C, é a região onde ocorre uma contínua perda de massa relacionada à pirólise do polímero com liberação de CO₂ e decomposição de compostos orgânicos por oxidação, resultando na formação do óxido.

Razavi et al. [69] estudaram o efeito de diferentes razões molares entre etilenoglicol e ácido cítrico. Utilizando a razão de 4:1, a mesma utilizada neste

trabalho, apresentaram valores de perda de massa, temperatura de sinterização e decomposição de resíduo orgânico coerentes com este trabalho.

Para a calcinação do pó baseando-se pelos resultados obtidos na TG/DTA, escolheu-se a temperatura de 625°C, pelo fato de ser uma região com completa formação de fase cristalina e ausência de decomposição significativa de resíduos orgânicos. Este é um dos parâmetros que nos assegura que durante a calcinação do pó de ZnO, seja formado e obtido apenas o óxido desejado sem presença de material orgânico residual.

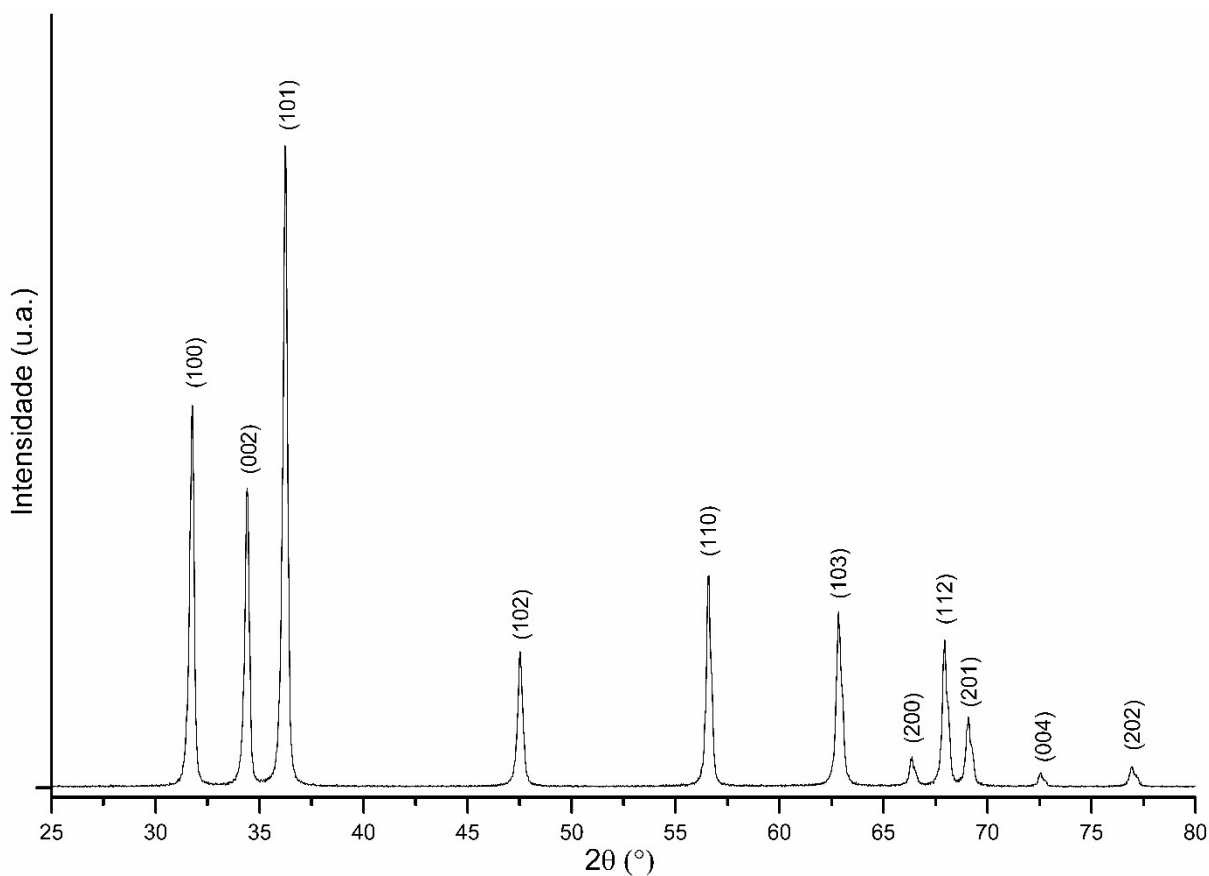
5.1.2. Análise Estrutural por Difração de Raios X (DRX)

Após calcinados os pós de ZnO, utilizou-se a técnica de DRX conforme observa-se na figura 13. No difratograma obtido não são encontrados picos de fases secundárias nas amostras, o que demonstra uma estrutura com célula unitária hexagonal com estrutura tipo wurtzita e monofásica, compatível a da zincita. Dessa forma, quando comparado a literatura, é possível indexar a ficha cristalográfica PDF n° 36-1451, que possui geometria do grupo espacial $P6_3mc$ e parâmetros de rede $a = b = 3,24982 \text{ \AA}$ e $c = 5,20661 \text{ \AA}$, coerente quanto à posição dos picos e suas respectivas intensidades. Todas as amostras foram analisadas e não apresentaram diferenças entre os difratogramas.

Todos os picos de difração estão bem definidos, indicando a formação da fase cristalina com alta organização a longo alcance. Esse resultado indica que o ZnO pode ser obtido de forma eficaz pelo método dos precursores poliméricos a partir da temperatura de síntese escolhida.

R. Bekkari et al.[62] e M. Rezapour et al.[70] observaram a influência dos parâmetros de síntese pelo método sol-gel utilizando diferentes solventes. Os picos registrados pela análise dos padrões de DRX mostram que as partículas cristalizam na estrutura pura de ZnO wurtzita (PDF n° 36-1451) e assim como no trabalho presente sem quaisquer outras fases secundárias.

Figura 13. Difratoograma do ZnO preparado pelo método Pechini (Amostra 19).



Fonte: O autor.

5.1.3. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG)

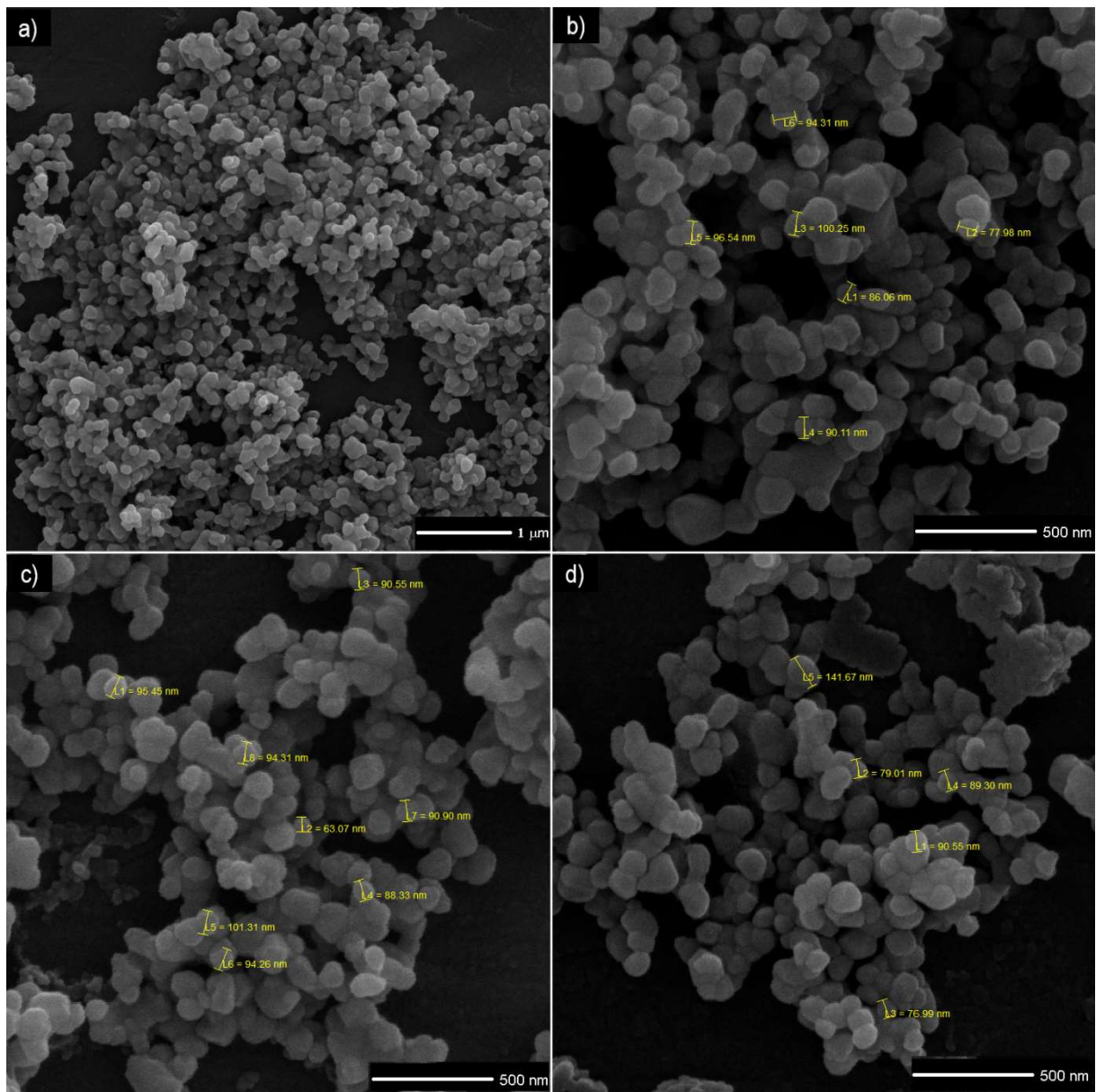
Através das imagens de microscopia via MEV-FEG nas figuras 14 (a-d), é possível observar que as amostras apresentam partículas de tamanho nanométrico com morfologia aproximadamente esférica e homogênea. É típico de pós obtidos pelo método Pechini se apresentarem aglomerados, isso pode ser provavelmente devido à grande exotermia das reações de combustão de matéria orgânica, grande área superficial específica e da alta energia superficial das nanopartículas de ZnO [71, 72].

Alguns fatores como a fonte de zinco, concentração de precursores, pH e condições de reação (temperatura e tempo) podem causar modificações na morfologia e tamanho das partículas [70]. Raoufi et al [71] em um estudo sobre os efeitos do tratamento térmico na morfologia das nanopartículas de ZnO, indicaram que

após tratadas as nanopartículas de ZnO se agregam e se tornam maiores em diâmetro.

Através do *software* utilizado no equipamento, realizaram-se medidas, com as quais foi possível verificar que ocorreram variações no tamanho e formato das nanopartículas. Assim, estimou-se uma grande variação de tamanho, com a presença desde cristalitos com dimensões de aproximadamente 50 nm (confirmado através de refinamento pelo método de Rietveld) até grandes aglomerados com mais de 150 nm.

Figura 14. MEV-FEG do ZnO preparado pelo método Pechini. a) Amostra 6 (120-1-Sim). b) Amostra 10 (120-1-Não). c) Amostra 16 (120-2-Sim). d) Amostra 19 (-). Aumentos em (a) de 35K x e (b,c,d) de 90K x.



Fonte: O autor.

O ZnO com estrutura do tipo wurtzita é um cristal polar, onde o plano (001) apresenta simetria maior (C_{6v}) do que os outros planos. Portanto, o crescimento de cristais ao longo do eixo c, ou (001), é um comportamento típico observado a partir do ZnO com estrutura wurtzita. No entanto, a taxa de crescimento de cada face do ZnO sob a condição de síntese é controlada pelas propriedades do solvente como fator externo que afeta as interações interface-solvente [70].

Os estudos de Rezapour et al. [70] relataram que o plano (001) do cristal, que é a superfície de Zn levemente carregada positivamente, pode ser adsorvido por espécies químicas negativamente carregadas. As moléculas adsorvidas, portanto, retardam o crescimento do cristal nessa direção. A polaridade está diretamente relacionada à constante dielétrica dos solventes. Uma constante dielétrica mais alta corresponde a uma polaridade mais alta. A polaridade dos solventes influencia a nucleação dos cristais de ZnO e a direção preferencial do crescimento dos cristais.

Em solventes polares, existe uma forte interação entre a superfície polar (001) e o solvente, promovendo a taxa de crescimento de cristais perpendicular a esta superfície e resultando no crescimento não preferencial dos cristais. Além disso, os glicóis, que consistem em dois grupos hidroxila nas duas extremidades, podem ligar-se com eficácia à superfície (001) dos cristais de ZnO. Essa interação resulta na inibição do crescimento preferencial dos cristais de ZnO na direção c e causa a diferença na morfologia da superfície, que é fortemente dependente das polaridades dos glicóis [70].

Então, em glicol com maior polaridade, como o etilenoglicol, o crescimento ao longo da direção (001) é diminuído, o que resulta em morfologias inteiramente esféricas. Em glicol com polaridade inferior, como 1,4-butanodiol, as interações são mais fracas, levando a maiores taxas de crescimento ao longo da direção (001). Este fato resulta em formação de cristais de ZnO quase hexagonais em forma de bastonete [70].

Este fenômeno ocorreu no presente trabalho através da síntese pelo método Pechini utilizando etilenoglicol. Como observado nas imagens da figura 14, o resultado foi a formação do agregado como pós esféricos ou aproximadamente esféricos, devido à natureza dipolar do ZnO, que se amplifica em escala nanométrica [73].

5.2. INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO ASSISTIDO POR PRESSÃO (TTAP) NA FOTOLUMINESCÊNCIA DO ZnO

Através da fotoluminescência torna-se possível avaliar e investigar os efeitos que o TTAP causa sobre a estrutura das amostras de ZnO. Para isso variou-se os valores de pressão e temperatura durante o TTAP e também submeteu-se um tratamento térmico posterior, a fim de revelar o que gera maior influência, se são os parâmetros isolados e quais ou suas interações.

As figuras 15 (a-c) ilustram os espectros de fotoluminescência de todas as amostras, sendo normalizado para o pico de maior intensidade. A figura 15 a) apresenta o espectro de ampla emissão fotoluminescente, onde existem dois picos característicos de emissão. O primeiro é um pico forte e estreito na região do UV, aproximadamente em 387 nm (3,204 eV), relacionado a emissão de banda a banda e a recombinação excitônica (éxcitons livres, ligados e pares doador-aceitador) [5, 74, 75]. O segundo pico é uma fraca e larga emissão no visível, representada por uma faixa de valores que vão de 570 (2,175 eV) a 715 nm (1,734 eV), a qual está relacionada aos defeitos intrínsecos.

As bandas de emissão visíveis podem ser distinguidas, onde as faixas de emissão vão do violeta para vermelho e são atribuídas a defeitos de nível profundo. Geralmente, na literatura, relaciona-se cada faixa de emissão aos tipos mais comuns de defeitos e estes podem coexistir para a mesma amostra resultando em uma ampla emissão, como no caso do presente estudo [76]. A faixa de emissão verde (~500-565 nm) é atribuída as vacâncias de oxigênio (V_O), resultante da recombinação de um buraco fotogerado com um estado de carga ionizado desse defeito e é comumente vista em materiais de ZnO sintetizados sob condições de deficiência de oxigênio [63, 76-78]. A banda de emissão verde-amarelo é atribuída aos interstícios de oxigênio (O_i). A faixa de emissão amarela (~565-590 nm) é atribuída a vacâncias de oxigênio duplamente ionizadas (V_O^{+2}) [76, 77]. A faixa de emissão laranja-avermelhada é atribuída a um excesso de oxigênio [77]. Já a banda de emissão vermelha (~625-740 nm) é atribuída à desordem da rede ao longo do eixo c devido a Zn_i [75].

A origem dessas emissões ainda não são conclusivamente estabelecidas e existem uma série de hipóteses propostas para cada faixa de emissão. Conforme

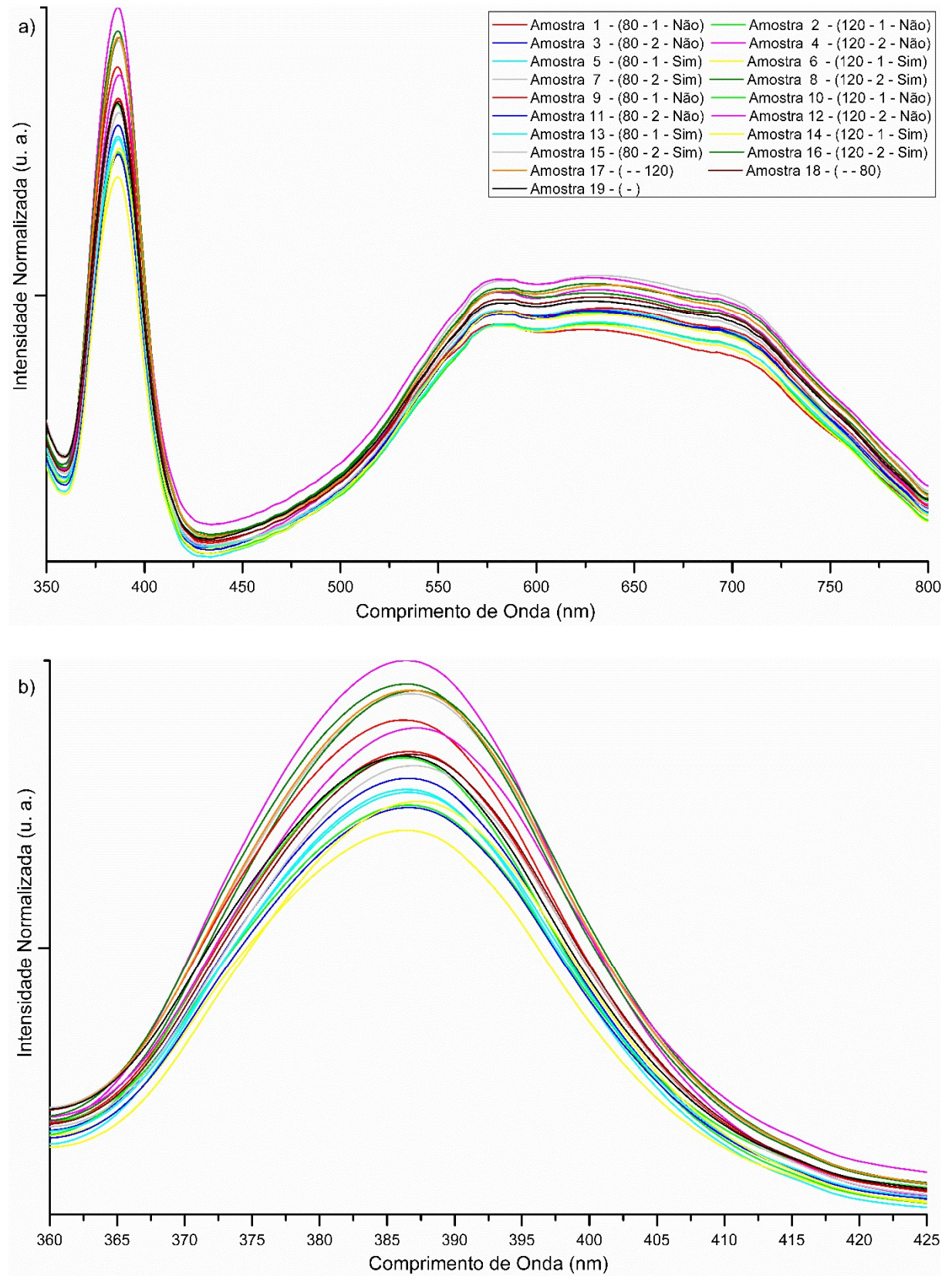
estudos conduzidos por Janotti et. al. [31-33], as concentrações de defeitos para o ZnO são altamente dependentes das condições impostas, como atmosferas ricas em zinco ou em oxigênio, tratamentos térmicos, dopagens e precursores. Assim a concentração de defeitos, quando em equilíbrio termodinâmico, são dependentes basicamente da energia para formação de defeitos e das condições de tratamento térmico (pressão, temperatura, atmosfera gasosa, etc.).

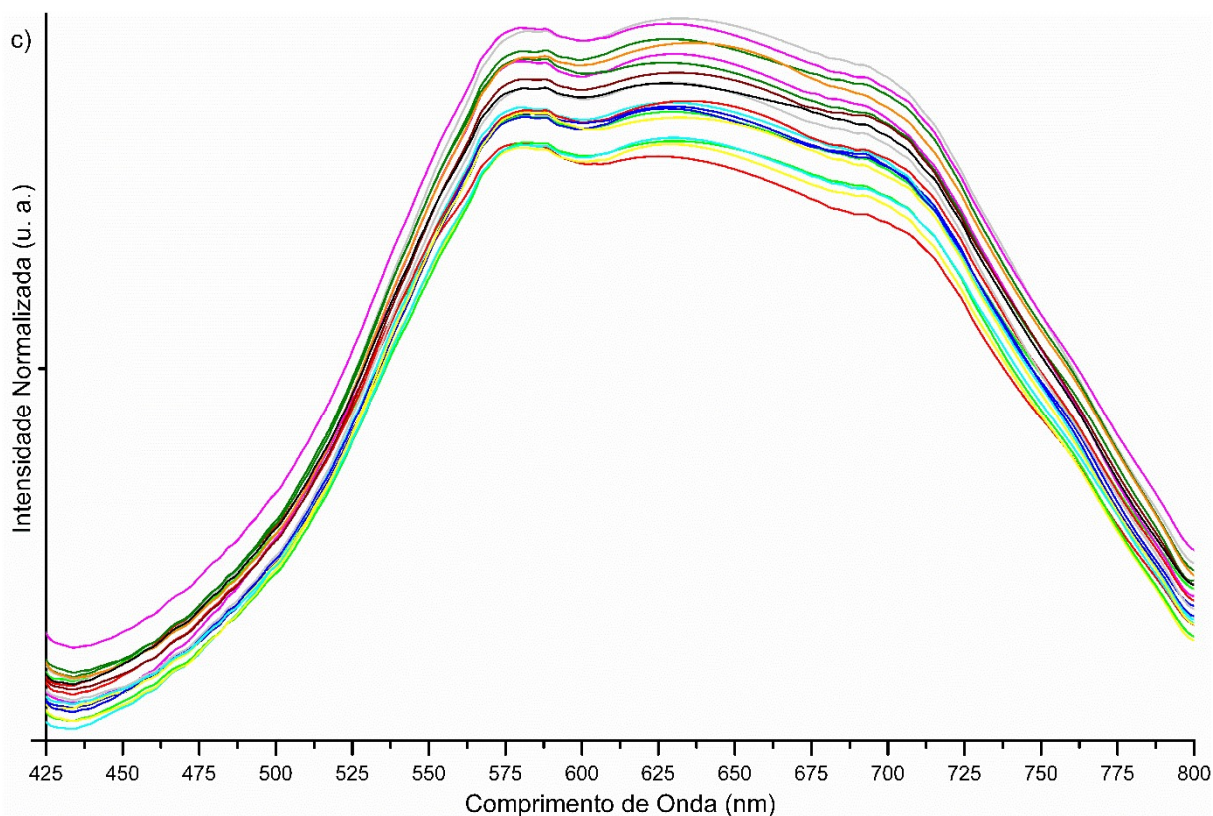
Segundo Djuricic [34], devido ao pequeno tamanho do raio de Bohr do éxciton em ZnO (2,34 nm), os efeitos de confinamento quântico podem ser observados apenas em nanoestruturas muito pequenas, por exemplo, nanobastões com raio de 1,1 nm. Assim, tais efeitos não são esperados em nanoestruturas na faixa de tamanho tipicamente usada em dispositivos optoeletrônicos. No entanto, em temperatura ambiente a posição da emissão UV pode variar significativamente devido as variações nas contribuições relativas a emissão de éxcitons livres e de réplicas de fônons, que serão diferentes para as diferentes condições de crescimento.

Uma das dificuldades em identificar a origem das bandas de defeitos em ZnO é o fato de que as bandas são largas e sobrepostas, e o uso de ajuste Gaussiano para deconvoluir os picos pode levar a uma posição de pico imprecisa devido ao fato de que as bandas de emissão são frequentemente assimétricas e também devido às incertezas de montagem do ajuste [34]. Por isso nesse trabalho adotou-se por não utilizar o ajuste Gaussiano.

Através do uso de duplicatas para análise de cada condição, é possível obter maior precisão nos resultados e observar se estas condições apresentam comportamentos semelhantes e sem discrepâncias. As figuras 15. b) e c) mostram as bandas de emissão ampliadas isoladamente e através da atribuição de cores para cada condição (igual para as duplicatas), nota-se que de forma geral existe pouca variação entre suas intensidades.

Figura 15. Espectros de fotoluminescência. a) Ampla espectro de emissão das amostras de ZnO. b) Espectro do 1° pico com emissão no UV. c) Espectro do 2° pico com emissão no visível.





Fonte: O autor.

Para comparação dos resultados, através do *software* Minitab®, foi realizada uma análise mais profunda e criteriosa dos dados obtidos na fotoluminescência das amostras nas regiões do UV e do visível. Assim, extraíram-se os valores de maior intensidade de ambos os picos de emissão para cada amostra através do auxílio de uma planilha com os dados obtidos pelo espectrômetro de fotoluminescência.

A tabela 6 apresenta os principais efeitos, interações e erros calculados para as respostas das emissões referentes ao planejamento fatorial descrito nas tabelas 2, 3 e 4. Na sequência esses valores são plotados em papéis probabilísticos normais (figuras 16 e 19) para que os efeitos e/ou interações que são realmente significativos possam ser visualizados e encontrados. Através do modelo estatístico utilizado, as análises apresentam nível de confiança de 95%.

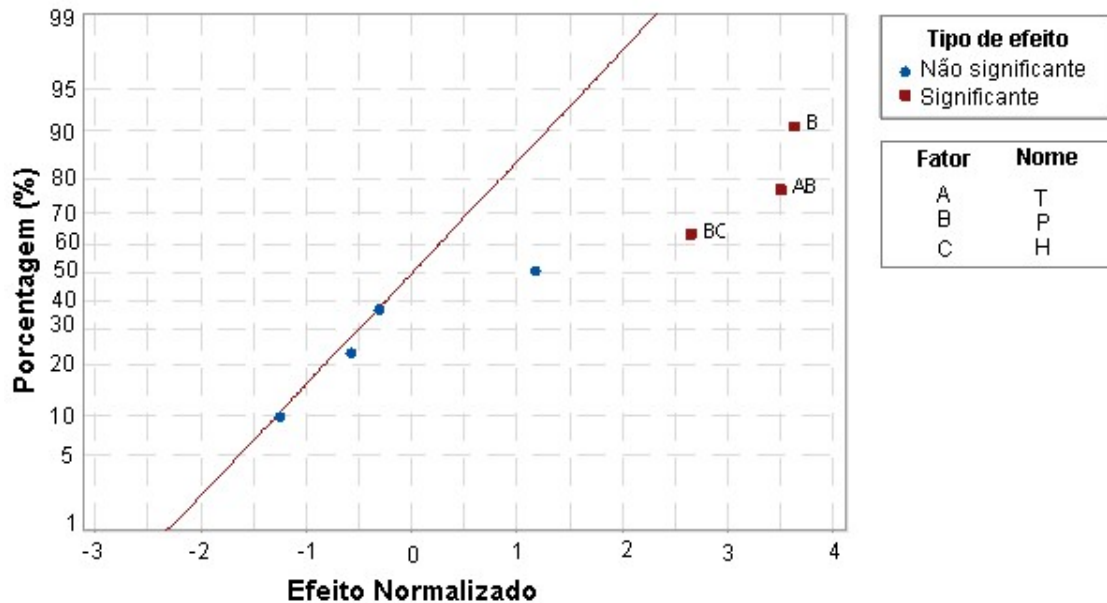
Tabela 6. Efeitos principais, interações e erros calculados para as duas respostas (Intensidades do 1° e 2° pico).

Efeito	Intensidade 1° Pico	Intensidade 2° Pico
Média	0.93541±0.00527	0.79334±0.00174
T	0.01223±0.01053	0.00397±0.00348
P	0.03816±0.01053	0.01729±0.00348
H	-0.00334±0.01053	0.00325±0.00348
T*P	0.03674±0.01053	0.00567±0.00348
T*H	-0.00615±0.01053	-0.00489±0.00348
P*H	0.02773±0.01053	0.00323±0.00348
T*P*H	-0.01338±0.01053	-0.00432±0.00348

Fonte: O autor.

Os efeitos individuais e suas interações em relação ao 1° pico de fotoluminescência (emissão UV) estão plotados no gráfico da figura 16. Em acordo com os resultados da tabela 6, no gráfico fica evidenciado que os efeitos que causaram maior influência foram: a pressão (P) isoladamente, e as interações entre temperatura e pressão (T*P) e tratamento térmico posterior e pressão (H*P). Presente em todos os casos, a pressão tem papel fundamental sobre os efeitos e demonstrou ser um parâmetro de suma importância. Entretanto nesse tipo de análise experimental, quando existe interação entre os efeitos, o efeito isolado é desconsiderado e avaliam-se as interações. Maiores intensidades de emissão UV sugerem maior cristalinidade do material, visto que o estudo de Rosowska et. al. [19] indicou que a cristalinidade do material aumenta com o aumento da pressão de síntese do ZnO.

Figura 16. Plotagem normal dos efeitos no 1º pico de emissão (nível de significância α : 0,05).

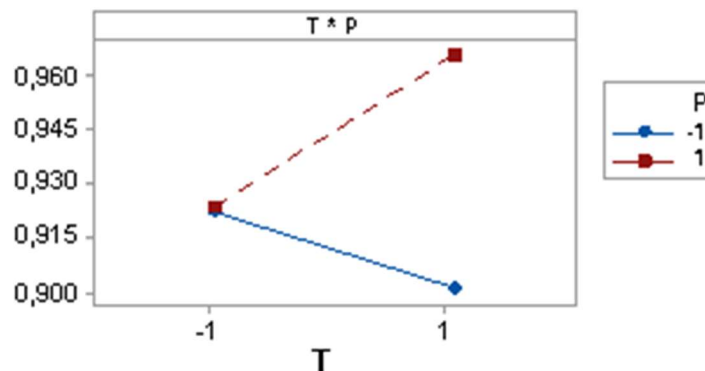


Fonte: O autor.

Para melhor elucidar o comportamento das interações, nas figuras 17 e 18 analisaram-se os gráficos que relacionam T*P e H*P respectivamente.

O gráfico da figura 17 ilustra a interação entre temperatura e pressão. Ao analisá-lo nota-se que na menor temperatura de tratamento (80°C), o aumento da pressão não influenciou na média da intensidade do primeiro pico. Por outro lado, na condição de temperatura mais elevada (120°C), o aumento da pressão levou a um grande aumento da média da intensidade do primeiro pico.

Figura 17. Gráfico de interação entre temperatura e pressão no 1º pico de emissão.

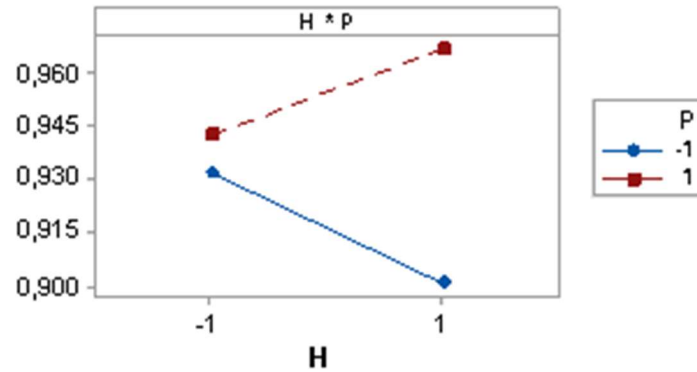


Fonte: O autor.

Semelhante ao gráfico anterior, a figura 18 apresenta a interação entre tratamento térmico posterior e pressão. Nesse caso, a realização do tratamento posterior na amostra de menor pressão levou a uma diminuição da média da intensidade do primeiro pico. Em contrapartida, o tratamento posterior na amostra de

maior pressão acarretou em um aumento significativo na média da intensidade do primeiro pico.

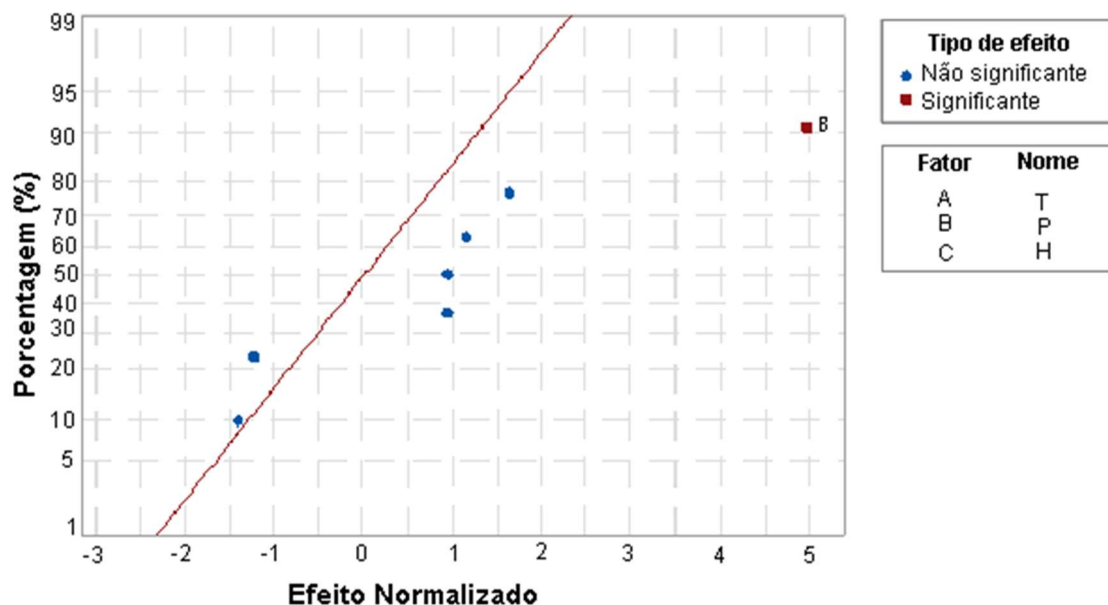
Figura 18. Gráfico de interação entre tratamento térmico e pressão no 1° pico de emissão.



Fonte: O autor.

Os efeitos individuais e interações relacionados a fotoluminescência do 2° pico, emissão na região do visível das amostras, é apresentada na figura 19 e confirma os resultados da tabela 06. Dessa forma, o parâmetro que causou efeito mais significativo na intensidade do segundo pico, foi a pressão isoladamente. As demais variáveis e suas interações não causaram efeito significativo na intensidade do segundo pico.

Figura 19. Plotagem normal dos efeitos no 2° pico de emissão (nível de significância α : 0,05).



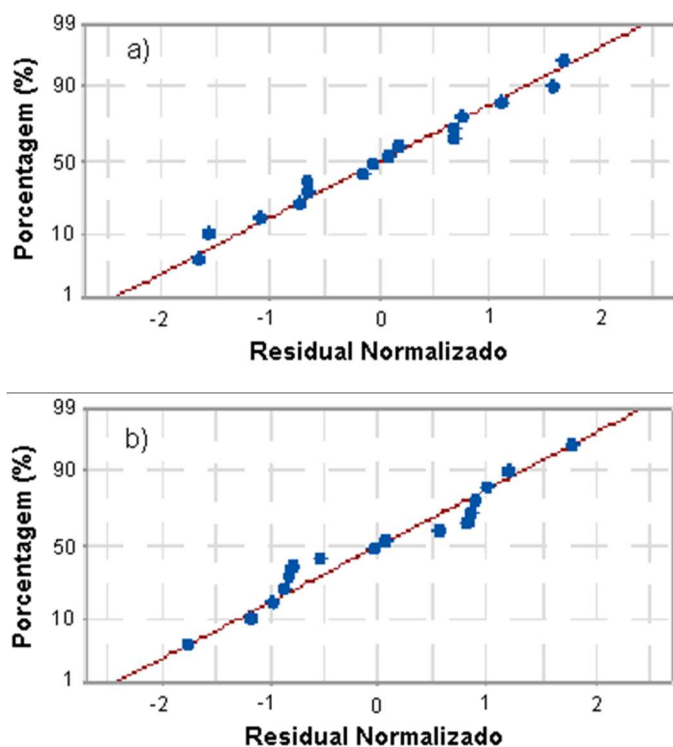
Fonte: O autor.

A pressão desempenha papel fundamental sobre as propriedades de fotoluminescência do ZnO, tanto na interação com outros parâmetros de tratamento

quanto de forma isolada. Assim, os resultados indicam que apenas a variação de temperatura na faixa estudada para o tratamento, não demonstrou ser capaz de causar alterações significativas em relação a intensidade fotoluminescente, em ambas as regiões de emissão.

Para verificar o modelo empregado na estimativa dos efeitos principais e suas interações, os gráficos de plotagem normal dos resíduos são mostrados nas figuras 20. a) e b). Nesse caso, um modelo é considerado válido quando os resíduos plotados estão próximos da linha [79] e, como pode ser visto em ambas figuras, as respostas para os resíduos estão em boa concordância com a linha ajustada indicando a validade do modelo.

Figura 20. Plotagem normal dos resíduos. a) Resíduos para o 1° pico. b) Resíduos para o 2° pico.



Fonte: O autor.

5.2.1. Refinamento pelo método de Rietveld

O refinamento pelo método de Rietveld, foi utilizado para melhor compreender a estrutura, além de comprovar e complementar as informações obtidas nos difratogramas, considerando a simetria $P6_3mc$. Baseia-se no uso de um método

matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis se apresentem muito próximos dos perfis medidos.

Todas as amostras apresentaram a fase ZnO monofásica, conforme relatado anteriormente pelos dados de difração de raios X. As tabelas 7 e 8 apresentam os valores de parâmetros de rede e posições atômicas obtidos nos refinamentos. Os diferentes índices de qualidade do refinamento também são apresentados na tabela 7, onde Rwp é o perfil ponderado, Rexp é o perfil ponderado esperado, S é a qualidade do ajuste entre Rwp e Rexp, e Rbragg é o índice referente a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina. Esses índices medem não apenas quão bem o modelo estrutural se ajusta às intensidades de difração experimentais, mas também o ajuste do fundo, as posições de difração e as formas de pico.

Tabela 7. Parâmetros estruturais refinados e os respectivos índices de qualidade de refinamento.

Grupo Espacial P63mc								
Condições	Parâmetros de rede (Å)		Volume (Å ³)	Tamanho de cristalito (nm)	Índices de Refinamento			
(T-P-H)	a=b	c			Rbragg (%)	Rwp (%)	Rexp (%)	S
(80-1-Não)	3,25099 (4)	5,20854 (8)	47,674	48,8 (5)	2,87	13,05	10,23	1,28
(120-1-Não)	3,25101 (4)	5,20872 (8)	47,676	50,5 (5)	2,47	12,89	10,29	1,25
(80-2-Não)	3,25088 (4)	5,20829 (8)	47,668	52,1 (5)	2,60	12,84	10,01	1,28
(120-2-Não)	3,25092 (4)	5,20851 (8)	47,671	50,5 (5)	2,32	12,84	10,21	1,26
(80-1-Sim)	3,25010 (4)	5,20853 (8)	47,673	51,8 (6)	2,75	12,84	9,98	1,27
(120-1-Sim)	3,25105 (4)	5,20867 (8)	47,677	51,1 (5)	2,66	12,74	9,88	1,29
(80-2-Sim)	3,25099 (4)	5,20844 (8)	47,673	49,8 (5)	1,99	12,44	9,80	1,27
(120-2-Sim)	3,25080 (4)	5,20844 (8)	47,677	51,6 (5)	3,05	12,50	9,85	1,27
(120--)	3,25103 (4)	5,20849 (8)	47,674	50,3 (5)	2,43	13,02	10,08	1,29
(80--)	3,25109 (4)	5,20872 (8)	47,678	49,4 (5)	2,27	13,42	10,45	1,28
(-)	3,25053 (4)	5,20768 (8)	47,652	51,7 (6)	2,33	12,78	10,20	1,25

Fonte: O autor.

Os índices estatísticos numéricos verificam a qualidade do refinamento, que são utilizados durante o processo iterativo (cálculos) e após seu término, a fim de averiguar se o refinamento procede de modo satisfatório. Do ponto de vista matemático, os índices que melhor refletem o progresso do refinamento são: Rwp, pois tem no numerador o resíduo que é minimizado e S que deve ser equivalente a 1,0 em um refinamento perfeito.

Tabela 8. Posições atômicas refinadas.

Grupo Espacial P63mc				
Condições	Posições atômicas			
(T-P-H)	Sítio Zn1*		Sítio O1*	
	z	Beq** (Å ²)	z	Beq** (Å ²)
(80-1-Não)	0	0,81 (2)	0,3855 (6)	0,68 (7)
(120-1-Não)	0	0,82 (2)	0,3846 (6)	0,73 (7)
(80-2-Não)	0	0,79 (2)	0,3859 (6)	0,72 (7)
(120-2-Não)	0	0,77 (2)	0,3846 (6)	0,73 (7)
(80-1-Sim)	0	0,75 (2)	0,3847 (6)	0,66 (7)
(120-1-Sim)	0	0,80 (2)	0,3845 (6)	0,71 (7)
(80-2-Sim)	0	0,72 (2)	0,3832 (6)	0,52 (7)
(120-2-Sim)	0	0,70 (2)	0,3853 (6)	0,57 (7)
(120--)	0	0,81 (2)	0,3844 (6)	0,68 (7)
(80--)	0	0,85 (2)	0,3839 (6)	0,81 (7)
(-)	0	0,79 (2)	0,3840 (6)	0,73 (7)

Fonte: O autor.

Notas: *Os valores para x e y em todas as amostras são iguais a 0,3333 e 0,6667, respectivamente.

**Beq = Deslocamento atômico (Fator térmico associado com a vibração do átomo em relação à sua posição na cela unitária).

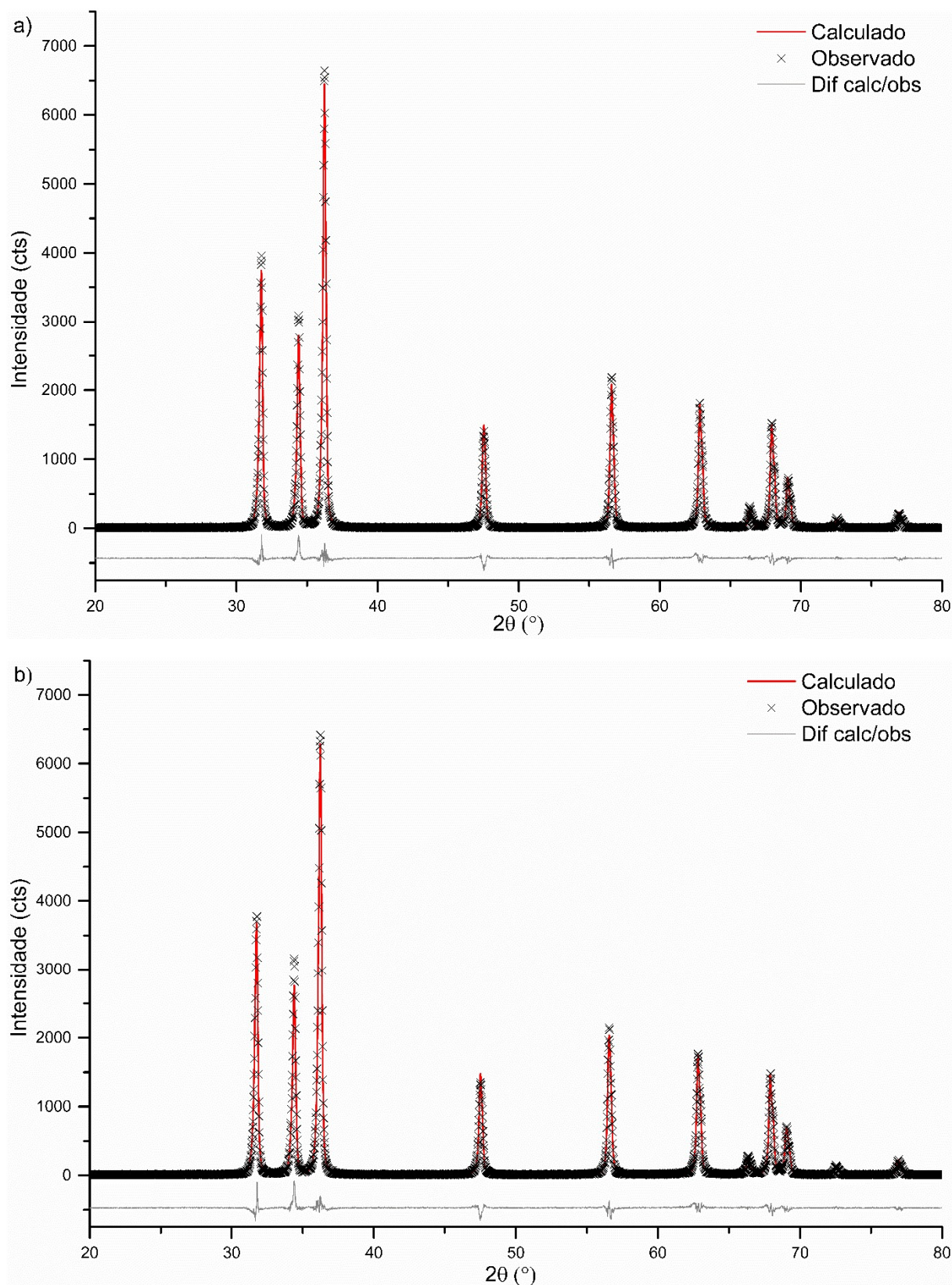
Através dos resultados obtidos, a amostra sem nenhum tratamento foi a que apresentou valores de parâmetros de rede mais próximos da ficha cristalográfica PDF n° 36-1451 que possui $a = 3,24982$ e $c = 5,20661$. Após realizar os tratamentos com pressão e temperatura, pode-se observar que os valores de parâmetros de rede, posição atômica, ângulos, volume e tamanho de cristalito, apresentam variação dentro do desvio, ou seja, não são significativos para efeitos de comparação e relação com os resultados de fotoluminescência. O tamanho de cristalito variou de 48,8 a 52,1 nm, confirmando que todas as amostras se encontram em escala nanométrica.

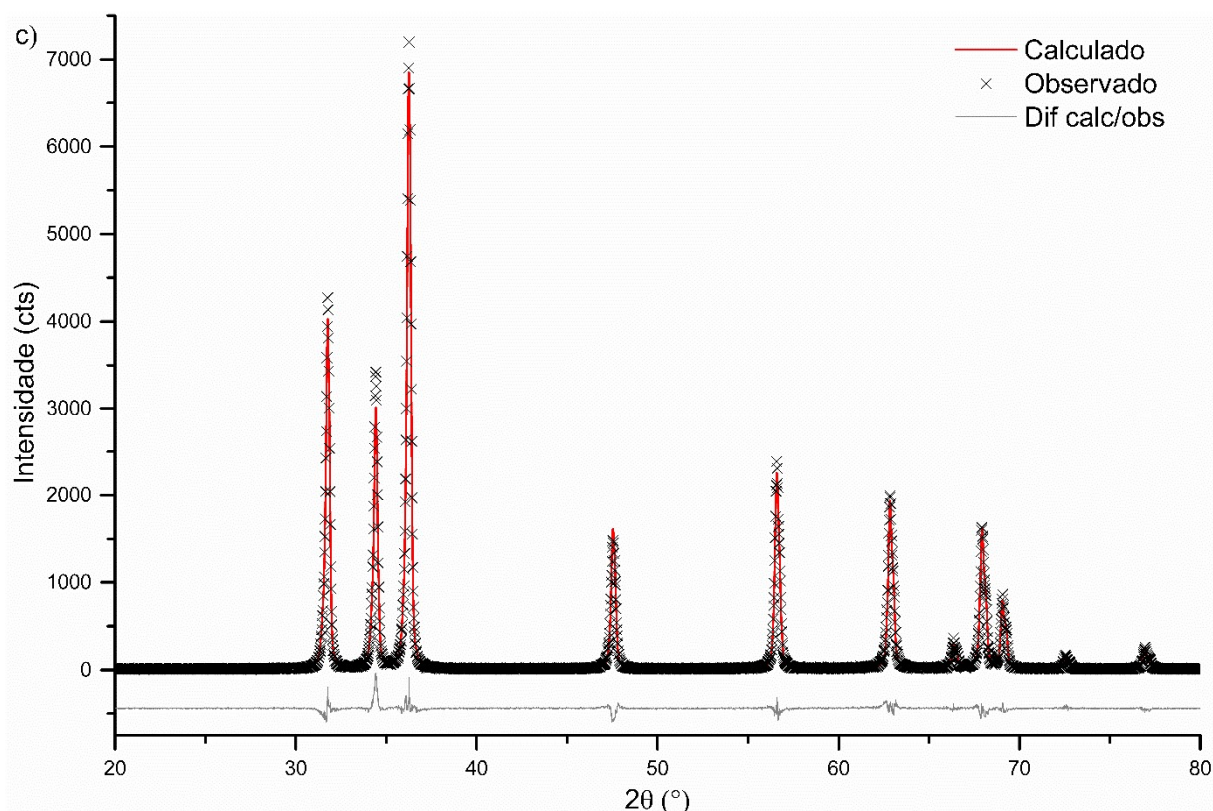
O ZnO apresenta poucos polimorfos, apenas em condições específicas como alta pressão e crescimentos sob substratos cúbicos, o que demonstra junto aos resultados encontrados que a estrutura hexagonal compacta desse material possui boa estabilidade física. É possível que ao utilizar pressões e temperaturas mais elevadas, mudanças mais significativas em relação a variação estrutural ocorram.

A figura 21 mostra o refinamento dos perfis de DRX calculados, observados e suas diferenças. Embora os índices de qualidade do refinamento da tabela 7

apresentarem valores pouco elevados, os gráficos da figura 21 indicam um adequado ajuste entre o padrão calculado e o observado.

Figura 21. Gráficos de Rietveld das amostras a) Condição (-); b) Condição (80-1-Não); c) Condição (120-2-Sim).





Fonte: O autor.

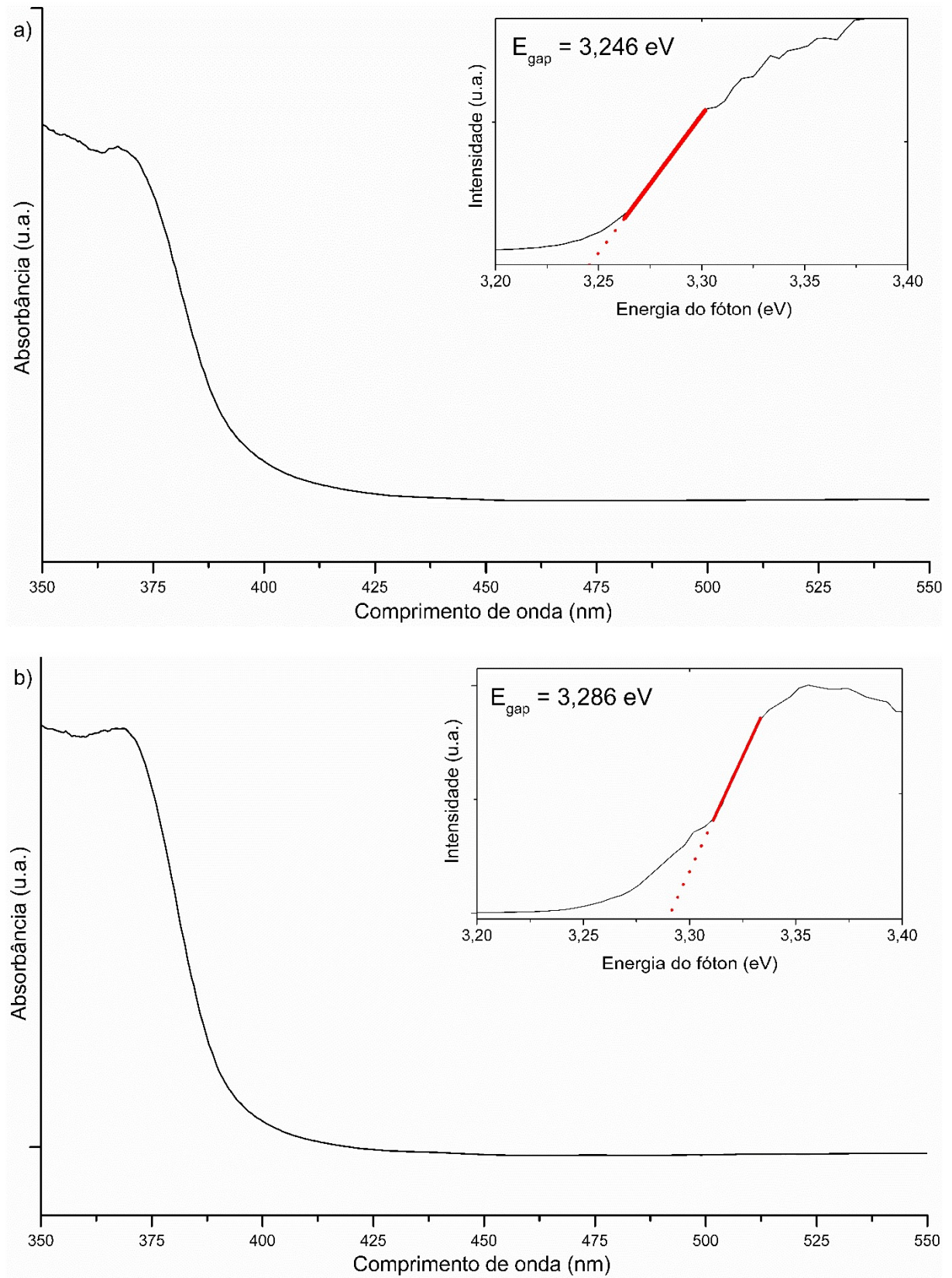
Nenhuma mudança significativa na posição dos picos foi observada na comparação entre os difratogramas, indicando que a unidade base da estrutura cristalina do material é preservada sob as diferentes condições de temperatura e pressão utilizadas nesse trabalho.

5.2.2. Espectroscopia UV-visível

A figura 22 ilustra dois espectros de absorção das amostras, em a) na condição sem tratamento (-) e em b) na condição de tratamento (120-2-Sim) e os respectivos gaps ópticos (E_{gap}) estimados para as transições diretas interbandas, obtidos através do método de Kubelka-Munk [68]. A partir deste método, a tabela 9 apresenta os valores de E_{gap} encontrados para todas as condições de tratamento.

De acordo com a literatura, a estrutura de bandas eletrônicas do semicondutor ZnO possui *band gap* direto com valor de aproximadamente 3,37 eV à temperatura ambiente [5]. Porém diversos trabalhos relatam valores de *band gap* para nanopartículas de ZnO que variaram de 3,13 a 4,06 eV [21, 38, 80].

Figura 22. Espectro de absorbância e estimativa do gap óptico das amostras a) ZnO (-) e b) ZnO (120-2-Sim).



Fonte: O autor.

Tabela 9. Valores de gap óptico (E_{gap}).

Condições (T-P-H)	E_{gap} (eV)
(80-1-Não)	3,258±0,012
(120-1-Não)	3,258±0,012
(80-2-Não)	3,264±0,012
(120-2-Não)	3,276±0,012
(80-1-Sim)	3,262±0,012
(120-1-Sim)	3,256±0,012
(80-2-Sim)	3,259±0,012
(120-2-Sim)	3,286±0,012
(--120)	3,285±0,012
(--80)	3,267±0,012
(-)	3,246±0,012
Média	3,258

Fonte: O autor.

Verifica-se que todas as condições apresentaram *band gap* com valores na mesma faixa dos relatados pela literatura [73]. Ao analisar os resultados, o menor valor encontrado foi para a amostra sem nenhum tratamento, condição (-), de 3,246 eV e que os valores aumentam com o tratamento térmico, sendo o maior valor de 3,286 eV é para a condição (120-2-Sim), ou seja, a condição que utilizou maior temperatura, pressão e com tratamento posterior.

A tabela 10 apresenta uma análise de variância dos resultados obtidos com base nos valores de E_{gap} da tabela 9, utilizando o método de Tukey e 95% de confiança. Essa análise permite comparar e verificar se existe diferença significativa entre as médias ou não. Assim assumem-se duas hipóteses para teste, a primeira como sendo hipótese nula, nesse caso não exista diferença significativa entre as médias e podem ser consideradas iguais entre elas, apresentam os mesmos agrupamentos. E a segunda como hipótese alternativa, onde ocorre diferença de pelo menos uma média em relação às demais e neste caso apresenta apenas um agrupamento.

Tabela 10. Agrupando de informações usando o método de Tukey e 95% de confiança.

Condição	Média	Agrupamento	
(120-2-Sim)	3,286	A	
(--120)	3,285	A	
(120-2-Não)	3,2755	A	B
(--80)	3,267	A	B
(80-2-Não)	3,264	A	B
(80-1-Sim)	3,2615	A	B
(80-2-Sim)	3,259	A	B
(120-1-Não)	3,258	A	B
(80-1-Não)	3,258	A	B
(120-1-Sim)	3,256	A	B
(-)	3,246		B

Fonte: O autor.

A análise de variância revelou que três condições apresentaram diferença significativa em relação as médias, (120-2-Sim) e (--120) com os valores mais altos e (-) com o valor mais baixo. A energia do *band gap* é controlada pela ordem e desordem estrutural do material, assim a existência de defeitos no ZnO induz transições eletrônicas e ocasiona variação no *band gap*. É notável que os tratamentos utilizados causaram tais variações, visto que a amostra sem nenhum tratamento apresentou o valor mais baixo e as demais apresentam diferenças em relação a ela.

Liao et al [81] relataram que o *band gap* para ZnO diminuiu devido à tensão de tração, enquanto a tensão de compressão resulta em um aumento do *band gap*. Espera-se que uma rede comprimida forneça um amplo *band gap* devido ao aumento da repulsão entre as bandas de oxigênio 2p e zinco 4s. Entretanto, o *band gap* estimado é inferior ao valor encontrado como referência para ZnO (3,37 eV). Essa redução do *gap* pode ser devido à densidade de defeitos superficiais do ZnO.

5.2.3. Espectroscopia Raman

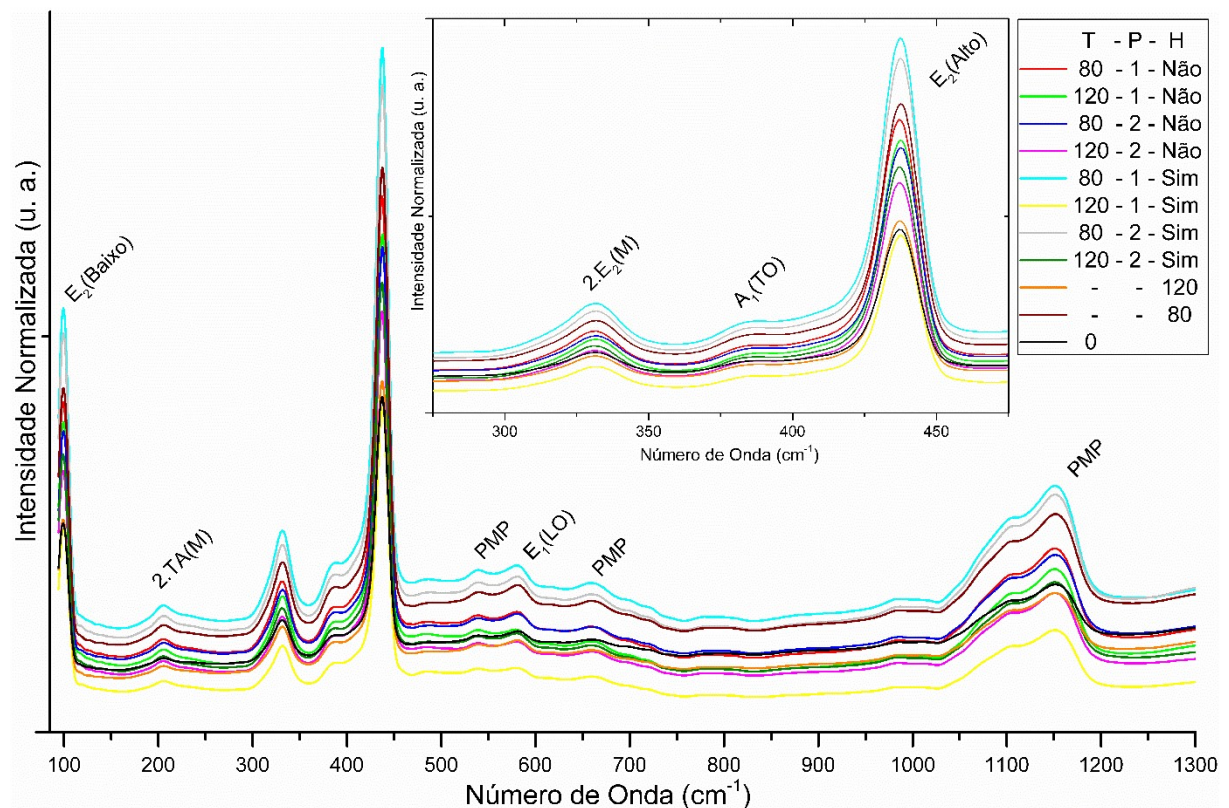
A estrutura de rede do tipo wurtzita, em materiais como o ZnO, implica em uma célula unitária com unidade básica composta por 4 átomos (2 unidades moleculares de Zn-O). Assim devido ao número $n = 4$ de átomos na célula unitária, o número de fônons é equivale a $3.n = 12$, com 3 modos acústicos (1xLA e 2xTA) e $3.n$

– 3 = 9 fônons ópticos (3xLO e 6xTO). No ponto Γ da zona de Brillouin, os fônons ópticos têm a representação irreduzível $\Gamma_{\text{opt}} = 1A_1 + 2B_1 + 1E_1 + 2E_2$ [82].

Os modos A_1 e E_1 são ativos tanto em espalhamento Raman quanto em Infravermelho e são polares, assim dividem-se em fônons transversal (TO) e longitudinal (LO) com diferentes frequências devido ao campo macroscópico associados com fônons LO. Os modos A_1 e E_1 possuem diferentes frequências devido a anisotropia causada pelas forças de interação atômica de curto alcance. Os dois modos E_2 , $E_2(\text{alto})$ associado ao deslocamento de oxigênio e $E_2(\text{baixo})$ associado à sub-rede de Zn, são não polares e ativos apenas para Raman. Os modos B_1 são inativos para ambos os espectros, por isso são chamados de modos silenciosos [83].

A dinâmica de rede de um cristal é refletida na sua relação de dispersão de fônons. A figura 23 ilustra o espectro Raman das nanopartículas de ZnO, sendo normalizado para o pico de maior intensidade. Para auxiliar a interpretação, nos dados da tabela 11, apresentam-se os modos de vibração Raman ativos, em notação irreduzível, e as respectivas frequências para a estrutura do tipo wurtzita das amostras em estudo e de valores encontrados na literatura [84, 85].

Figura 23. Espectro Raman das amostras de ZnO.



Fonte: O autor.

Tabela 11. Frequências Raman de modo fônon ativo para amostras de nanopartículas de ZnO comparadas com a literatura. (Valores em cm^{-1})

Amostras	E_2 (baixo)	2.TA(M)	2. E_2 (M)	A_1 (TO)	E_1 (TO)	E_2 (alto)	PMP	A_1 (LO)	E_1 (LO)	PMP	PMP
ZnO [82, 84,85]	101	208	332	380	409	437	541	574	587	665	1123
ZnO	98	205	331	385	-	437	538	-	582	660	1150

Fonte: O autor.

Através dos dados da tabela 11 e da figura 23, averigua-se que E_2 (baixo) e E_2 (alto) apresentam as maiores intensidades relativas, configurando os principais modos do ZnO. Esses modos estão relacionados à vibração de átomos de zinco e oxigênio, respectivamente. Em geral, a assinatura do ZnO em espectros Raman é o modo E_2 (alto) cuja frequência do fônon é 437 cm^{-1} e confirma que o material possui boa cristalinidade.

As variações de intensidade na frequência do modo E_2 (alto) pode ser atribuído ao estresse de tensão em nanopartículas de ZnO, que supostamente resultaram de mais defeitos, como a vacância de oxigênio. As vacâncias de oxigênio em ZnO podem atuar como potenciais poços para aprisionar elétrons, auxiliando na separação dos pares de elétrons e buracos.

Os picos em 205 cm^{-1} e 329 cm^{-1} são atribuídos ao espectro Raman de segunda ordem que surge do limite da zona de *Brillouin* (ponto M) dos fônons 2.TA(M) e 2. E_2 (M), respectivamente [5, 78, 86]. Os modos A_1 (LO) e E_1 (LO) frequentemente são associados à presença de defeitos intrínsecos. O pico a 582 cm^{-1} , geralmente atribuído ao modo E_1 (LO), é possivelmente causado por vacâncias de oxigênio, interstícios de zinco ou seus complexos [78]. Segundo Kaschner et al. e Bundesmann et al [84, 85] são encontrados possíveis modos de vibração devido a processos de multifônons, conhecidos por PMP, situados em 538 cm^{-1} , 660 cm^{-1} e 1150 cm^{-1} no presente trabalho.

Ao comparar as condições das amostras, percebe-se deslocamentos Raman e diferenças nas intensidades normalizadas. Segundo a literatura, diferentes posições de frequência e intensidades do modo E_2 (alto) (deslocamentos para cima ou para baixo) indicam mudanças na estrutura de bandas das nanopartículas de ZnO e fornecem informações sobre tensões no material. Aumento na intensidade do fônon E_2 ou aumento da frequência do modo E_2 (alto) indicam a presença de tensão

compressiva no cristal. Por outro lado, a diminuição na intensidade do fônon E_2 ou deslocamentos do modo $E_2(\text{alto})$ para valores inferiores de frequência estão associados à presença de tensões trativas [87, 88].

Para Sendi e Mahmud [87] a qualidade do cristal de ZnO é altamente dependente da temperatura do tratamento térmico e notaram que o aumento da temperatura acarreta uma melhoria na simetria. Esse aumento na cristalinidade dos materiais foi indicado pelo aumento na intensidade do modo $E_2(\text{alto})$ e pelos deslocamentos na posição do fônon E_2 .

Percebe-se pela tabela 11, ao comparar com valores da literatura, e pela figura 23, que as amostras tratadas termicamente em maiores temperaturas e/ou maiores pressões apresentaram deslocamento do fônon E_2 para menores números de onda (relacionado a tensões trativas) e/ou aumento na intensidade relativa de $E_2(\text{alto})$ (associado à tensão compressiva). Essas informações estão de acordo com as encontradas na literatura, ou seja, tensões residuais na estrutura wurtzita indicam uma melhoria na cristalinidade do material conforme são alteradas as condições do tratamento térmico (aumento de temperatura nas amostras utilizando 120°C e/ou aumento da pressão nas amostras utilizando 2 MPa) e favorecem maiores intensidades de fotoluminescência.

5.2.4. Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR)

Os espectros de FT-IR para as amostras de ZnO são mostrados na figura 24, todas as bandas foram normalizadas em relação à de maior intensidade.

relacionada com a quantidade de grupos –OH, pois estes podem fornecer um elétron para os buracos fotoogerados e transferir para radicais OH reativos.

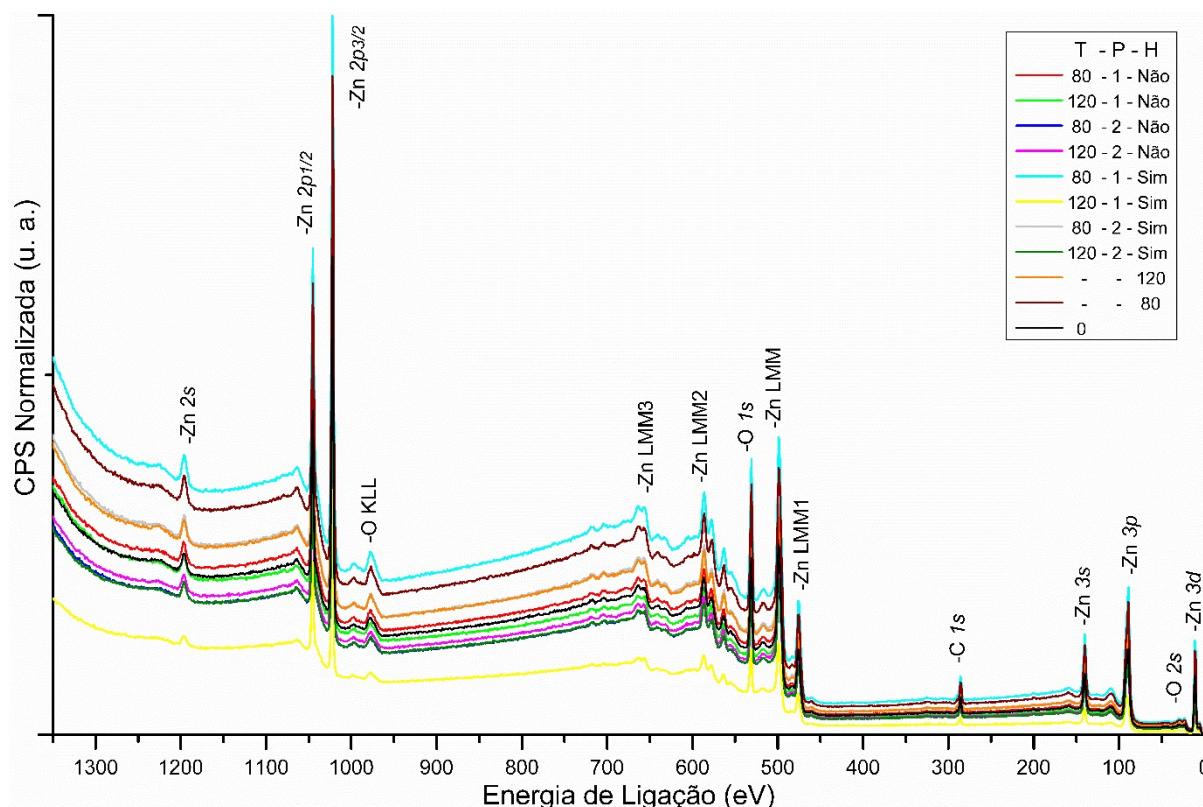
O estiramento assimétrico do CO₂ (vas CO₂) na banda de 2350 cm⁻¹ é característica de moléculas encontradas na atmosfera do ambiente. A banda característica do modo de estiramento do Zn-O está situada entre 427 cm⁻¹. Os valores encontrados para a estrutura das amostras de ZnO através das bandas de absorção estão em acordo com os dados apresentados no refinamento Rietveld. Não há presença de impurezas e nenhuma alteração significativa é observada nas ligações após os tratamentos aplicados.

5.2.5. Espectroscopia de Fotoelétrons Excitados por Raios X (XPS)

Para análise da composição e estado eletrônico das espécies químicas presentes na superfície das nanopartículas de ZnO, realizou-se a técnica de espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X. Através da figura 25 é apresentado o espectro de XPS de ampla varredura em baixa resolução para todas as condições analisadas, considerando a contagem de fótons por segundo (CPS), normalizada em relação à de maior intensidade, em função da energia de ligação (eV).

De acordo com os espectros, a energia de ligação dos principais constituintes da rede cristalina de ZnO: Zn 2p, O 1s e C 1s foram detectados. Adicionalmente, os picos de transição Auger são também identificados na figura 25 [80]. O carbono detectado está relacionado ao carbono adsorvido na superfície durante a exposição da amostra à atmosfera ambiente [89]. Todas as energias de ligação foram corrigidas para o deslocamento de carga usando o pico C 1s do carbono grafítico (BE 284.6 eV) como referência. Na tabela 13 estão apresentadas as porcentagens atômicas para cada elemento analisado extraído do espectro de XPS de ampla varredura em baixa resolução.

Figura 25. Espectro Survey de XPS das amostras de ZnO.



Fonte: O autor.

Tabela 13. Porcentagem atômica da análise XPS dos elementos presentes nas amostras de ZnO.

Condições (T-P-H)	Porcentagem atômica (%)		
	Zn 2p	O 1s	C 1s
(80-1-Não)	38,55	43,55	17,90
(120-1-Não)	38,63	43,61	17,76
(80-2-Não)	38,26	43,85	17,89
(120-2-Não)	38,96	44,31	16,73
(80-1-Sim)	36,89	43,54	19,57
(120-1-Sim)	38,60	43,05	18,35
(80-2-Sim)	37,71	43,56	18,73
(120-2-Sim)	37,64	43,04	19,31
(120--)	35,76	43,30	20,95
(80--)	37,45	43,36	19,19
(-)	36,50	42,94	20,56

Fonte: O autor.

Através dos dados da tabela 13 nota-se que existe uma leve variação nas porcentagens atômicas dos elementos presentes. A amostra como sintetizada sem nenhum tratamento adicional apresentou menores porcentagens de zinco e oxigênio,

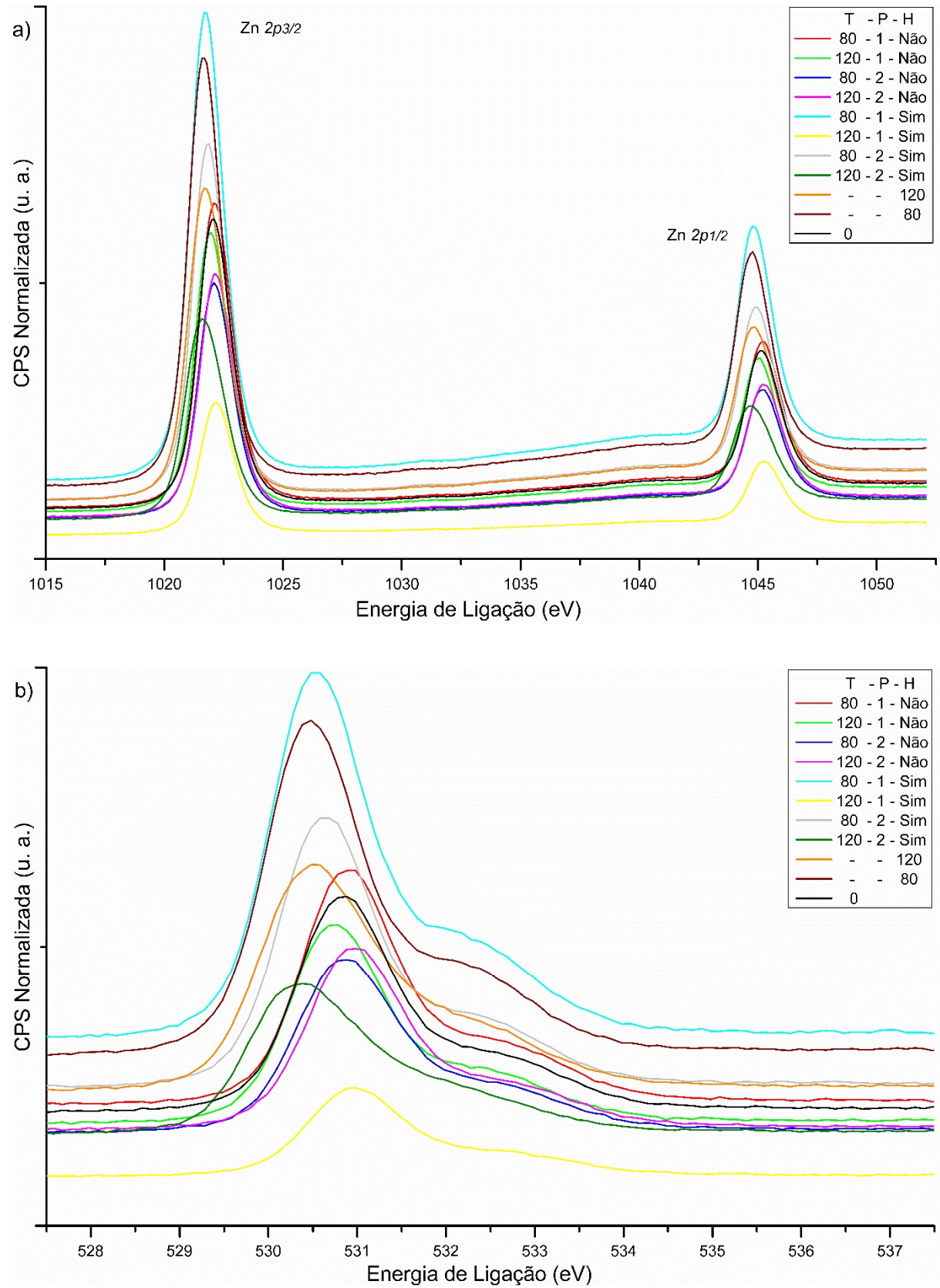
que indica que tanto a pressão quanto a temperatura causam mudanças na superfície do material.

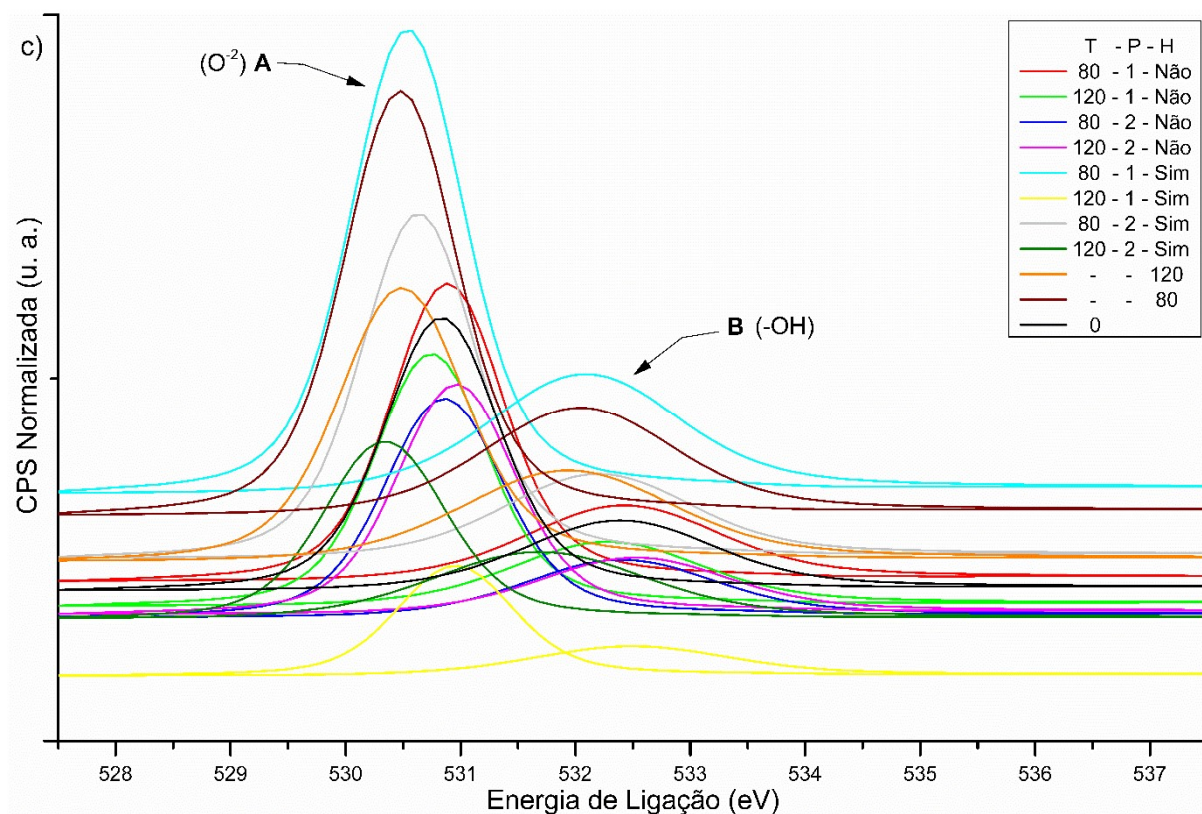
Contudo, para melhor estudo das interações existentes entre os átomos, é necessário avaliar os espectros XPS de alta resolução em cada uma das regiões dos elementos encontrados. Assim, as figuras 26 a), b), e c) ilustram os espectros XPS de alta resolução das regiões Zn 2p, O 1s e O 1s ajustado, respectivamente. Complementando as informações, a tabela 14 apresenta os valores de energia de ligação referente aos picos encontrados para as diferentes condições analisadas. Cada energia de ligação está associada a um tipo de ligação, logo, comparando a tabela 14 com dados na literatura [74, 80, 83, 89, 90], é possível determinar as principais ligações existentes nas regiões encontradas.

Na figura 26 a) e na tabela 14, os dois tipos de zinco encontrados na região Zn 2p são advindos do desdobramento do orbital p do Zn. O elemento Zn 2p_{3/2} é o mais representativo dos íons Zn⁺² na matriz cristalina do ZnO. Para todas as condições a diferença da energia de ligação entre Zn 2p_{3/2} e Zn 2p_{1/2} foi entre 23 a 23,1 eV. Estes valores estão em bom acordo com valores encontrados na literatura para o ZnO [74]. Porém, entre as condições as energias estão deslocadas e com diferentes intensidades.

A figura 26 b) revela o XPS da região O 1s das nanopartículas de ZnO. Esta região apresenta duas formas diferentes de oxigênio e por isso dois picos Gaussianos de ajuste (A e B) foram usados para ajustar os dados experimentais na figura 26 c). O pico de menor energia de ligação O 1sA (~530,7 eV) corresponde aos íons de oxigênio O⁻² encontrados na estrutura de rede do ZnO (O_{Zn}) e é consistente com a literatura [91]. Por outro lado, o pico de maior energia de ligação O 1sB (~532,2 eV) pode ser atribuído aos grupos de oxigênios quimissorvidos (O_{qs}) na superfície, oxigênios fracamente ligados e defeitos. Entre esses grupos estão incluídos grupos hidroxila (-OH) na superfície, regiões deficientes em oxigênio na matriz de ZnO, que geram vacâncias de oxigênio e impurezas [74]. A intensidade do pico de O 1sB é uma indicação da quantidade de defeitos de oxigênio nas amostras sob investigação [89, 91].

Figura 26. Espectro XPS de alta resolução dos elementos. a) Região Zn 2p; b) Região O 1s e c) Região O 1s ajustada.





Fonte: O autor.

Tabela 14. Energias de ligação dos principais elementos do espectro XPS de alta resolução.

Condições (T-P-H)	Energia de ligação (eV)					
	Zn 2p _{3/2}	Zn 2p _{1/2}	Δ Zn 2p	O 1sA	O 1sB	Δ O 1s
(80-1-Não)	1022,1	1045,2	23,1	530,9	532,4	1,5
(120-1-Não)	1022,0	1045,1	23,1	530,8	532,3	1,5
(80-2-Não)	1022,1	1045,2	23,1	530,9	532,4	1,5
(120-2-Não)	1022,2	1045,2	23,0	531,0	532,5	1,5
(80-1-Sim)	1021,8	1044,8	23,0	530,6	532,1	1,5
(120-1-Sim)	1022,2	1045,3	23,1	531,0	532,5	1,5
(80-2-Sim)	1021,9	1044,9	23,0	530,6	532,2	1,6
(120-2-Sim)	1021,7	1044,7	23,0	530,3	531,7	1,4
(120--)	1021,8	1044,8	23,0	530,5	531,9	1,4
(80--)	1021,7	1044,7	23,0	530,5	532,0	1,5
(-)	1022,1	1045,1	23,0	530,8	532,4	1,6

Fonte: O autor.

Quanto menor for a energia para formação de defeitos, maior será a concentração de defeitos incorporados por unidade de volume. A superfície de nanopartículas é altamente atrativa devido à alta quantidade de defeitos pontuais e

estados de superfície (ligações pendentes) que contribuem para que ocorra uma região de campo elétrico favorável nas bordas de um semiconductor. De acordo com Van de Walle et. al. [92] a região de campo elétrico favorável nas bordas influencia no nível de Fermi e por consequência, a concentração de portadores de carga diminui juntamente com a energia de formação de defeitos próximos a superfície da nanoestrutura. Assim, a concentração de defeitos aumenta. Dessa forma, nanopartículas de ZnO com grande área superficial apresentam altas concentrações de defeitos que influenciam nas propriedades ópticas.

O estado de imperfeição da superfície pode atuar como centro de aprisionamento de elétrons e buracos fotogerados. Além disso, os átomos da superfície têm uma quantidade reduzida de ligações em comparação com os átomos no volume devido à perda dos vizinhos mais próximos. A este respeito, eles tendem a encontrar novas posições de equilíbrio para equilibrar as forças, resultando em reconstrução e defeitos de superfície.

Ambos os picos relacionados ao oxigênio apresentam deslocamentos em relação à energia de ligação, mas principalmente variação nas intensidades e largura dos picos. Os resultados obtidos pelo método de Rietveld demonstraram que os parâmetros de tratamentos utilizados neste trabalho, não causaram mudanças significativas na estrutura do ZnO, apresentando forte estabilidade química e física. Porém o XPS revelou que deficiências de oxigênio (V_O) na estrutura cristalina e os grupos ($-OH$) na superfície são elementos cruciais nas alterações causadas sobre a fotoluminescência [93].

Pesquisas atribuíram emissões fotoluminescentes na região verde e amarelo do espectro do ZnO à presença de grupos hidroxila na superfície e aumentos na emissão UV devido à dessorção de água [94, 95]. No estudo realizado por Kurudirek et al. [94], após o uso de PH elevado na solução de crescimento das amostras, a emissão na região de comprimento de onda centrado em 625 nm foi associada aos grupos hidroxila adsorvidos na superfície, enquanto a emissão na região de comprimento de onda centrado em 650 nm para a concentração de oxigênio intersticial (O_i). Wang et al. [95] ao utilizar monoetanolamina como surfactante obteve aumento da emissão na região do visível, que se deve a um grande número de defeitos com baixo nível de energia de formação e a grupos hidroxila na superfície do ZnO.

6. CONCLUSÃO

Neste trabalho foram apresentados os resultados referentes as influências da pressão e da temperatura no tratamento térmico assistido por pressão sobre as propriedades de fotoluminescência. O TTAP comprovou ser um tratamento inovador, utilizando temperaturas abaixo das utilizadas em tratamentos convencionais, que possibilita obter dispositivos com custos reduzidos.

O método Pechini se mostrou eficiente na síntese de ZnO, estabelecendo a temperatura ideal de calcinação em 625 °C através de análise térmica simultânea TG/DTA e verificando a formação da fase cristalina wurtzita (PDF 36-1451) sem a presença de nenhuma fase secundária. As imagens de MEV-FEG revelaram que o pó de ZnO apresentou tamanho nanométrico, com morfologia esférica e homogênea.

O tratamento térmico assistido por pressão e o tratamento térmico posterior empregados nas nanopartículas de ZnO causaram aumento na intensidade da emissão fotoluminescente. Ao investigar a influência dos parâmetros e suas interações sobre os resultados, foi observado que em relação as emissões na região do UV os parâmetros significativos foram a pressão e as interações entre pressão e temperatura e entre pressão e tratamento térmico posterior. Com relação a emissão no visível, associada a defeitos intrínsecos do material, o parâmetro de maior influência foi a pressão.

Através de análises de estrutura e de superfície, foi constatado que o ZnO apresenta alta estabilidade estrutural. Espectros Raman revelaram que tensões residuais (tração e compressão) geradas pelo aumento de pressão e temperatura geram melhoria na cristalinidade e favorecem maiores intensidades fotoluminescentes. As medidas de FT-IR e XPS em relação aos elementos e ligações superficiais, atribuíram os resultados do aumento da fotoluminescência à deficiência de oxigênio (V_O) na estrutura e aos grupos hidroxila ($-OH$) presentes na superfície.

A amostra 16 (120-2-Sim), ou seja, maior temperatura, maior pressão e com tratamento térmico posterior, sugere ser o ponto ótimo no trabalho realizado. Esta amostra apresenta todas as interações que causaram aumento nas intensidades fotoluminescentes, confirmada pelas demais caracterizações.

7. SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos nesse trabalho em conjunto com os conhecimentos adquiridos durante todas as etapas, permitem a sugestão de alguns trabalhos que poderão ser desenvolvidos na continuidade.

- Realizar o TTAP com maiores pressões e/ou temperaturas, gerando alterações na estrutura do ZnO e avaliar os efeitos causados sobre as propriedades óticas.
- Avaliar o TTAP, verificando os efeitos da variável tempo.
- Testar outros óxidos a respeito dos efeitos dos parâmetros de tratamento, principalmente a pressão. Para obter conhecimento do comportamento de óxidos com diferentes estruturas cristalinas.
- Utilizar modelos estatísticos nos estudos, que permitem elevar o nível de confiança e reprodutibilidade nos resultados obtidos.

8. REFERÊNCIAS

- [1] **Analyze search results.** Disponível em: <https://www.scopus.com/term/analyzer.uri?sid=3f5592ba600c6fe39b4674c89e4d7798&origin=resultslist&src=s&s=TITLE-ABS-KEY%28photoluminescen*+%22ZnO%22%29&sort=plf-f&sdt=b&sot=b&sl=37&count=13260&analyzeResults=Analyze+results&txGid=a8c8be5995ebfcd043ac60bd1daf7998#zip>. Acesso em: 23/08/2017.
- [2] SEQUINEL, T.; GARCIA, I. G.; TEBCHERANI, S. M.; KUBASKI, E. T.; OLIVEIRA, L. H.; SIU LI, M.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Red shift and higher photoluminescence emission of CCTO thin films undergoing pressure treatment. **Journal of Alloys and Compounds**, v.583, p.488-491, 2014.
- [3] BERGER, D.; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; DA SILVA, R. M.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of pressure-assisted thermal annealing on the optical properties of ZnO thin films. **Luminescence**, v.28, n.6, p.942-947, 2013.
- [4] SCHMIDT, S.; KUBASKI, E. T.; VOLANTI, D. P.; SEQUINEL, T.; BEZZON, V. D. N.; BELTRÁN, A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. Effect of Pressure-Assisted Heat Treatment on Photoluminescence Emission of α -Bi₂O₃ Needles. **Inorganic Chemistry**, v.54, n.21, p.10184-10191, 2015.
- [5] ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOĞAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v.98, n.4, p.041301, 2005.
- [6] WANG, Z. L. Nanostructures of zinc oxide. **Materials Today**, v.7, n.6, p.26-33, 2004.
- [7] MOEZZI, A.; MCDONAGH, A. M.; CORTIE, M. B. Zinc oxide particles: Synthesis, properties and applications. **Chemical Engineering Journal**, v.185–186, p.1-22, 2012.
- [8] DESGRENIERS, S. High-density phases of ZnO: Structural and compressive parameters. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v.58, n.21, p.14102-14105, 1998.
- [9] SCHMIDT-MENDE, L.; MACMANUS-DRISCOLL, J. L. ZnO - nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, v.10, n.5, p.40-48, 2007.
- [10] FÉLIX-QUINTERO, H.; ANGULO-ROCHA, J.; MURRIETA, S. H.; HERNÁNDEZ, A. J.; CAMARILLO, G. E.; FLORES, J. M. C.; ALEJO-ARMENTA, C.; GARCÍA-HIPOLITO, M.; RAMOS-BRITO, F. Study on grow process and optical properties of ZnO microrods synthesized by hydrothermal method. **Journal of Luminescence**, v.182, p.107-113, 2017.

- [11] TUAYJAROEN, R.; JUTAROSAGA, T. The influence of oxygen partial pressure on the shape transition of ZnO microstructure by thermal evaporation. **Thin Solid Films**, v.631, p.213-218, 2017.
- [12] XIAN, F.; ZHENG, G.; XU, L.; KUANG, W.; PEI, S.; CAO, Z.; LI, J.; LAI, M. Temperature and excitation power dependence of photoluminescence of ZnO nanorods synthesized by pattern assisted hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v.710, p.695-701, 2017.
- [13] ZEHANI, E.; HASSANI, S.; LUSSON, A.; VIGNERON, J.; ETCHEBERRY, A.; GALTIER, P.; SALLET, V. Reconstruction of perfect ZnO nanowires facets with high optical quality. **Applied Surface Science**, v.411, p.374-378, 2017.
- [14] WITKOWSKI, B. S.; IVANOV, V. Y.; WACHNICKI, Ł.; GIERAŁTOWSKA, S.; GODLEWSKI, M. Optical characterization of ZnO nanorods grown by the ultra-fast and low temperature hydrothermal process. **Acta Physica Polonica A**, v.130, n.5, p.1199-1201, 2016.
- [15] DHANALAKSHMI, A.; THANIKAIKARASAN, S.; NATARAJAN, B. Influence of Mn dopant concentration on film thickness, structural, morphological, compositional and optical properties of zinc oxide thin films. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.28, n.16, p.11576-11583, 2017.
- [16] FARHADI-KHOUSANI, M.; FERESHTEH, Z.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; RAZAVI, R. S. Different morphologies of ZnO nanostructures via polymeric complex sol-gel method: Synthesis and characterization. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v.64, n.1, p.193-199, 2012.
- [17] MUNIRAH; KHAN, Z. R.; AZIZ, A.; KHAN, M. S.; KHANDAKER, M. U. Influence of zinc concentration on band gap and sub-band gap absorption on ZnO nanocrystalline thin films sol-gel grown. **Materials Science- Poland**, v.35, n.1, p.246-253, 2017.
- [18] PUSHPA, N.; KOKILA, M. K. Effect of cobalt doping on structural, thermo and photoluminescent properties of ZnO nanopowders. **Journal of Luminescence**, v.190, p.100-107, 2017.
- [19] ROSOWSKA, J.; KASZEWSKI, J.; WITKOWSKI, B.; WACHNICKI, Ł.; GODLEWSKI, M. The effect of synthesis pressure on properties of Eu-Doped ZnO nanopowders prepared by microwave hydrothermal method. **Acta Physica Polonica A**, v.130, n.5, p.1205-1208, 2016.
- [20] WANG, X. H.; HUANG, L. Q.; NIU, L. J.; LI, R. B.; FAN, D. H.; ZHANG, F. B.; CHEN, Z. W.; WANG, X.; GUO, Q. X. The impacts of growth temperature on morphologies, compositions and optical properties of Mg-doped ZnO nanomaterials by chemical vapor deposition. **Journal of Alloys and Compounds**, v.622, p.440-445, 2015.
- [21] TAN, S. T.; CHEN, B. J.; SUN, X. W.; FAN, W. J.; KWOK, H. S.; ZHANG, X. H.; CHUA, S. J. Blueshift of optical band gap in ZnO thin films grown by metal-organic chemical-vapor deposition. **Journal of Applied Physics**, v.98, n.1, p.013505(1-5), 2005.

- [22] KNUPFER, M. Exciton binding energies in organic semiconductors. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v.77, n.5, p.623-626, 2003.
- [23] MORKOÇ, H.; ÖZGÜR, Ü. **Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology**. WILEY-VCH Verlag, 2009, 488 p.
- [24] WANG, Y.; YANG, Y.; XI, L.; ZHANG, X.; JIA, M.; XU, H.; WU, H. A simple hydrothermal synthesis of flower-like ZnO microspheres and their improved photocatalytic activity. **Materials Letters**, v.180, p.55-58, 2016.
- [25] SAN, X.; WANG, G.; LIANG, B.; SONG, Y.; GAO, S.; ZHANG, J.; MENG, F. Catalyst-free growth of one-dimensional ZnO nanostructures on SiO₂ substrate and in situ investigation of their H₂ sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v.622, p.73-78, 2015.
- [26] BIASOTTO, G.; RANIERI, M. G. A.; FOSCHINI, C. R.; SIMÕES, A. Z.; LONGO, E.; ZAGHETE, M. A. Gas sensor applications of zinc oxide thin film grown by the polymeric precursor method. **Ceramics International**, v.40, n.9, p.14991-14996, 2014.
- [27] ZHANG, M. L.; JIN, F.; ZHENG, M. L.; LIU, J.; ZHAO, Z. S.; DUAN, X. M. High efficiency solar cell based on ZnO nanowire array prepared by different growth methods. **RSC Advances**, v.4, n.21, p.10462-10466, 2014.
- [28] SRIVASTAVA, V.; GUSAIN, D.; SHARMA, Y. C. Synthesis, characterization and application of zinc oxide nanoparticles (n-ZnO). **Ceramics International**, v.39, n.8, p.9803-9808, 2013.
- [29] HAHN, Y. B. Zinc oxide nanostructures and their applications. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v.28, n.9, p.1797-1813, 2011.
- [30] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 1^a ed., Rio de Janeiro, LTC, 2002.
- [31] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. New insights into the role of native point defects in ZnO. **Journal of Crystal Growth**, v.287, n.1, p.58-65, 2006.
- [32] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Native point defects in ZnO. **Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics**, v.76, n.16, 2007.
- [33] JANOTTI, A.; VAN DE WALLE, C. G. Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. **Reports on Progress in Physics**, v.72, n.12, 2009.
- [34] DJURIIĆ, A. B.; NG, A. M. C.; CHEN, X. Y. ZnO nanostructures for optoelectronics: Material properties and device applications. **Progress in Quantum Electronics**, v.34, n.4, p.191-259, 2010.
- [35] ALENEZI, M. R.; HENLEY, S. J.; EMERSON, N. G.; SILVA, S. R. P. From 1D and 2D ZnO nanostructures to 3D hierarchical structures with enhanced gas sensing properties. **Nanoscale**, v.6, n.1, p.235-247, 2014.

- [36] MA, D.; SHI, G.; WANG, H.; ZHANG, Q.; LI, Y. Morphology-tailored synthesis of vertically aligned 1D WO₃ nano-structure films for highly enhanced electrochromic performance. **Journal of Materials Chemistry A**, v.1, n.3, p.684-691, 2013.
- [37] DOGAR, S.; KIM, S. D. Effects of high-temperature rapid thermal annealing for seed layers on the crystallographic evolution in hydrothermal ZnO nanostructures. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.56, p.127-136, 2016.
- [38] RAGHAVENDRA, P. V.; BHAT, J. S.; DESHPANDE, N. G. Enhancement of photoluminescence in Sr doped ZnO thin films prepared by spray pyrolysis. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.68, p.262-269, 2017.
- [39] PARRA, M. R.; HAQUE, F. Z. Aqueous chemical route synthesis and the effect of calcination temperature on the structural and optical properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Research and Technology**, v.3, n.4, p.363-369, 2014.
- [40] ISMAIL, A.; ABDULLAH, M. J. The structural and optical properties of ZnO thin films prepared at different RF sputtering power. **Journal of King Saud University - Science**, v.25, n.3, p.209-215, 2013.
- [41] HU, P.; HAN, N.; ZHANG, D.; HO, J. C.; CHEN, Y. Highly formaldehyde-sensitive, transition-metal doped ZnO nanorods prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition. **Sensors and Actuators, B: Chemical**, v.169, p.74-80, 2012.
- [42] AHN, C. H.; KIM, Y. Y.; KIM, D. C.; MOHANTA, S. K.; CHO, H. K. A comparative analysis of deep level emission in ZnO layers deposited by various methods. **Journal of Applied Physics**, v.105, n.1, p.013502 (1-5), 2009.
- [43] PECHINI, M. P. **Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor**. U.S. Patent n° 3330697, 1967.
- [44] SÁNCHEZ, C.; DORIA, J.; PAUCAR, C.; HERNANDEZ, M.; MÓSQUERA, A.; RODRÍGUEZ, J. E.; GÓMEZ, A.; BACA, E.; MORÁN, O. Nanocrystalline ZnO films prepared via polymeric precursor method (Pechini). **Physica B: Condensed Matter**, v.405, n.17, p.3679-3684, 2010.
- [45] VARGAS, M.; FRANCO, Y.; OCHOA, Y.; ORTEGÓN, Y.; PAEZ, J. R. TiO₂ sintetizado por el método de precursor polimerico (Pechini): estructura de la resina intermedia. **Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio**, v.50, n.5, p.267-272, 2011.
- [46] COSTA, A. R., M.; NEIVA, L.; ALVES JÚNIOR, S.; KIMINAMI, R.; GAMA, L. Avaliação do tamanho da partícula do ZnO obtido pelo método Pechini. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v.2.3, p.14-19, 2007.
- [47] LONGO, E.; LA PORTA, F. A. **Recent Advances in Complex Functional Materials: From Design to Application**. Springer International Publishing, 2017. 454 p.

- [48] ITAJARA MINÉRIOS LTDA (Brasil). S. M. Tebcherani; S. D. S. Cava; S. R. Lazaro; A. S. A. Chinelato; A. L. Chinelatto; R. C. Oliveira. **Equipamento para manufatura de filmes finos ou ultra-finos e nanocompósitos de óxidos metálicos e/ou metais impregnados e/ou depositados em substratos vítreos, poliméricos, madeiras, metais e outros**. PI0806010-0, 29 dez. 2008, 14 set. 2010.
- [49] ITAJARA MINÉRIOS LTDA (Brasil). D. Berger; S. D. S. Cava; J. R. Garcia; S. S. N. Mandalozzo; S. M. Tebcherani; K. Wohnrath. **Processo de preparação de filmes finos ou ultra-finos e nanocompósitos de nanopartículas de óxidos metálicos e/ou metais impregnados e/ou depositados em substratos vítreos, poliméricos, madeiras, metais e outros**. PI0806015-0, 29 dez. 2008, 14 set. 2010.
- [50] CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; MICHEL, M. D.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A. Microstructure of ceramic particles infiltrated into float glass surfaces by high gas pressure impregnation. **Journal of Alloys and Compounds**, v.484, n.1-2, p.877-881, 2009.
- [51] SEQUINEL, T.; CAVA, S.; PIMENTA, J. O.; PIANARO, S. A.; TEBCHERANI, S. M.; VARELA, J. A. IR reflectance characterization of glass-ceramic films obtained by high pressure impregnation of SnO₂ nanopowders on float glass. **Ceramics International**, v.37, n.5, p.1533-1536, 2011.
- [52] CAVA, S.; SEQUINEL, T.; TEBCHERANI, S. M.; LAZARO, S. R.; PIANARO, S. A.; VARELA, J. A. Effect of temperature on glass-ceramic films prepared by impregnation of commercial float glass surfaces with oxide powders under pressure. **Thin Solid Films**, v.518, n.21, p.5889-5891, 2010.
- [53] FURETTA, C.; KITIS, G. Models in thermoluminescence. **Journal of Materials Science**, v.39, n.7, p.2277-2294, 2004.
- [54] RONDA, C. R. **Luminescence: From theory to applications**. 1ª ed., Wiley-VCH, 2008, p. 260.
- [55] VALEUR, B.; BERBERAN-SANTOS, M. N. A brief history of fluorescence and phosphorescence before the emergence of quantum theory. **Journal of Chemical Education**, v.88, n.6, p.731-738, 2011.
- [56] LAKOWICZ, J. R. **Principles of fluorescence spectroscopy**. 3ª ed. Springer, 2006, p. 954.
- [57] JABLONSKI, A. Über den Mechanismus der Photolumineszenz von Farbstoffphosphoren. **Zeitschrift für Physik**, v.94, n.1-2, p.38-46, 1935.
- [58] AYTA, W. E. F. **Modelo de armadilhas e centros de recombinação interativos de termoluminescência face a condições teóricas e dados experimentais**. 2000, 145 f. Tese (Doutorado em Ciências), Instituto de Física. Universidade de São Paulo, São Paulo, 2000.
- [59] GUSTAFSSON, A.; PISTOL, M. E.; MONTELIUS, L.; SAMUELSON, L. Local probe techniques for luminescence studies of low-dimensional semiconductor structures. **Journal of Applied Physics**, v.84, n.4, p.1715-1775, 1998.

- [60] CUNDALL, R. B.; PALMER, T. F. Chapter 3. Luminescence spectroscopy. **Annual Reports on the Progress of Chemistry, Section A: Physical and Inorganic Chemistry**, v.70, n.0, p.31-68, 1973.
- [61] RODRIGUES, J.; PERES, M.; SOARES, M. R. N.; FERNANDES, A. J. S.; FERREIRA, N.; FERRO, M.; NEVES, A. J.; MONTEIRO, T.; COSTA, F. M. ZnO nano/microstructures grown by laser assisted flow deposition. **Journal of Nano Research**, v.18-19, p.129-137, 2012.
- [62] BEKKARI, R.; LAÂNAB, L.; BOYER, D.; MAHIOU, R.; JABER, B. Influence of the sol gel synthesis parameters on the photoluminescence properties of ZnO nanoparticles. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v.71, p.181-187, 2017.
- [63] HOU, D.; VOSS, T.; RONNING, C.; MENZEL, A.; ZACHARIAS, M. Deep-level emission in ZnO nanowires and bulk crystals: Excitation-intensity dependence versus crystalline quality. **Journal of Applied Physics**, v.115, n.23, p.233516 (1-7), 2014.
- [64] BOX, G. E. P.; HUNTER, W. G.; HUNTER, J. S. **Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building**. Wiley, 1978. p. 653.
- [65] CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v.109, n.1, p.1-25, 2004.
- [66] **COELHO, A.** TOPAS Academic V5. Coelho Software, Brisbane, Australia, 2012.
- [67] ALBERTSSON, J.; ABRAHAMSSON, S. C.; KVICK, A. Atomic displacement, anharmonic thermal vibration, expansivity and pyroelectric coefficient thermal dependences in ZnO. **Acta Crystallographica Section B**, v.45, n.1, p.34-40, 1989.
- [68] KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein beitrag zur optik der farbanstriche. **Zeitschreift fur Technische Physic**, v.12, p.593-601, 1931.
- [69] RAZAVI, R. S.; LOGHMAN-ESTARKI, M. R.; FARHADI-KHOUSANI, M.; BAREKAT, M.; JAMALI, H. Large scale synthesis of zinc oxide nano-and submicro-structures by pechini's method: Effect of ethylene glycol/citric acid mole ratio on structural and optical properties. **Current Nanoscience**, v.7, n.5, p.807-812, 2011.
- [70] REZAPOUR, M.; TALEBIAN, N. Comparison of structural, optical properties and photocatalytic activity of ZnO with different morphologies: Effect of synthesis methods and reaction media. **Materials Chemistry and Physics**, v.129, n.1, p.249-255, 2011.
- [71] RAOUFI, D. Synthesis and photoluminescence characterization of ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v.134, p.213-219, 2013.
- [72] SANTOS, G. V. D. F. **Estudo da síntese de partículas de ZnO: uma contribuição para o entendimento de processos fotocatalíticos**. 2010, 125 f, Tese (Doutorado em Ciência de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2010.

- [73] RYU, J.-H.; KONGSY, P.; LIM, D.-Y.; CHO, S.-B.; SONG, J.-H. Facile glycothermal synthesis of ZnO nanopowder at low temperature. **Ceramics International**, v.42, n.15, p.17565-17570, 2016.
- [74] YUAN, Z.; YIN, L.; DING, H.; HUANG, W.; SHUAI, C.; DENG, J. One-step synthesis of single-crystalline ZnO nanowires for the application of gas sensor. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v.29, n.13, p.11559-11565, 2018.
- [75] KABIR, A.; BOUANANE, I.; BOULAININE, D.; ZERKOUT, S.; SCHMERBER, G.; BOUDJEMA, B. Photoluminescence Study of Deep Level Defects in ZnO Thin Films. **Silicon**, v.10, n.3, p.1-6, 2018.
- [76] BHARATI, P.; MOHAMMED, A.; SHANKER, M. D.; MANORANJAN, G.; DHIRENDRA, B. Defect-Related Emissions and Magnetization Properties of ZnO Nanorods. **Advanced Functional Materials**, v.20, n.7, p.1161-1165, 2010.
- [77] IEVTUSHENKO, A.; TKACH, V.; STRELCHUK, V.; PETROSIAN, L.; KOLOMYS, O.; KUTSAY, O.; GARASHCHENKO, V.; OLIFAN, O.; KORICHEV, S.; LASHKAREV, G.; KHRANOVSKYY, V. Solar explosive evaporation growth of ZnO nanostructures. **Applied Sciences**, v.7, n.4, p.383-392, 2017.
- [78] LV, Y.; YU, L.; LI, C.; YANG, L. ZnO nanopowders and their excellent solar light/UV photocatalytic activity on degradation of dye in wastewater. **Science China Chemistry**, v.59, n.1, p.142-149, 2016.
- [79] KUBASKI, E. T.; CINTHO, O. M.; CAPOCCHI, J. D. T. Effect of milling variables on the synthesis of NiAl intermetallic compound by mechanical alloying. **Powder Technology**, v.214, n.1, p.77-82, 2011.
- [80] KABONGO, G. L.; MHLONGO, G. H.; MOTHUDI, B. M.; HILLIE, K. T.; MBULE, P. S.; DHLAMINI, M. S. Structural, photoluminescence and XPS properties of Tm³⁺ ions in ZnO nanostructures. **Journal of Luminescence**, v.187, p.141-153, 2017.
- [81] LIAO, Z.-M.; WU, H.-C.; FU, Q.; FU, X.; ZHU, X.; XU, J.; SHVETS, I. V.; ZHANG, Z.; GUO, W.; LEPRINCE-WANG, Y.; ZHAO, Q.; WU, X.; YU, D.-P. Strain induced exciton fine-structure splitting and shift in bent ZnO microwires. **Scientific reports**, v.2, p.452-452, 2012.
- [82] DAMEN, T. C.; PORTO, S. P. S.; TELL, B. Raman Effect in Zinc Oxide. **Physical Review**, v.142, n.2, p.570-574, 1966.
- [83] MOROZOV, I. G.; BELOUSOVA, O. V.; ORTEGA, D.; MAFINA, M. K.; KUZNETCOV, M. V. Structural, optical, XPS and magnetic properties of Zn particles capped by ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v.633, p.237-245, 2015.

- [84] KASCHNER, A.; HABOECK, U.; STRASSBURG, M.; STRASSBURG, M.; KACZMARCZYK, G.; HOFFMANN, A.; THOMSEN, C.; ZEUNER, A.; ALVES, H. R.; HOFMANN, D. M.; MEYER, B. K. Nitrogen-related local vibrational modes in ZnO:N. **Applied Physics Letters**, v.80, n.11, p.1909-1911, 2002.
- [85] BUNDESMANN, C.; ASHKENOV, N.; SCHUBERT, M.; SPEMANN, D.; BUTZ, T.; KAIDASHEV, E. M.; LORENZ, M.; GRUNDMANN, M. Raman scattering in ZnO thin films doped with Fe, Sb, Al, Ga, and Li. **Applied Physics Letters**, v.83, n.10, p.1974-1976, 2003.
- [86] CALLEJA, J. M.; CARDONA, M. Resonant Raman scattering in ZnO. **Physical Review B**, v.16, n.8, p.3753-3761, 1977.
- [87] SENDI, R. K.; MAHMUD, S. Stress control in ZnO nanoparticle-based discs via high-oxygen thermal annealing at various temperatures. **Journal of Physical Science**, v.24, n.1, p.1-15, 2013.
- [88] ETCHEVERRY, L. P.; FLORES, W. H.; SILVA, D. L. D.; MOREIRA, E. C. Annealing effects on the structural and optical properties of ZnO nanostructures. **Materials Research**, v.21, n.2, p.1-7, 2018.
- [89] AL-GAASHANI, R.; RADIMAN, S.; DAUD, A. R.; TABET, N.; AL-DOURI, Y. XPS and optical studies of different morphologies of ZnO nanostructures prepared by microwave methods. **Ceramics International**, v.39, n.3, p.2283-2292, 2013.
- [90] TITOV, V. V.; LISACHENKO, A. A.; AKOPYAN, I. K.; LABZOWSKAYA, M. E.; NOVIKOV, B. V. On the nature of the effect of adsorbed oxygen on the excitonic photoluminescence of ZnO. **Journal of Luminescence**, v.195, p.153-158, 2018.
- [91] ZHANG, X.; QIN, J.; HAO, R.; WANG, L.; SHEN, X.; YU, R.; LIMPANART, S.; MA, M.; LIU, R. Carbon-Doped ZnO Nanostructures: Facile Synthesis and Visible Light Photocatalytic Applications. **Journal of Physical Chemistry C**, v.119, n.35, p.20544-20554, 2015.
- [92] WALLE, C. G. V. D.; NEUGEBAUER, J. First-principles calculations for defects and impurities: Applications to III-nitrides. **Journal of Applied Physics**, v.95, n.8, p.3851-3879, 2004.
- [93] LEE, J.; CHUNG, J.; LIM, S. Improvement of optical properties of post-annealed ZnO nanorods. **Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures**, v.42, n.8, p.2143-2146, 2010.
- [94] KURUDIREK, S. V.; PRADEL, K. C.; SUMMERS, C. J. Low-temperature hydrothermally grown 100 μm vertically well-aligned ultralong and ultradense ZnO nanorod arrays with improved PL property. **Journal of Alloys and Compounds**, v.702, p.700-709, 2017.
- [95] WANG, J.; YU, S.; ZHANG, H. Effect of surfactants on photoluminescence properties of ZnO synthesized by hydrothermal method. **Optik**, v.180, p.20-26, 2019.