



UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

FERNANDA DA COSTA ROMEIRO

OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn^{2+}$ e Co^{2+}) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO:
ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS E MAGNÉTICAS

Uberlândia-MG
2014

FERNANDA DA COSTA ROMEIRO

OBTENÇÃO DE NANOESTRUTURAS DE $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn^{2+}$ e Co^{2+}) PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO:
ESTRUTURA E PROPRIEDADES ÓPTICAS E MAGNÉTICAS

Dissertação apresentada ao Programa de
Pós – Graduação em Química, como parte
dos requisitos para obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientadora: Prof^a. Dra. Renata Cristina de Lima

Uberlândia-MG
2014



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



**Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em
 Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
 DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 199/PPQUI.**

DATA: 31/7/2014

DISCENTE: Fernanda da Costa Romeiro

MATRÍCULA: 11222QMI003

TÍTULO DO TRABALHO: Obtenção de nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn^{2+}$ e Co^{2+}) pelo método hidrotérmico. Estudo da estrutura e das propriedades ópticas.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Ciência dos Materiais: Química do Estado Sólido

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo de materiais nanoestruturados obtidos via método hidrotermal.

Às quatorze horas do dia trinta e um de julho do ano dois mil e quatorze, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, no Bloco 5I do Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Sérgio Henrique Bezerra de Sousa Leal, da Universidade Federal do ABC, Antonio Otavio de Toledo Patrocínio e Renata Cristina de Lima, do Instituto de Química da UFU, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será Obtenção de nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Mn^{2+}$ e Co^{2+}) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 07 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Sérgio Henrique Bezerra de Sousa Leal.

Prof. Dr. Sérgio Henrique B. de Sousa Leal
UFABC

Antonio Otavio de T. Patrocínio

Prof. Dr. Antonio Otavio de T. Patrocínio
IQUFU

R. Lima

Orientador(a): Profª Dra. Renata Cristina de Lima – IQUFU

“Todo aquele que se dedica ao estudo da ciência chega a convencer-se de que nas leis do Universo se manifesta um Espírito sumamente superior ao do homem, e perante o qual nós, com os nossos poderes limitados, devemos humilhar-nos.”

ALBERT EINSTEIN

*Dedico este trabalho aos meus pais e demais familiares que sempre me apoaram e
estiveram do meu lado.*

Agradecimentos

Agradeço a Deus por todas as graças alcançadas e por estar sempre ao meu lado.

Aos meus pais, Carlos César e Amasilde, e às minhas irmãs Karla e Camila pelo infinito apoio e carinho.

A Prof^a. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, pelos conselhos, amizade e pela confiança depositada em mim.

Aos professores e técnicos do Instituto de Química pela colaboração com o trabalho.

Ao Prof. Dr. Elson Longo e os demais colaboradores do LIEC/UFSCar por terem concedido o laboratório para realização das medidas de microscopia eletrônica.

Ao Prof. Dr. Máximo Siu Li pelas medidas de fotoluminescência.

As minhas companheiras de Laboratório de Química Inorgânica pela ajuda e incentivo durante a realização deste trabalho.

Aos meus amigos pelo apoio, conversas e incentivos durante a realização deste trabalho.

A CAPES pela bolsa concedida.

Muito obrigada!

SUMÁRIO

Lista de Figuras.....	viii
Lista de Tabelas.....	xii
Lista de Símbolos e Abreviações.....	xiii
Publicação oriunda deste trabalho.....	xiv
Resumo.....	xv
Abstract.....	xvi

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Materiais nanoestruturados e a nanotecnologia	1
1.2 Óxido de zinco (ZnO)	2
1.3 Solubilidade de íons metálicos na matriz do ZnO.....	4
1.4 Tipos de Semicondutores	6
1.5 Propriedades fotoluminescentes.....	7
1.6 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	13
2. OBJETIVOS.....	16
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	17
3.2 Obtenção das amostras de ZnO puro e dopado com íons Mn ²⁺ e Co ²⁺	18
3.3 Técnicas de caracterização.....	20
3.3.1. Difração de Raios X (DRX).....	20
3.3.1.2 Método de Refinamento Rietveld.....	20
3.3.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	21
3.3.3 Espectroscopia na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis).....	22
3.3.4 Espectroscopia Raman.....	22
3.3.5 Fotoluminescência (FL).....	22
3.3.6 Ressonância paramagnética eletrônica.....	23

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1 Difração de Raios X (DRX) e Refinamento Rietveld.....	24
4.2 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).....	37
4.3 Espectroscopia Raman.....	43
4.4 Espectroscopia na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis).....	47
4.5 Fotoluminescência (FL).....	52
4.6 Ressonância paramagnética eletrônica.....	60
5. CONCLUSÕES.....	63
6. PERSPECTIVAS FUTURAS.....	65
7. REFERÊNCIAS.....	66

Lista de Figuras

Figura 1: Estrutura cristalina do ZnO. As esferas em amarelo representam os átomos de zinco, e em cinza são os átomos de oxigênio.....	3
Figura 2: Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) Sal de rocha (NaCl), (b) Blenda de zinco, no qual as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente.....	3
Figura 3: Figura 3. Representação esquemática do “band gap” entre as bandas de valência e de condução em metais, semicondutores e isolantes.....	6
Figura 4: Representação esquemática dos níveis de energia de (a) Impurezas doadoras; (b) impurezas aceitadoras. Em ambos os casos são mostrados níveis profundos.....	7
Figura 5: Mecanismos de excitação e emissão envolvidos no fenômeno luminescente.....	8
Figura 6: Principais modelos teóricos para a explicação do fenômeno de emissão fotoluminescente (FL), em que (a) representa o modelo de Blasse, (b) o modelo de Korzhik e (c) o modelo de Leonelli.....	10
Figura 7: Diagrama de bandas para o óxido de zinco contendo os níveis de transições de vacâncias de zinco (V_{Zn}^{\bullet}), zinco intersticial (Zn_i) e vacâncias de oxigênio (V_o^{\bullet}).....	11
Figura 8: Espectro eletromagnético.....	13
Figura 9: Representação esquemática do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.....	14
Figura 10: Representação esquemática do sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado na preparação dos materiais sintetizados.....	17
Figura 11: Acessórios utilizados no sistema HM. [1] Parte superior do reator, [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterrramento, [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.....	18

Figura 12: Fluxograma representativo da obtenção das amostras de ZnO, Zn _{1-x} Mn _x O e Zn _{1-x} Co _x O.....	19
Figura 13: Difratogramas de raios X das amostras de Zn _{1-x} Mn _x O obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x= concentração em mol de Mn ²⁺ (a) x=0,0 (b) x=0,005(c)x=0,010(d)x=0,020(e)x=0,040.....	23
Figura 14: Região ampliada dos difratogramas de raios X das amostras de Zn _{1-x} Mn _x O, onde x= concentração em mol de Mn ²⁺ (101) (a) x=0,0 (b) x=0,005 (c) x=0,010 (d) x=0,020 (e) x=0,040.....	26
Figura 15: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de ZnO obtida pelo hidrotérmico de micro-ondas.....	27
Figura 16: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de Zn _{0,995} Mn _{0,005} O obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	27
Figura 17: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de Zn _{0,99} Mn _{0,01} O obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	28
Figura 18: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de Zn _{0,98} Mn _{0,02} O obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	28
Figura 19: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de Zn _{0,96} Mn _{0,04} O obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	29
Figura 20: Volume da cela em função da concentração de Mn ²⁺ adicionado à rede do óxido de zinco.....	31
Figura 21: Difratogramas de raios X das amostras de Zn _{1-x} Co _x O obidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x= concentração em mol de Mn ²⁺ (a) x=0,0 (b) x=0,005 (c) x=0,010 (d) x=0,020 (e) x=0,040.....	32

Figura 22: Região ampliada dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, onde x = concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$ (b) $x=0,005$ (c) $x=0,010$ (d) $x=0,020$ (e) $x=0,040$	33
Figura 23: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0,995}Mn_{0,005}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	34
Figura 24: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	34
Figura 25: Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0,98}Mn_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	35
Figura 26. Volume da cela em função da concentração de íons Co^{2+} adicionado à rede do óxido de zinco para as amostras obtidas a $100^{\circ}C$	37
Figura 27: Imagens de MEV-FEG e seus respectivos histogramas de distribuição do tamanho de partículas (à direita) das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,020$ e (e) $x=0,040$	39
Figura 28: Imagens de MEV-FEG e seus respectivos histogramas de distribuição do tamanho de partículas (à direita) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração de íons Co^{2+} (a) $x=0,005$; (b) $x=0,010$; (c) $x=0,020$ e (d) $x=0,040$	41
Figura 29: Espectros Raman dos pós de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,020$ e (e) $x=0,040$	45
Figura 30: Região ampliada dos espectros Raman da amostra de ZnO puro envolvendo a decomposição da banda larga em torno de 360 cm^{-1} e 480 cm^{-1}	46
Figura 31: Espectros Raman dos pós de $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração em mol de Co^{2+} (a) $x=0,0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,020$ e (e) $x=0,040$	47

Figura 32: Espectros de absorbância no UV-vis das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =quantidade em mol de Mn^{2+}	48
Figura 33: Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de ZnO puro.....	50
Figura 34: Espectros de absorbância no UV-vis das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =quantidade em mol de Co^{2+}	52
Figura 35: Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x =concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	53
Figura 36: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x = concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	55
Figura 37: Espectros de emissão fotoluminescentes ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ (x =concentração em mol de Co^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	58
Figura 38: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda = 350,7$ nm) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = concentração em mol de Co^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	59
Figure 39: Espectros de RPE à temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x =concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	62

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes utilizados na síntese das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$	18
Tabela 2: Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$	29
Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$	30
Tabela 4: Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras $Zn_{1-x}Co_xO$	36
Tabela 5: Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$	36
Tabela 6: Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência de compostas para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x =concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	56
Tabela 7: Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência de compostas para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ (x =concentração em mol de Co^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	60

Lista de Símbolos e Abreviações

FL – Fotoluminescência

BV- banda de valênciā

BC- banda de condução

DRX – Difração de raios X

MEV-FEG – Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

eV – elétron-volt

λ – Comprimento de onda

Å – “Angstron”

UV-visível – Ultravioleta e visível

GSAS – ”*General Structure Analysis System*” Software de análise das estruturas de materiais.

Publicação oriunda deste trabalho

ROMEIRO, F. C., MARINHO, J. Z., SILVA, A. C. A., NILO F. CANO, DANTAS, N. O., LIMA, R. C. Photoluminescence and Magnetism in Mn²⁺-Doped ZnO Nanostructures Grown Rapidly by the Microwave Hydrothermal Method, **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 117, 26222–26227, 2013.

Resumo

“Obtenção de nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M= Mn^{2+}$ e Co^{2+}) pelo método hidrotérmico: estrutura e propriedades ópticas e magnéticas”

No presente trabalho foram preparadas amostras de ZnO puro e $Zn_{1-x}M_xO$ ($M= Mn^{2+}$ e Co^{2+}) pelo método hidrotérmico de micro-ondas e analisado o efeito dos íons metálicos na estrutura, na morfologia e nas propriedades ópticas do óxido em questão. Os materiais foram obtidos à 100°C, com taxa de aquecimento de 5°C/min durante 8 min. A estrutura dos materiais foi caracterizada pelas técnicas de difração de raios X (DRX), refinamento Rietveld e espectroscopia Raman. A morfologia e o tamanho das partículas foram investigados por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). As propriedades ópticas foram analisadas por meio da espectroscopia de fotoluminescência (FL) e espectroscopia de absorção no ultravioleta e visível (UV-vis). Os resultados de DRX e refinamento Rietveld mostraram a formação da estrutura do tipo wurtzita para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,0; 0,005; 0,010$ e $0,020$ mol de Mn^{2+} e Co^{2+}), indicando uma organização estrutural periódica a longo alcance. Para as amostras de ZnO dopado com 0,040 mol de Mn^{2+} e Co^{2+} , foram detectadas a formação das fases secundárias $ZnMn_2O_4$ e $ZnCo_2O_4$, respectivamente. Os modos ativos no Raman que caracterizam a estrutura hexagonal do ZnO foram observados para todos os materiais. A crescente concentração dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} incorporados na estrutura do óxido geraram distorções locais, causando uma desordem estrutural à curto alcance. Os espectros no UV-vis revelaram bandas de absorção provenientes da transição d-d dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} . As imagens de MEV-FEG revelaram nanoestruturas com distribuição homogênea de tamanho para as amostras de ZnO dopado com Mn^{2+} e nanoestruturas formas irregulares para as amostras de ZnO dopado com Co^{2+} , quando comparadas ao ZnO puro. O tamanho médio das partículas diminuiu com a inserção dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} e os resultados foram de 89, 47 e 83 nm para as amostras de ZnO puro, $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ e $Zn_{0,96}Co_{0,04}O$, respectivamente. Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com emissão máxima na região do verde do espectro visível, a qual está relacionada com os defeitos estruturais à médio e curto alcances na rede cristalina do ZnO. A incorporação dos íons metálicos na rede do óxido causaram uma diminuição da intensidade fotoluminescente se comparada ao ZnO puro. Os espectros de RPE mostram as linhas correspondentes aos íons Mn^{2+} incorporados em dois sítios distintos localizados no núcleo e na superfície das nanoestruturas do ZnO.

Palavras-Chave: óxido de zinco; hidrotérmico de micro-ondas; manganês; cobalto.

Abstract

"Obtaining nanostructured Zn_{1-x}M_xO (M = Mn²⁺ and Co²⁺) by hydrothermal method: structure and optical and magnetic properties"

In this work were prepared pure ZnO and Zn_{1-x}M_xO (M= Mn²⁺ e Co²⁺) samples by microwave hydrothermal method and analyzed the effect of metal ions on the structure, morphology and the optical properties of the oxide. The powders were obtained at 100°C with a heating rate of 5°C/min for 8 min. The material structure was characterized by X-ray diffraction (XRD), Rietveld refinement, and Raman spectroscopy. The particle size and morphology were investigated by scanning electron microscopy by field emission (FEG-SEM). The optical properties were analyzed by photoluminescence spectroscopy (PL) and ultraviolet visible absorption spectroscopy (UV-vis). The results of XRD and Rietveld refinement showed the formation of wurtzite-type structure related to Zn_{1-x}Mn_xO e Zn_{1-x}Co_xO (x=0,0; 0,005; 0,010 e 0,020 mol de Mn²⁺ e Co²⁺) samples, indicating a periodic structural organization at long range. For the 0,040 mol Mn²⁺ and Co²⁺ doped ZnO samples the secondary phases ZnMn₂O₄ and ZnCo₂O₄ were detected, respectively. The Raman active modes that characterize the hexagonal structure of ZnO were observed for all materials. The increasing concentrations of Mn²⁺ and Co²⁺ ions in the ZnO matrix generated local distortions leading to structural disorder at short range. UV-vis spectra showed absorption bands from the *d-d* transition of Mn²⁺ and Co²⁺. The microscopy images revealed the nanostructures formation with homogeneous distribution for the Mn doped ZnO and nanostructures with irregular shapes for samples of ZnO doped with Co²⁺ when compared to pure ZnO sample. The average particle size decreased with the insertion of Mn²⁺ and Co²⁺ ions, wherein the sizes were around 89, 47 and 83 nm for samples of pure ZnO Zn_{0,96}Mn_{0,04}O e Zn_{0,96}Co_{0,04}O, respectively. All samples showed photoluminescent properties with maximum emission in the green region of the visible spectrum, which are related to structural defects in the medium and short ranges in the ZnO crystal lattice. The incorporation of metal ions in the oxide matrix caused a decrease in photoluminescence intensity compared to pure ZnO. The EPR spectra show lines corresponding to Mn²⁺ ions when incorporated into two different sites located in the core and the surface of the ZnO nanostructures.

Keywords: zinc oxide, hydrothermal microwave; manganese, cobalt.

1. INTRODUÇÃO:

1.1 Materiais nanoestruturados e a nanotecnologia

A ciência e tecnologia em nanoscalas têm atraído considerável atenção nos últimos anos, pela expectativa do impacto que os materiais nanoestruturados podem causar na melhoria da qualidade de vida e na preservação do meio ambiente. A nanociência se refere ao estudo do fenômeno e da manipulação de sistemas físicos que produzam informações significativas em uma escala conhecida como nano (10^{-9} m = 1 nm) com comprimentos típicos que não excedam 100 nm em comprimento em pelo menos uma direção. Nessa escala de tamanho, os materiais apresentam novas propriedades, antes não observadas quando em tamanho micro ou macroscópico, por exemplo, a tolerância à temperatura, a variedade de cores, as alterações da reatividade química e a condutividade elétrica [ZARBIN, A. J. G, 2007; MAMALIS, A. G, 2007].

O termo nanotecnologia foi introduzido pelo engenheiro japonês Norio Taniguchi, para designar uma nova tecnologia que ia além do controle de materiais e da engenharia em microescala. Entretanto, o significado do termo atualmente se aproxima mais da formulação de Eric Drexler, que corresponde à metodologia de processamento envolvendo a manipulação átomo a átomo [DREXLER et al., 1986]. Na década de 50 o físico americano Richard Feynman, em conferência na Reunião da Sociedade Americana de Física, sugeriu a construção e a manipulação, átomo a átomo, de objetos em escala nanométrica. A conferência de Feynman representou uma nova concepção em nanociência e nanotecnologia. Somente na década de 80, com a descoberta dos fulerenos, por Kroto e, posteriormente, a síntese dos nanotubos de carbono por Iijima em 1991 os temas em nanociência e nanotecnologia passaram a ser tratados com maior seriedade [IJIMA et al., 1991; KROTO et al., 1985; FERNANDES et al., 2008; ZARBIN et al., 2013; FEYNMAN, R.P, 1992].

Dentre as diversas áreas que a nanotecnologia abrange, observa-se que a síntese e caracterização de óxidos semicondutores, dentre eles o ZnO, tem atraído atenção devido ao seu uso como componente em dispositivos eletrônicos, ópticos e eletroquímicos produzidos em nanoscalas [CHEN et al., 2011]. Existe um forte interesse na obtenção de materiais nanoestruturados com morfologia específica tais como nanoestruturas 1D (nanofios, nanobastões ou nanofitas) e 3D (nanoflores, nanoestrelas, entre outros) em virtude de suas aplicações. É notável que as propriedades

dos materiais são dependentes do método de obtenção. O mesmo material obtido por métodos diferentes pode apresentar sensíveis mudanças em suas propriedades, pois a estruturas cristalina ou morfologia podem variar de acordo com o método utilizado e as condições de síntese [SHARMA; SHARMA et al., 2011]. A busca de metodologias e técnicas de síntese tem sido desenvolvida com o objetivo de controlar formas e tamanhos de partículas e, consequentemente, alterar suas propriedades. Dentre os métodos utilizados para síntese de óxidos metálicos destaca-se o método sol-gel [LIMA et al., 2007; YAN et al., 2011], hidrotérmico convencional [CAVALCANTE et al., 2012], hidrotérmico assistido por micro-ondas [MARINHO et al., 2012], co-precipitação [GOPALAKRISHNAN et al., 2013] e método solvotermal [LI et al., 2009].

1.2 Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco (ZnO) pertence à classe de semicondutores da família II-VI e cristaliza-se em uma estrutura hexagonal do tipo wurtzita (Figura 1) e também nas estruturas do tipo blenda de zinco e sal de rocha, conforme ilustrado na Figura 2. Das três estruturas cristalinas apresentadas, apenas a estrutura do tipo wurtzita é termodinamicamente estável a temperatura ambiente. As demais estruturas são obtidas somente em condições especiais de síntese, em que a estrutura blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos e a estrutura sal rocha (NaCl) pode ser obtida somente a uma pressão relativamente alta [MORKOÇ et al., 2009; OZGUR et al., 2005].

O ZnO na fase hexagonal do tipo wurtzita, apresenta os parâmetros de rede $a=b\neq c$ e $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$, sendo $a = 3,252 \text{ \AA}$ e $c = 5,206 \text{ \AA}$ na razão $c/a = 1,633$ e pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_{3mc}$ [OZGUR et al., 2005]. Além disso, esse composto é considerado um semicondutor do tipo n, apresenta um *band gap* direto em torno de 3,37 eV em temperatura ambiente e grande energia de excitação (60 meV) [WANG et al., 2004]. A estrutura wurtzita é composta por duas subredes hexagonais compactas, onde as camadas ocupadas por átomos de zinco se alternam com as camadas ocupadas por átomos de oxigênio em torno do eixo c (Figura 1). Em cada subrede estão inclusos quatro átomos por célula unitária e todos os átomos do grupo II (Zn) estão coordenados por quatro átomos do grupo VI (O) e vice-versa, desse modo 50% dos

sítios tetraédricos são ocupados por átomos de zinco e os outros 50% são ocupados por átomos de oxigênio. A estrutura do tipo wurtzita é relativamente aberta e permite a incorporação de dopantes externos na célula do ZnO.

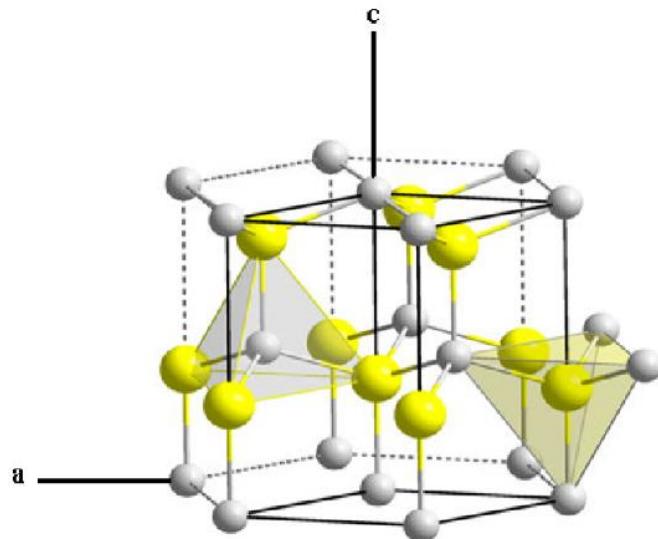


Figura 1. Estruturas cristalinas do ZnO do tipo (a) Sal de rocha (NaCl), (b) Blenda de zinco, no qual as esferas em cinza e em preto representam o zinco e o oxigênio, respectivamente [OZGUR et al., 2005].

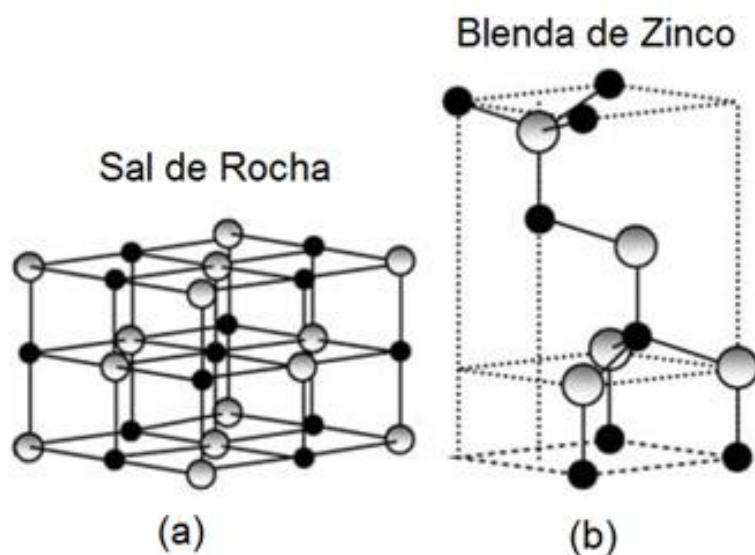


Figura 2. Estrutura cristalina do ZnO. As esferas em amarelo representam os átomos de zinco, e em cinza são os átomos de oxigênio [OZGUR et al., 2005].

Dentre os semicondutores, o ZnO é um dos materiais mais importantes de uso tecnológico e, atualmente, de interesse crescente em muitas aplicações por apresentarem uma série de propriedades físico-químicas que os materiais produzidos a partir dele possuem, entre elas a fotoluminescência [XU et al., 2012], piezoelectricidade [LEE et al., 2011; WANG et al., 2004] e propriedades magnéticas [HAO et al., 2012] assim como suas aplicações em dispositivos optoeletrônicos, devido à sua energia de gap (3,37eV) [KIOMARSIPOUR; RAZAVI, 2012], células solares [KIM et al., 2012] bem como em dispositivos spintrônicos, quando dopado com íons de metais de transição [PEARTON et al., 2005].

1.3 Solubilidade de íons metálicos na matriz do ZnO

Um meio interessante de modificar as propriedades de um semicondutor como o ZnO, que apresenta *band gap* largo, é inserir em sua rede um íon de metal de transição. Ao dopar a matriz de ZnO com metais de transição, as propriedades de emissão são alteradas através da formação de novos níveis de recombinação para os elétrons. Estudos estão sendo desenvolvidos na formação de soluções sólidas envolvendo a inserção desses íons metálicos, tais como Ni^{2+} [Zuo et al., 2009], Mn^{2+} [Ubale et al., 2010], Co^{2+} [Kshirsagar et al., 2007], Fe^+ [ZHANG et al., 2008]. Dentre os íons de metais de transição, os íons Mn^{2+} e Co^{2+} são amplamente estudados com o objetivo de avaliar o efeito dos íons nas características estruturais, morfológicas, ópticas e magnéticas, o que torna importante conhecer suas principais características químicas.

A química do manganês é notável por ser um elemento que apresenta 11 estados de oxidação (alguns bastante incomuns), de -3 até +7. O mais estável deles é o +2, correspondendo ao íon Mn^{2+} . O manganês pertence ao grupo 7 da tabela periódica, possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^2$ e a remoção dos elétrons do orbital 4s produz um íon com configuração final $3d^5$ (orbital semi-preenchido) de grande estabilidade. O íon Mn^{2+} apresenta raio iônico com valor de 0,66 Å e é conhecido por formar defeitos com níveis de energia abaixo da banda de condução em 0,4 eV, 0,7 eV, 2,0 eV na rede de ZnO [ROCHA et al., 2012; VETHANATHAN et al., 2011; WANG et al., 2011]. O íon Mn^{2+} é estável no estado sólido e em soluções ácidas,

contudo, em pH alcalino, precipita como hidróxido $[\text{Mn}(\text{OH})_2]$, branco, que é rapidamente oxidado pelo O_2 a $\text{MnO}(\text{OH})_2$, marrom.

O cobalto é um metal de transição pertencente ao grupo 9 da tabela periódica, apresenta dureza acentuada e é quebradiço, possui número atômico 27 e está intimamente ligado ao desenvolvimento da química de coordenação [MOURA et al., 2006]. Quimicamente, este elemento apresenta estados de oxidação de +1 a +6, tendo como mais importantes os estados +2 e +3. O elemento cobalto possui distribuição eletrônica $1\text{s}^2 2\text{s}^2 2\text{p}^6 3\text{s}^2 3\text{p}^6 3\text{d}^7 4\text{s}^2$, a remoção dos elétrons do orbital 4s produz um íon com configuração final 3d^7 . Em um envolvimento tetraédrico, o íon Co^{2+} apresenta raio iônico 0,58Å [WANG et al., 2011]. Os íons Co^{2+} são muito estáveis e podem ser encontrados em vários compostos simples, tais como CoCl_2 , CoSO_4 , CoCO_3 , sendo que todos os sais hidratados apresentam coloração rósea devido ao complexo $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ [MEDEIROS et al., 2013].

É interessante conhecer a solubilidade dos respectivos íons na rede do ZnO pois a presença de fases secundárias pode influenciar as propriedades do material dopado. Nesse contexto, alguns autores apresentaram em seus trabalhos o limite de solubilidade dos íons de metais de transição na estrutura do ZnO.

Mandal et. al (2006) descreveram a síntese de ZnO dopado com íons metais de transição Co^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} e Ni^{2+} pelo método químico pirofórico à uma temperatura de 300°C e constataram que: (1) a solubilidade limite do íon varia bastante dependendo tanto do metal de transição dopante bem como da temperatura de obtenção do material; (2) os íons Co^{2+} e Mn^{2+} são mais solúveis na estrutura do óxido de zinco; (3) a 300°C a solubilidade limite para os íons Co^{2+} e Mn^{2+} se encontra em torno de 30% e em altas temperaturas e maiores concentrações de dopante existe a formação de segunda fase para todas as amostras.

Panigrahy et al. (2010) preparam amostras de ZnO dopado com Mn^{2+} e Co^{2+} pelo método de síntese aquosa e observaram que a solubilidade limite para suas amostras sintetizadas em baixa temperatura (85-90°C) foi de aproximadamente 1-2% em mol para ambos os íons.

Zhang et. al (2005) obtiveram amostras de ZnO dopado com íons manganês (II) pelo método de reação do estado sólido que posteriormente foram calcinadas (400°C por 8h), relataram que a solubilidade dos íons Mn^{2+} na rede do óxido de zinco é muito baixa, fato que foi observado ao tentar dopar o óxido com 1% de metal de transição.

Foram observados picos adicionais no difratograma dessa amostra indicando a possível existência da fase Mn_2O_3 .

Já a incorporação de íons de metais de transição foi reportada como maior em filmes finos de ZnO do que na estrutura do ZnO na forma de pó, como foi observado por Kim et al. (2010) que relataram o preparo de filmes finos de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0; 0,05; 0,1; 0,2$ e $0,4$) em substrato de Al_2O_3 por meio do método de pulverização catódica. Nesse trabalho foi possível a inserção de até 30% em mol de Co^{2+} sem formação de fase adicional. A formação da fase Co_3O_4 foi verificada somente na amostra contendo 40% em mol de Co^{2+} .

1.4 Tipos de Semicondutores

Semicondutores são materiais que apresentam propriedades elétricas intermediárias entre os materiais condutores e os isolantes (Figura 3). O seu entendimento depende da magnitude de sua região de energia proibida “gap” em que a quantidade de energia necessária para tirar um elétron da banda de valência e levá-lo para a banda de condução é que determina se um material será um condutor, semicondutor ou isolante. Em um material semicondutor a uma $T= 0\text{ K}$ a banda de valência está completamente cheia. Quando a temperatura é maior que zero a passagem de elétrons para a banda de condução deixa estados na banda de valência, que se comportam como portadores de carga elétrica positiva, chamados buracos [RESENDE, S. M., 2004].

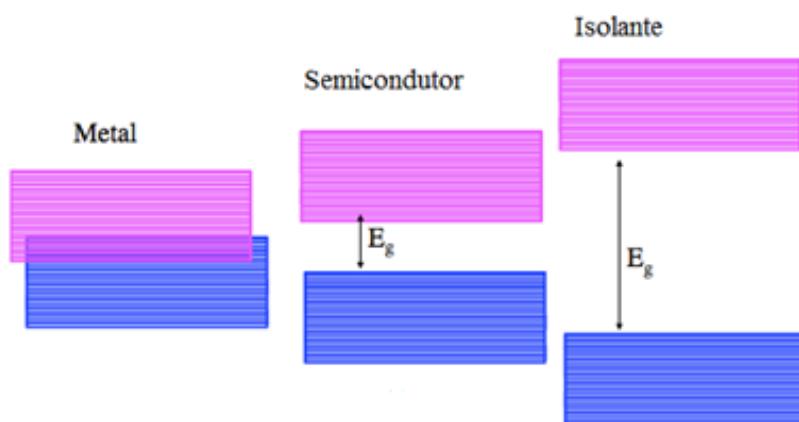


Figura 3. Representação esquemática do “band gap” entre as bandas de valência e de condução em metais, semicondutores e isolantes.

Os semicondutores podem ser classificados como intrínsecos e extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos não apresentam nenhuma espécie de dopante em sua estrutura original e os semicondutores extrínsecos apresentam impurezas, que quando presentes em até baixas concentrações introduzem elétrons ou buracos (falta de elétrons) na estrutura de bandas.

Dependendo das impurezas, esses estados podem localizar-se próximos à banda de condução, obtendo o material do tipo-n (Figura 4-a), ou podem localizar-se próximos à banda de valência, gerando um semicondutor tipo-p (Figura 4-b). Os estados intermediários na banda proibida podem estar localizados no meio do *gap*, sendo relacionados à defeitos de níveis profundos criados por impurezas e defeitos, geralmente átomos intersticiais e vacâncias (Figura 4) [CAUDURO, A. L. F., 2012].

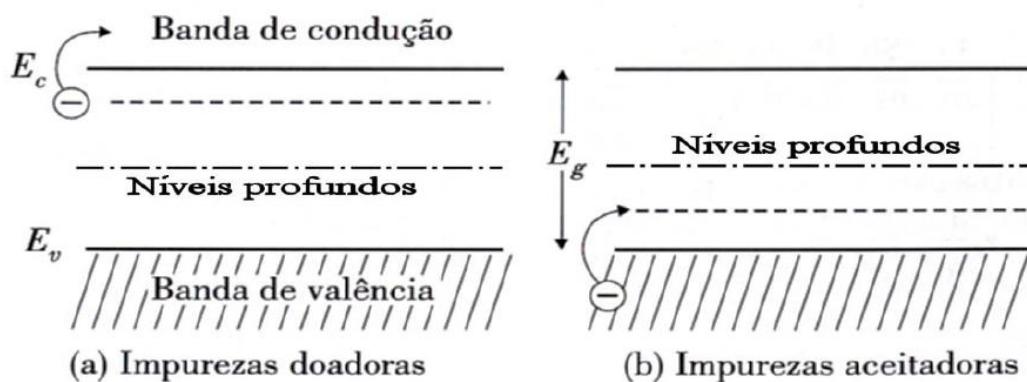


Figura 4. Representação esquemática dos níveis de energia de (a) Impurezas doadoras; (b) impurezas aceitadoras. Em ambos os casos são mostrados níveis profundos [CAUDURO, A. L. F., 2012].

1.5 Propriedades fotoluminescentes

A luminescência trata-se da capacidade que algumas substâncias apresentam em emitir radiação eletromagnética, resultante da excitação de seus átomos, moléculas ou cristais. Esta radiação é emitida principalmente na região do visível do espectro eletromagnético, mas também pode ser observada no ultravioleta próximo e infravermelho [LIMA, M. V. S., 2010].

Um material, ao ser excitado com um feixe de luz ultravioleta ou visível, poderá ter parte dos seus elétrons transferidos do estado fundamental para um nível mais energético. Após certo intervalo de tempo neste estado, os elétrons retornam ao estado

fundamental através de emissões de energia radiativa (fótons com energia inferior às do feixe de excitação) ou não radiativa (relaxamento térmico), no qual a energia é perdida na forma de vibrações [LIMA, M. V. S., 2010; RODRIGUES et al., 2012]. A figura 5 ilustra uma representação esquemática dos mecanismos de excitação e de emissão para um material hipotético com distintos níveis de energia.

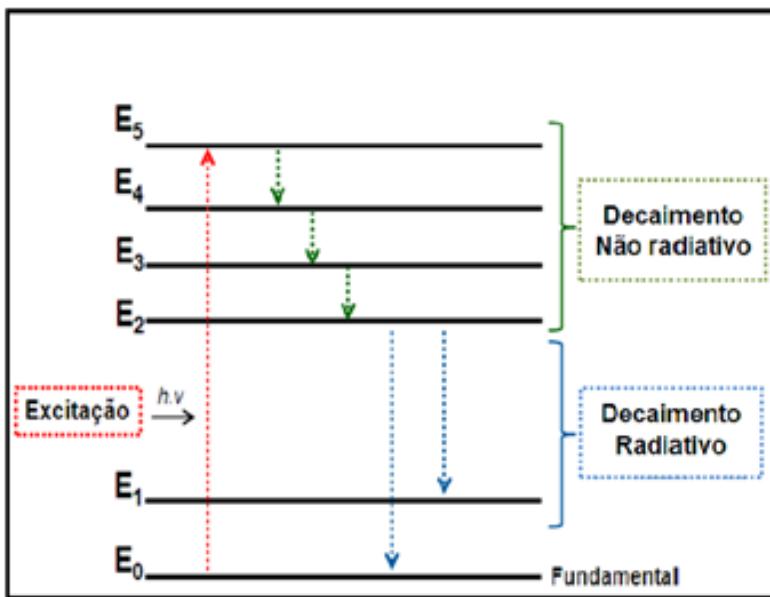


Figura 5. Mecanismos de excitação e emissão envolvidos no fenômeno luminescente [LIMA, M. V. S., 2010].

Há vários tipos de luminescência as quais podem ser atribuídas de acordo com o tipo de energia responsável pelo processo de excitação. A eletroluminescência consiste no processo em que a energia de excitação é proveniente de tensões elétricas. Na termoluminescência a emissão de luz é resultante de estímulos por aquecimento. Na quimiluminescência e bioluminescência, a energia é proveniente das reações químicas e dos mecanismos biológicos, respectivamente. Na catodoluminescência, a energia provém do feixe de elétrons ou de raios catódicos e na fotoluminescência, o processo de excitação ocorre por meio de fótons cujos comprimentos de onda estão localizados na região do visível e ultravioleta do espectro eletromagnético [LUCENA et al., 2004].

No presente trabalho o estudo do comportamento óptico dos materiais no estado sólido será baseado no fenômeno da fotoluminescência, sendo que esta abrange tanto fluorescência como a fosforescência. A fluorescência é a emissão da luz que resulta do

retorno de um orbital de maior energia para um orbital de menor energia não envolvendo mudança de spin eletrônico. Os estados excitados envolvidos na fluorescência possuem tempo de vida curto ($< 10^{-5}$ s), entretanto, uma mudança no spin eletrônico acompanha a emissão de fosforescência e o tempo de vida dos estados excitados é mais longo, frequentemente na ordem de segundos ou minutos [OLIVEIRA, A. L. M., 2009].

Um elétron da banda de valência ao ser transferido para a banda de condução por receber uma energia maior ou correspondente à do “gap” do material, deixa no seu lugar de origem um buraco, ou seja, um nível incompleto. Se a estrutura cristalina do sólido em questão não contém defeitos nem impurezas, o elétron volta à banda de valência com a emissão de radiação eletromagnética. Se a rede apresentar algumas impurezas que originem níveis de energia entre as bandas de valência e de condução, um elétron de um nível de energia de impureza inferior pode preencher o buraco na banda de valência e um elétron da banda de condução pode preencher um nível de energia de impureza superior, com a emissão, nos dois casos, de radiação eletromagnética com energia muito baixa, na região visível do espectro [FERREIRA, M. J., 2008].

Alguns autores propuseram modelos com o intuito de tentar explicar a origem das propriedades fotoluminescentes nos materiais. O modelo de Blasse é baseado na transição direta de elétrons da BV para a BC, onde o processo de decaimento é acompanhado de recombinações não-radiativas e radiativas [BLASSE et al., 1994]. O modelo de Korzhik é praticamente uma modificação do modelo proposto por Blasse em que se assume a existência de estados localizados em região proibida devido aos defeitos intrínsecos ou às impurezas da rede cristalina. Estes níveis de energia intermediários chamados de buracos podem capturar ou armadilhar elétrons durante as etapas de transição eletrônica [KORZHIK et al., 1996]. O modelo de Leonelli levou em consideração a polarização da rede cristalina, em que durante a excitação, os movimentos dos elétrons poderiam interagir com os átomos constituintes do cristal, causando defeitos estruturais (efeito chamado de polaron). Como resultado, estados intermediários poderiam ser criados dentro do *band gap* [LEONELLI et al., 1986]. Uma representação esquemática dos modelos descritos acima pode ser visualizada na Figura 6.

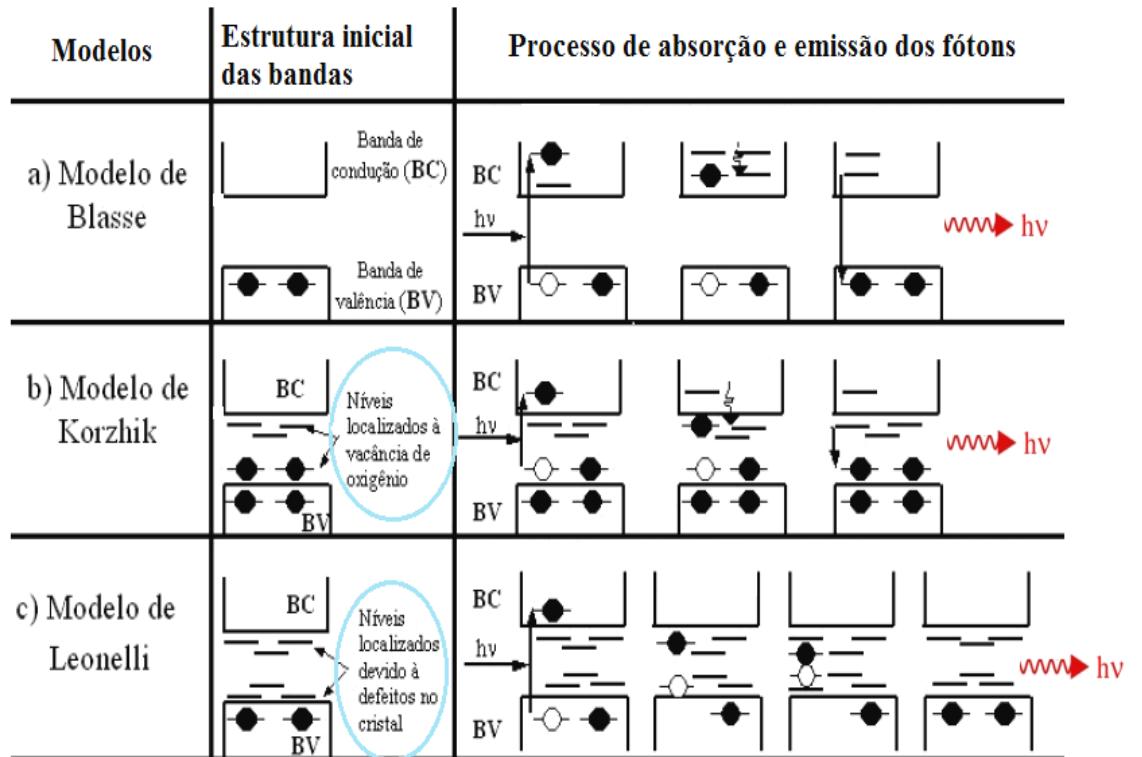


Figura 6. Principais modelos teóricos para a explicação do fenômeno de emissão fotoluminescente (FL), em que (a) representa o modelo de Blasse, (b) o modelo de Korzhik e (c) o modelo de Leonelli (Baseado em ANICETE-SANTOS et al. 2007).

O óxido de zinco possui uma estrutura wurtzita, relativamente aberta, que facilita a incorporação de impurezas, que podem gerar defeitos. Dentre os defeitos estruturais na banda do óxido de zinco estão as vacâncias de oxigênio monopositivas (V_O^{+}), e dipositivas (V_O^{++}), vacâncias de zinco (V_{Zn} , V_{Zn}^{-} e V_{Zn}^{2-}), zinco intersticial (Zn_i , Zn_i^{+} , Zn_i^{2+}), oxigênio intersticial (O_i , O_i^{-} , O_i^{2-}), antisítio de zinco e antisítio de oxigênio [DJURIŠIĆ et al., 2006; CAUDURO, A. L. F., 2012]. O defeito atômico majoritário na estrutura do ZnO é o zinco intersticial (Zn_i). Segundo Sabioni et al. (2009), o oxigênio intersticial (O_i) é o defeito predominante na subrede do oxigênio, porém minoritário na estrutura do ZnO. Na figura 7 é apresentado um diagrama esquemático de bandas, indicando alguns dos possíveis defeitos pontuais encontrados no óxido de zinco. Os símbolos sobreescritos representam a “carga efetiva” dos elementos na subrede em que x indica carga efetiva nula, • indica uma carga efetiva positiva (+1) e ' indica uma carga efetiva negativa (-1).

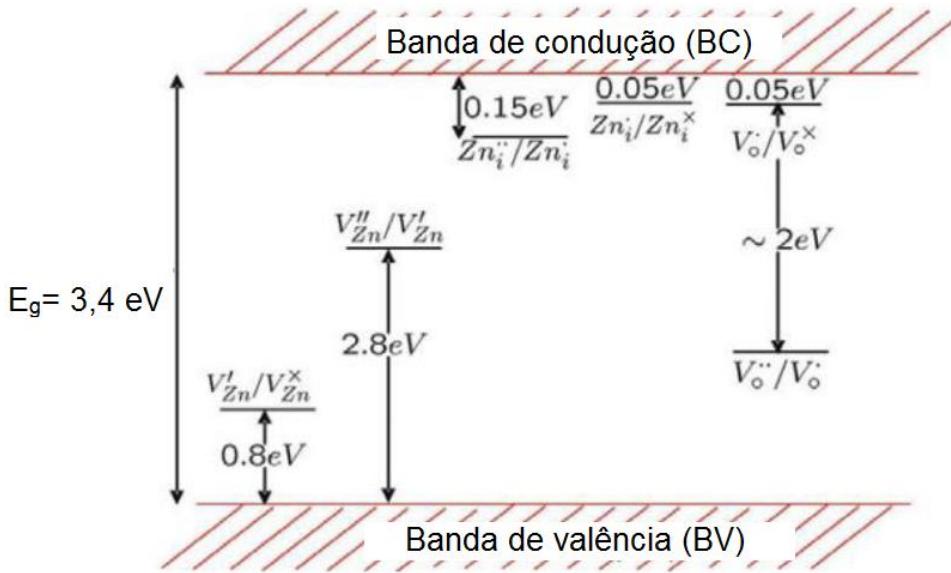


Figura 7. Diagrama de bandas para o óxido de zinco contendo os níveis de transições de vacâncias de zinco (V_{Zn}^{\bullet}), zinco intersticial (Zn_i) e vacâncias de oxigênio (V_o^{\bullet}). [SCHMIDT-MENDE et al., 2007].

O ZnO pode apresentar bandas de luminescência na região do ultravioleta e visível sendo que a emissão principal é na região do verde do espectro eletromagnético. Estas emissões estão associadas aos diferentes defeitos presentes no material, sendo que o mecanismo e a origem destes defeitos podem ser dependentes da forma de obtenção do material [BEHERA et al., 2008]. Existem estudos sugerindo que a vacância de Zn (V_{Zn}) é uma possível causa desse comportamento [KOHAN et al., 2000; ZHAO et al., 2005]. Por outro lado existem trabalhos que sugerem que essa emissão é causada por vacâncias de oxigênio (V_o) [VANHEUSDEN et al., 1996; WANG et al., 2004; WU et al., 2008].

Kohan et al. (2000) sugerem que a emissão na região do verde pode estar associada à transições de elétrons da banda de condução aos níveis profundos devido à vacâncias de zinco. Os autores também relataram que a energia de formação de vacâncias de oxigênio é menor se comparada à energia de formação de defeitos de zinco intersticial e, portanto, são mais abundantes.

Vanheusden et al. (1996) estudaram a propriedade fotoluminescente do ZnO comercial de variados fornecedores e correlacionaram com os resultados obtidos por

Ressonância Paramagnética Eletrônica. Os autores relataram que V_0^\bullet é o defeito paramagnético que está relacionado com a emissão verde. Isto ocorre devido a recombinação dos elétrons do V_0^\bullet com os buracos excitados na banda de valência.

Diferentemente de outros autores, Lima et al. (2001) obtiveram óxido de zinco a partir da decomposição de hidroxicarbonato de zinco obtido pelo método de precipitação homogênea. A amostra apresentou uma banda larga centrada na região amarelo-verde apresentando uma cauda na região do vermelho, sendo que a banda de emissão na região verde-amarela foi atribuída à presença de zinco intersticial (Zn_i) em 2,32 eV (533 nm). Dessa forma, é possível observar que a origem da emissão na região do verde para o ZnO ainda é controversa.

Em alguns casos, estes “defeitos” são introduzidos intencionalmente, como a introdução de impurezas para dopar um material. Estas impurezas e defeitos podem criar níveis de energia discretos que podem estar dentro da banda proibida ou em ressonância dentro das bandas de condução ou de valência. Em seu estudo das propriedades fotoluminescentes de amostras de ZnO dopado com 1% em mol de Mn^{2+} , Mazhdi et al. (2013) apresentaram que a baixa intensidade da emissão verde das nanopartículas de ZnO, ao comparar com a amostra dopada pode ser explicada devido à baixa densidade de vacâncias de oxigênio geradas durante a preparação.

Murugadoss et al. (2012) sintetizou nanopartículas de ZnO dopado com Mn^{2+} e Co^{2+} e observou que com a dopagem houve aumento da intensidade fotoluminescente nas regiões do azul (471 nm) e verde (524 nm) ao se comparar com a amostra de ZnO puro, e tal fato foi explicado baseado no estudo de Li et al. (2009) em que o dopante possivelmente suprime algum processo de recombinação não-radiativa, além disso, como o processo de síntese foi realizado sob condições de deficiência de oxigênio a emissão na região do verde não foi associada à vacâncias de oxigênio (V_o).

Panigrahy et al. (2010) sintetizaram amostras de ZnO dopado com Mn^{2+} e Co^{2+} pelo método de síntese aquosa e observaram que para as amostras dopadas, as bandas largas de emissão na região do amarelo-vermelho diminuíram de intensidade indicando que os referidos metais de transição promoveram percursos competitivos para a recombinação.

1.6 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

Entre os métodos de síntese de materiais nanoparticulados, o método hidrotérmico é um processo viável para a preparação de vários óxidos metálicos [VOLANTI et al. 2008; GODINHO et al. 2008] e geralmente envolve baixo custo de processo, formação de pós altamente cristalinos sob controle de temperatura e pressão e partículas com tamanho e formas controlados [LIMA et al. 2008]. Neste tipo de sistema o solvente é aquecido de forma indireta, ou seja, por transmissão de calor, a qual aquece primeiro o reator que, por conseguinte aquece a solução, existindo assim um gradiente de temperatura. Neste caso, o material começa a aquecer a partir da sua superfície que transfere energia térmica para o óxido a ser processado hidrotermicamente.

Recentemente, a tecnologia das micro-ondas foi associada ao processo hidrotérmico como fonte de aquecimento [KOMARNENI et al. 1992], permitindo a formação de materiais em baixas temperaturas, em curtos períodos de processamento e formação de partículas com distribuição homogênea [GODINHO et al. 2008]. No aquecimento por micro-ondas a radiação permite que o material seja aquecido volumetricamente, ou seja, o aquecimento do material ocorre do interior do material e dele é transferido para toda vizinhança, possibilitando a aplicação de altas taxas de aquecimento. Assim, o aumento na cinética de cristalização em até duas ordens de magnitude é alcançado devido ao superaquecimento localizado da solução [LIMA et al. 2008].

As micro-ondas são radiações eletromagnéticas não-ionizantes, cuja região no espectro eletromagnético se situa na faixa de comprimento de onda entre 1mm e 1m e frequências de 30 GHz a 300MHz, estando assim entre a radiação do infravermelho e as frequências de rádio, conforme ilustrado na Figura 8 [OLIVEIRA, A. L. M., 2009].

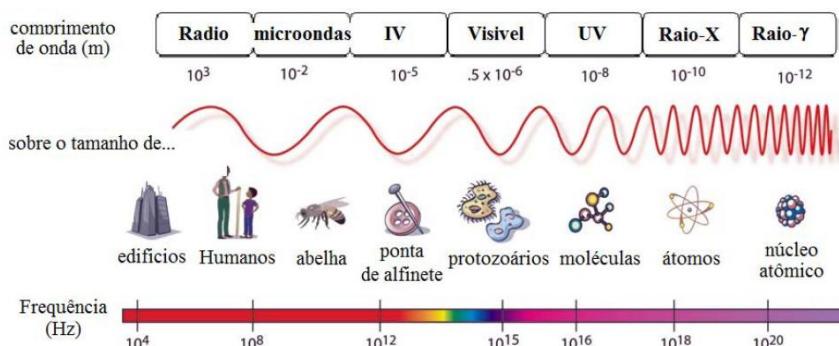


Figura 8. Espectro eletromagnético [OLIVEIRA, A. L. M., 2009].

Desta maneira, no sistema hidrotérmico assistido por micro-ondas a radiação eletromagnética interage com os dipolos induzidos e/ou permanentes das moléculas do solvente e das partículas dispersas. Os dipolos das moléculas do meio reacional interagem com a radiação eletromagnética, ou seja, essas moléculas orientam-se na mesma direção do campo elétrico dessas ondas, resultando na rotação das partículas e consequentemente num rápido aquecimento do meio [KINGSTON et al., 1988].

Uma representação esquemática do aparelho de micro-ondas adaptado para síntese assistida por micro-ondas está apresentada na Figura 9.

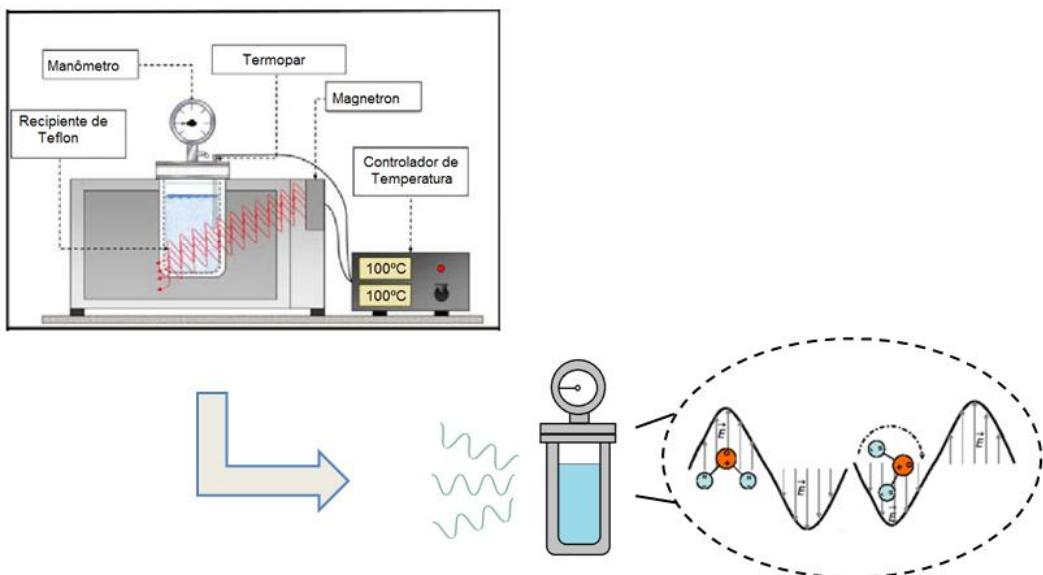


Figura 9. Representação esquemática do método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

Em decorrência das vantagens que o método hidrotérmico de micro-ondas apresenta, vários trabalhos vêm sendo relatados na literatura sobre a síntese e obtenção de nanoestruturas de diversos materiais. Entretanto a preparação de ZnO dopado com íons de metais de transição por este método ainda é bastante limitado.

Godinho et al. (2007) utilizaram o referido método de síntese para demonstrar que o uso de micro-ondas durante o tratamento hidrotérmico (130°C por 30 min) diminui drasticamente o tempo de síntese de nanobastões de óxido de cério dopado com gadolínio. Os nanobastões apresentaram um diâmetro de 20-60 nm e um comprimento entre 50 a 500 nm.

Volanti et al. (2007) sintetizaram flores nanoestruturadas de CuO com fase única a 120°C por 1h. As nanoflores apresentaram tamanho em torno de 1,3µm e a rápida

formação do material se deu devido à irradiação de micro-ondas em presença de PEG e NH₄OH.

Limaye et al. (2011) sintetizaram nanobastões de ZnO dopado com íons Fe³⁺ com comprimento médio de 1μm e diâmetro de 50 nm. Espectros de mössbauer indicam a presença de íons Fe³⁺. O aumento da concentração de íons ferro na estrutura do ZnO promoveu uma baixa intensidade fotoluminescente.

Xu et al. (2014) obtiveram nanobastões de ZnO dopado com diferentes concentrações de íons Ni²⁺ pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas em uma temperatura de 150°C e posteriormente calcinada a 500°C. O material apresentou bom desempenho na detecção de gás revelando uma possível aplicação para sensores de gases inflamáveis.

Azam et al. (2013) prepararam nanobastões de ZnO dopado com diferentes concentrações de íons Co²⁺ sintetizados à uma temperatura de 160° C e um tempo de 30 minutos. Nesse estudo o efeito dos íons na estrutura foi avaliado por DRX e Raman em que houve diminuição da intensidade do modo Raman E_{2H} indicando a incorporação dos íons na estrutura. As imagens de microscopia revelaram a formação de nanobastões com tamanhos entre 2μm e 200 nm.

Glaspell et al. (2005) sintetizaram ZnO dopado com diversos metais de transição (Co, Cr, Fe, Mn e Ni) utilizando irradiação por micro-ondas em um tempo de 10 min para todas as amostras. Segundo a análise por DRX não houve formação de segunda fase e as imagens de MET revelaram que o tamanho médio das partículas de ZnO dopado se situam entre 20–70 nm.

2. OBJETIVOS:

O presente trabalho teve como objetivos:

- Sintetizar nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M= Mn^{2+}$ e Co^{2+}) usando o método hidrotérmico de micro-ondas.
- Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios-X (DRX), Refinamento Rietveld, microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), UV-visível, espectroscopia Raman, fotoluminescência (FL) e Ressonância paramagnética eletrônica (RPE).
- Investigar o efeito dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} na estrutura, na morfologia e nas propriedades ópticas do ZnO.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL:

3.1 Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

O sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado neste trabalho foi desenvolvido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic – 2,45 GHz, 800 W). Para garantir um melhor controle e desempenho deste sistema durante as sínteses, o forno de micro-ondas teve seu painel eletrônico de programação totalmente desativado e o funcionamento do magnetron sendo diretamente operado por um controlador externo de temperatura. É importante ressaltar que os componentes metálicos do equipamento (parafusos, tampa de aço inox) foram devidamente aterrados, com a finalidade de evitar a formação de arcos voltaicos que possam resultar em danos ao equipamento. Quanto ao reator, o mesmo é constituído por três partes principais, tais como: válvula de segurança, manômetro de segurança e célula reacional. A válvula de segurança é responsável por manter a segurança do operador. O manômetro, construído com aço inoxidável, tem a finalidade de fornecer o valor da pressão interna dentro do reator. A célula reacional, quase totalmente construída por teflon, possui a capacidade de suportar altas temperaturas além de ser um excelente isolante elétrico. O teflon é um material transparente à ação das micro-ondas.

As figuras 10 e 11 ilustram o sistema hidrotérmico de micro-ondas e os componentes utilizados, respectivamente.



Figura 10. Representação esquemática do sistema hidrotérmico de micro-ondas utilizado na preparação dos materiais sintetizados.



Figura 11. Acessórios utilizados no sistema HM. [1] Parte superior do reator, [2] reator de teflon, [3] copo de teflon, [4] parafusos de encaixe e aterrramento, [5] borracha vedadora, [6] fita veda-rosca, [7] ferramentas para vedação do reator.

3.2 Obtenção das amostras de ZnO puro e dopado com íons Mn²⁺ e Co²⁺

O método empregado para a preparação das nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Mn^{2+}$ e Co^{2+}) foi o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os reagentes precursores utilizados na obtenção do material desejado estão dispostos na Tabela 1.

TABELA 1: Reagentes utilizados na síntese das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$.

Reagentes	Procedência
$Zn(CH_3COO)_2$	Aldrich
KOH	Synth
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Synth
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Synth

As amostras de ZnO puro e ZnO dopado foram sintetizadas sob condições hidrotérmicas usando radiação por micro-ondas (2,45 GHz). A amostra de ZnO puro foi obtida adicionando 0,4510 g de $Zn(CH_3COO)_2$ à 40 mL de água. Esta solução foi colocada sob constante agitação até completa dissolução do acetato de zinco. A esta solução foi adicionada solução de hidróxido de potássio (KOH) 3 mol/L até alcançar pH de valor igual a 12. Para o preparo das amostras dopadas com manganês e cobalto, seguiu-se o mesmo procedimento, porém ao preparar as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$

quantidades estequiométricas de Mn^{2+} (0,005; 0,010; 0,020 e 0,040 em mol) foram adicionados a partir do precursor $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, e para o preparo das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ quantidades estequiométricas de Co^{2+} (0,005; 0,010; 0,020 e 0,040 em mol) foram adicionados a partir do precursor $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ às soluções sob constante agitação.

As soluções coloidais foram transferidas para um recipiente de politetrafluoretileno e colocadas em um reator. Em seguida esse reator foi selado e aquecido à 100° C durante um tempo de 8 min com taxa de aquecimento de 5°C/min. Os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água e etanol e secos em uma estufa à 60°C.

A Figura 12 apresenta um fluxograma da síntese das amostras preparadas pelo método hidrotérmico assistido por micro-ondas.

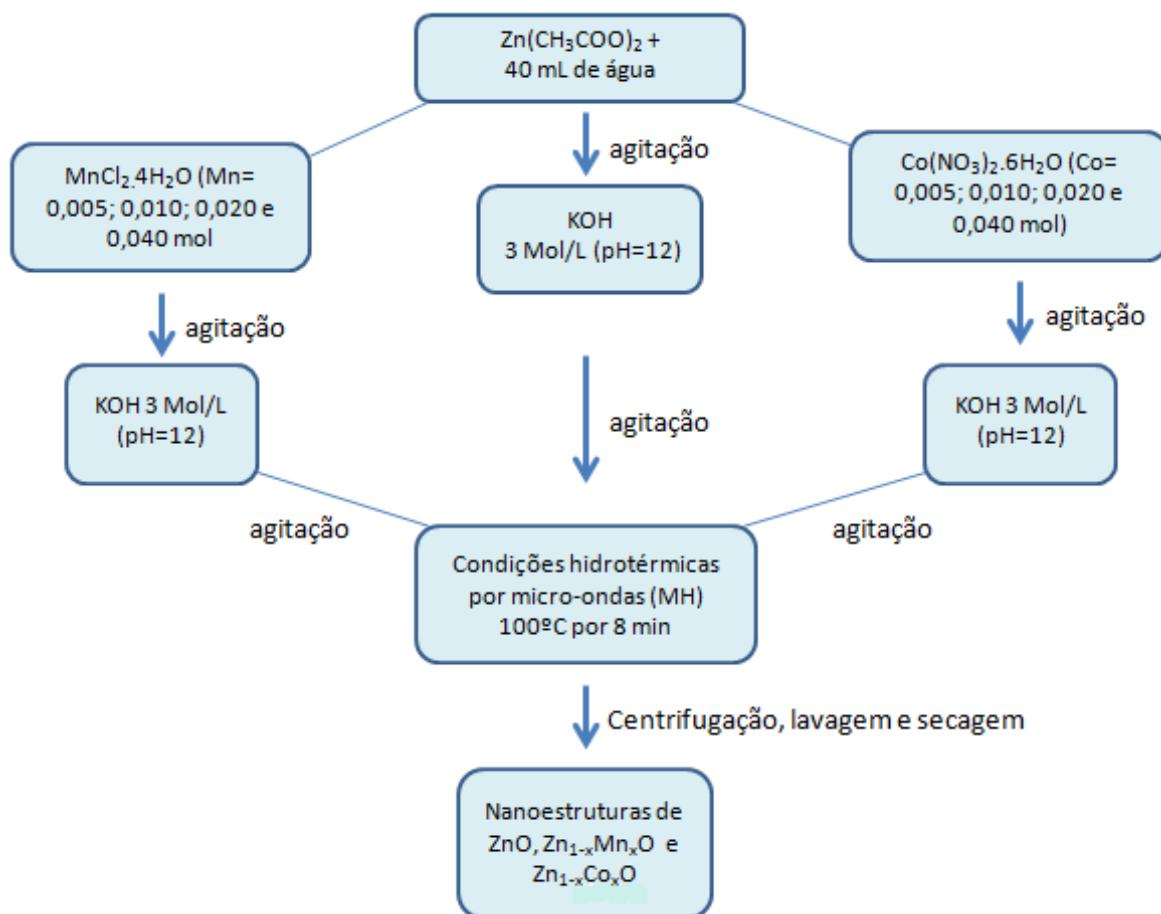


Figura 12. Fluxograma representativo da obtenção das amostras de ZnO , $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$.

3.3 Técnicas de caracterização

3.3.1 Difração de Raios X (DRX)

Para investigar a estrutura e cristalinidade dos pós de ZnO puro e dopado com íons Mn²⁺ e Co²⁺ preparados pelo método de aquecimento hidrotérmico de micro-ondas, medidas de difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação CuK α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 20 a 70° no modo 2 θ , com passo de 0,02° e com acumulação de 1s / ponto.

Os difratogramas das amostras foram comparados e analisados com base nas fichas cristalográficas padrão JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standard).

3.3.1.2 Método de Refinamento Rietveld

O método de Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas a partir de dados de difração de raios X ou nêutrons. Este método tem como característica fundamental o ajuste de um difratograma a um padrão difratométrico permitindo assim extrair informações da estrutura cristalina e informações analíticas dos sistemas analisados.

O termo refinamento pelo método refere-se ao processo de ajuste dos parâmetros utilizados na geração do padrão calculado para que seja o mais próximo do experimental, levando em consideração a sobreposição dos picos de todas as fases presentes e as contribuições da radiação de fundo (background). Para que o refinamento seja considerado satisfatório, a linha que representa o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e a linha de diferença deve equivaler a uma reta.

A partir do difratograma obtido, estas estruturas são refinadas de modo que o difratograma calculado se aproxime “o melhor possível” do difratograma observado. Isto pode ser verificado por meio de índices de concordância R_{Bragg}, R_{WP} e χ^2 .

- R_{Bragg} – é descrito como uma função das intensidades integradas e é o único parâmetro que avalia a qualidade do modelo estrutural refinado, já que a intensidade integrada está relacionada com a estrutura.

- R_{WP} – é descrito como uma função da média ponderada das intensidades calculadas e experimentais, e indica a qualidade do refinamento. Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo
- χ^2 – relaciona o valor estatístico que está sendo obtido para o refinamento (R_{WP}) com o valor estatisticamente esperado para o refinamento (R_{exp}).

As condições utilizadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram varredura em 2θ de 10° a 110° e passo angular de $0,02$. Os refinamentos foram realizados com o programa GSAS (General Structure Analysis System).

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

A caracterização morfológica e distribuição do tamanho das partículas foram determinadas diretamente por medidas de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG).

As morfologias das amostras de ZnO puro e dopadas com os íons Mn^{2+} e Co^{2+} foram obtidas com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo modelo Supra 35-VP (Carl Zeiss, Alemanha) operando com feixe de elétrons incidentes 6 kV. As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

A distribuição média do tamanho das partículas de ZnO foi obtida por meio da contagem das partículas (em torno de 100 partículas) das imagens de microscopia eletrônica utilizando o programa Image J. O cálculo de distribuição de frequências foi realizado pelo programa Origin 7.0.

3.3.3 Espectroscopia na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis)

Para as análises de espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis) foi utilizado um equipamento da marca Shimadzu UVPC 2501, no modo reflectância difusa

com um comprimento de onda na faixa de 200-800 nm. Utilizou-se sulfato de bário (BaSO_4) como material de referência.

Por espectroscopia de reflectância na região do visível foram observadas as bandas de transição eletrônica dos íons manganês e cobalto incorporados na rede do ZnO .

3.3.4 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas obtidas das amostras de ZnO puro e dopado com os íons Mn^{2+} e Co^{2+} para a identificação dos tipos de ligações e obtenção de informações sobre o grau de desordem da rede cristalina à curto alcance. Neste trabalho, as medidas de espectroscopia Raman com transformada de Fourier foram realizadas à temperatura ambiente com um espetrômetro modelo RFS100 (Bruker, Alemanha) equipado com laser de Nd-YAG, λ de 1064 nm, operado em 100 mW com uma resolução espectral de 4 cm^{-1} . As medidas foram realizadas no Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC) do Departamento de Química da Universidade Federal de São Carlos.

3.3.5 Fotoluminescência (FL)

A fotoluminescência associada às outras técnicas de caracterização permite uma avaliação do grau de ordem e desordem estrutural das amostras. O comprimento de onda de excitação ($\lambda = 350,7 \text{ nm}$) é fornecido por meio de um *laser* com íons de kriptônio (Coherent Innova). Uma potência de saída é ajustada de 200 a 800 mW utilizando-se filtros e prismas adequados para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda empregada no monocromador é de 200 nm. O monocromador (Thermal Jarrel–Ash Monospec 27) e uma fotomultiplicadora (Hamatsu R446) acoplados a um sistema de aquisição composto de um *lock-in* SR–530 são controlados através de um microcomputador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física da Universidade de São Paulo – campus de São Carlos.

A decomposição das bandas de emissão fotoluminescente foi realizada pelo programa PeakFit (versão 4.05) que permite identificar e quantificar os picos, a função

Gaussiana foi utilizada para ajuste de cada componente da banda larga de FL que foi determinada a área e sua porcentagem de área.

3.3.6 Ressonância paramagnética eletrônica

Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) é uma técnica baseada na absorção da radiação eletromagnética, geralmente na região de frequências de microondas, por uma amostra paramagnética colocada na presença de um campo magnético. Por ressonância paramagnética eletrônica foi possível obter informações sobre o estado de oxidação do íon Mn²⁺ e localização dos íons de metais de transição na rede do ZnO. Os espectros de RPE foram obtidos utilizando um espectrômetro da Bruker ESP – 300 de alta sensibilidade operando na banda-X na frequência de micro-ondas de aproximadamente 9,75 GHz.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção do trabalho serão apresentados e discutidos os resultados obtidos por difração de raios X (DRX), Método de Rietveld (MR), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia de reflectância na região do ultravioleta-visível (UV-vis), Raman e fotoluminescência. As medidas de Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas somente para o conjunto de amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$. A amostra de ZnO puro é a mesma para ambos os conjuntos de amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$ portanto, para melhor comparação os resultados dessa amostra foram colocados juntamente com os resultados e gráficos das amostras dopadas com íons Mn^{2+} e Co^{2+} .

4.1 Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

A Figura 13 ilustra os difratogramas de raios X para os materiais de $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x =$ concentração em mol de Mn^{2+}) sintetizadas à 100°C por 8 min pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Por análise dos difratogramas observa-se que em todas as amostras identificou-se os picos de difração correspondentes a estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO com ficha cristalográfica JCPDS nº 36-1451 e grupo espacial $P6_3mc$. As amostras apresentaram picos intensos, bem definidos e estreitos indicando uma organização estrutural à longo alcance. O pico de difração da amostra que contém 0,040 em mol de íons Mn^{2+} na estrutura apresentou-se deslocado para menores ângulos quando comparado com a amostra de ZnO puro, indicando a incorporação eficiente de íons Mn^{2+} na rede do óxido, como apresentado na Figura 14. Esse deslocamento devido à dopagem também foi observado por Dantas et al. (2008) e Ekambaram et al. (2007) devido à mudança dos parâmetros de rede com a substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Mn^{2+} .

A incorporação dos íons Mn^{2+} na rede do ZnO em menores concentrações foi realizada com eficiência sob condições hidrotérmicas com a obtenção de fase única para as amostras, indicando a formação de soluções sólidas, pela substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Mn^{2+} na rede do óxido. A partir da concentração de 0,040 em mol de Mn^{2+} , observam-se picos de difração correspondentes à fase $ZnMn_2O_4$ com ficha

cristalográfica JCPDS nº 24–1133, indicando a formação de segunda fase. Este composto se cristaliza numa estrutura tetragonal do tipo espinélio com grupo espacial I4₁/amd, sendo que seu pico de difração mais intenso está em $2\theta = 36,1^\circ$ (plano hkl (211)). A referida fase é constituída por íons Zn²⁺ ligados a oxigênios constituindo grupos tetraédricos ZnO₄ e íons Mn³⁺ ligados à oxigênios formando o grupo octaédrico MnO₆ [ZHAO et al., 2012].

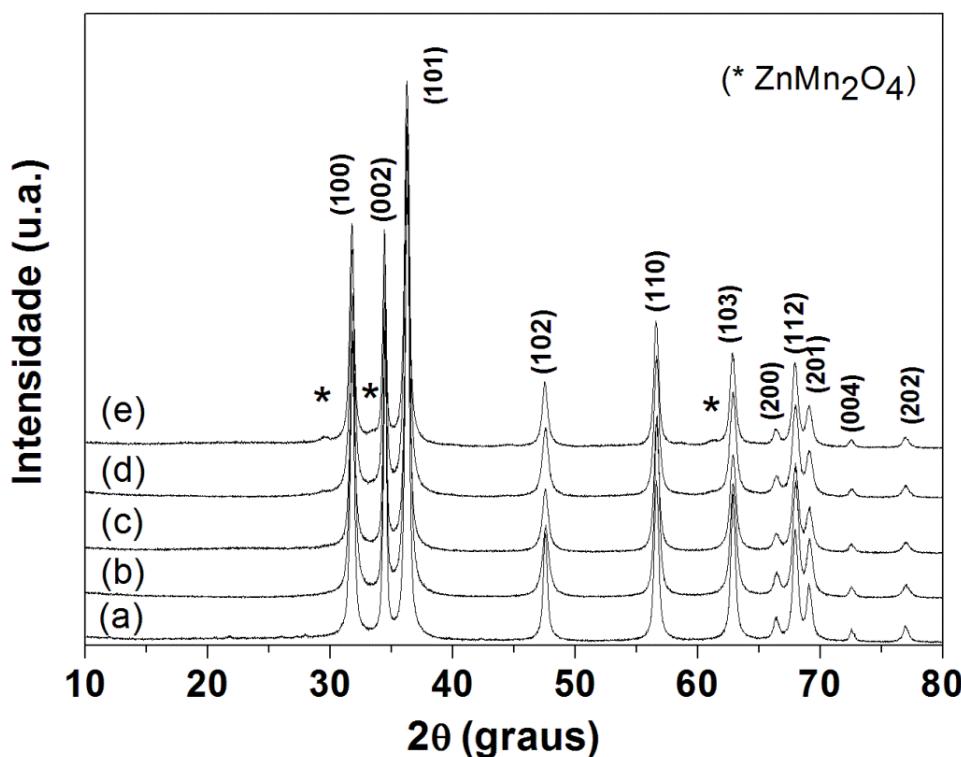


Figura 13: Difratogramas de raios X das amostras de Zn_{1-x}Mn_xO obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x= concentração em mol de Mn²⁺ (a) x=0,0 (b) x=0,005 (c) x=0,010 (d) x=0,020 (e) x=0,040.

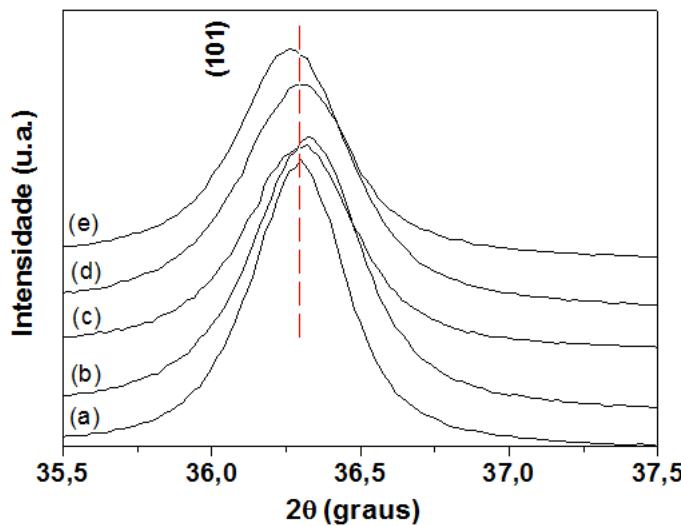


Figura 14. Região ampliada dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$, onde x = concentração em mol de Mn^{2+} (101) (a) $x=0,0$ (b) $x=0,005$ (c) $x=0,010$ (d) $x=0,020$ (e) $x=0,040$.

As Figuras 15, 16, 17, 18 e 19 apresentam os resultados obtidos para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ pelo refinamento Rietveld da estrutura através do programa *General Structure Analysis System* (GSAS) com a interface gráfica EXPGUI [LARSON et al., 2004]. Nesse método a estrutura cristalina é refinada de modo a fazer com que o difratograma calculado com base na estrutura cristalina se assemelhe ao máximo ao difratograma observado experimentalmente, representando, dessa forma, a melhor resolução para o refinamento e consequentemente a estrutura real. As Figuras mostram o perfil de difração calculado, o perfil obtido experimentalmente, a curva residual, que é a diferença entre o perfil calculado e o perfil de difração observado e também as posições de Bragg. Pode-se observar que, através dos difratogramas provenientes do refinamento, os ajustes das curvas correspondem qualitativamente de maneira muito consistente com os dados experimentais.

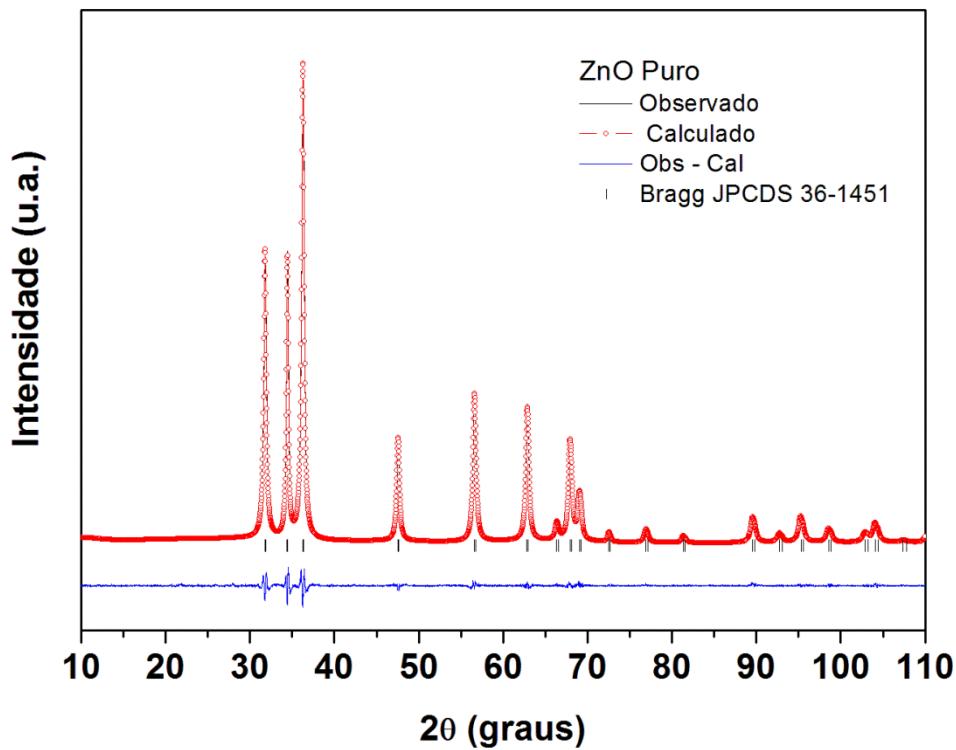


Figura 15. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de ZnO obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

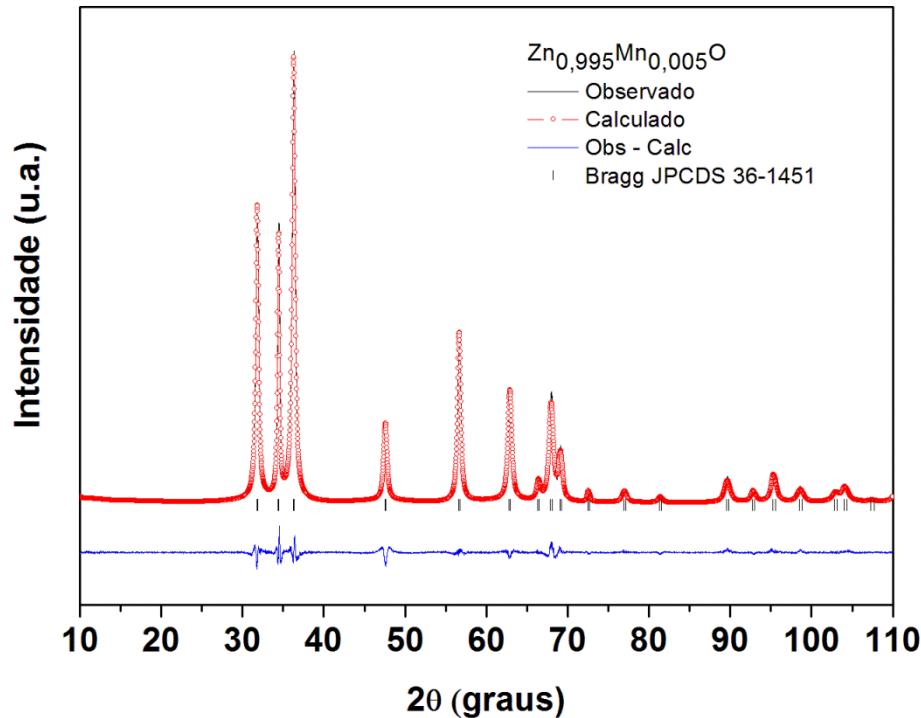


Figura 16. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de Zn_{0.995}Mn_{0.005}O obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

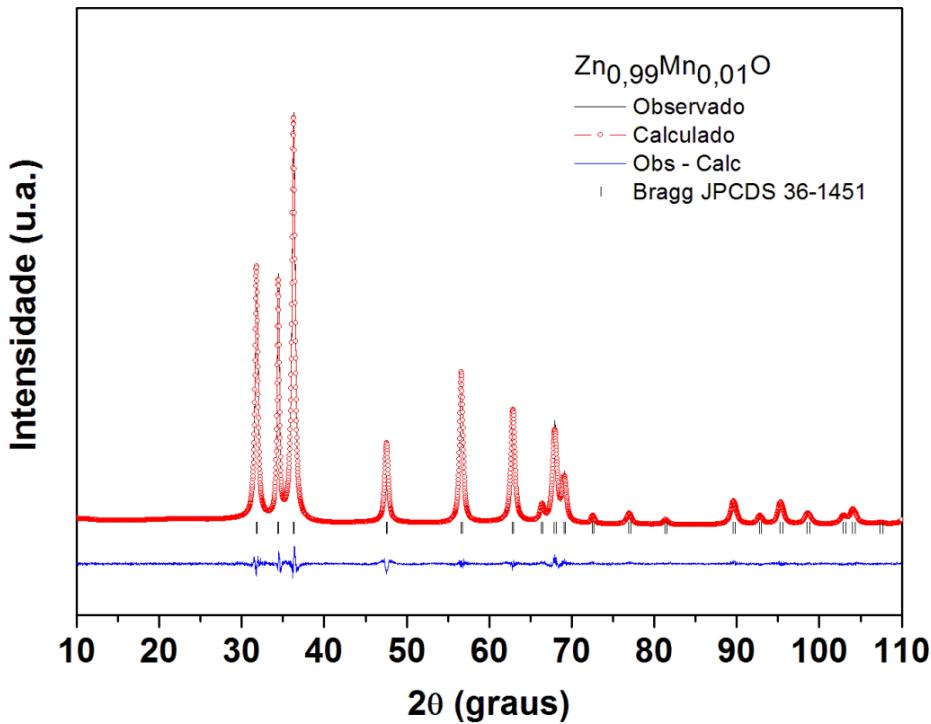


Figura 17. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0.99}Mn_{0.01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

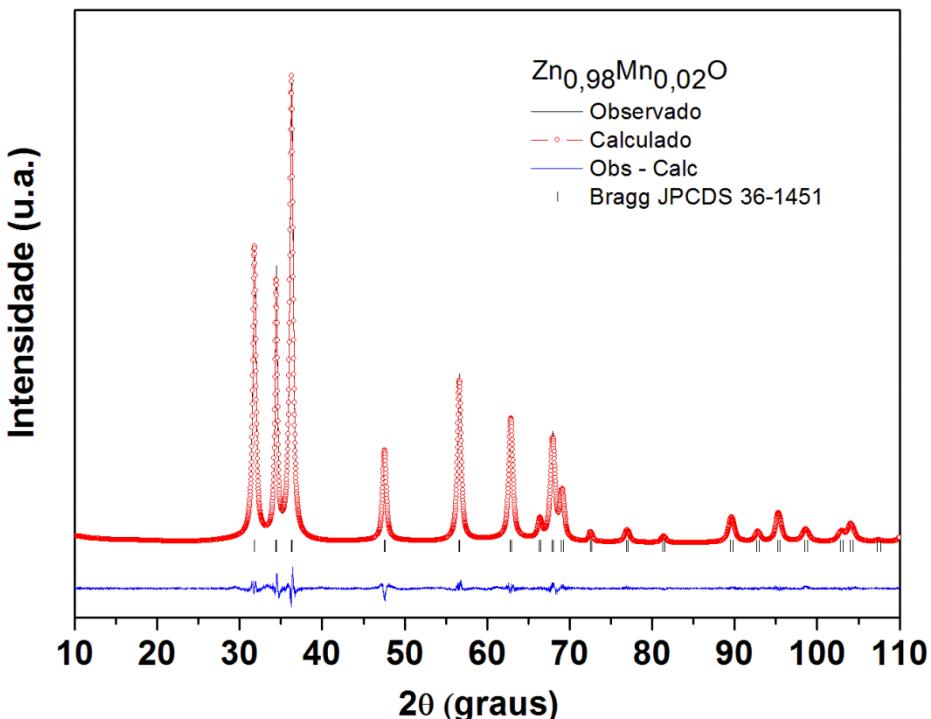


Figura 18. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

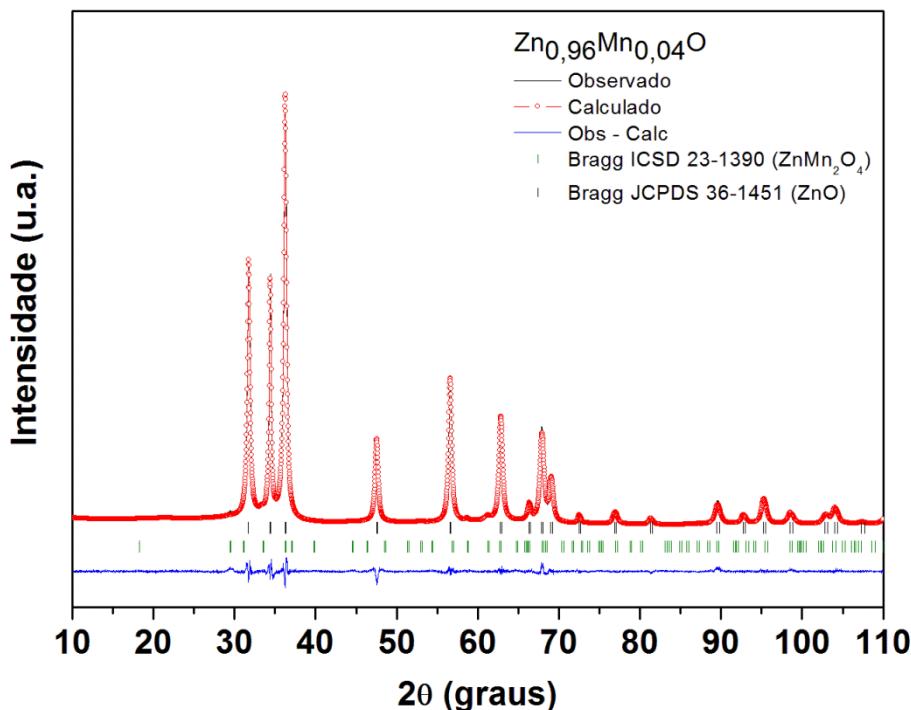


Figura 19. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0,96}Mn_{0,04}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento, R_{wp} , R_{bragg} e χ^2 , são exibidos na Tabela 2 em que os valores encontrados caracterizam uma boa correlação entre os difratogramas observados e os calculados. O refinamento foi realizado segundo a estrutura hexagonal do ZnO (JCPDS nº 36-1451) pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$ e para a amostra em que houve aparecimento de picos de segunda fase ($Zn_{1-x}Mn_xO$, $x=0,040$ mol de Mn^{2+}) foi considerada também a ficha da estrutura tetragonal do tipo espinélio $ZnMn_2O_4$ (JCPDS nº 24-1133) com grupo espacial $I4_1/amd$.

Tabela 2: Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras $Zn_{1-x}Mn_xO$.

$Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=\text{mol de } Mn^{2+}$)	$R_{wp}\text{ (%)}$	$R_{Bragg}\text{ (%)}$	χ^2
$x= 0,00$	5,78	1,02	1,76
$x= 0,005$	7,07	1,44	2,66
$x= 0,010$	6,55	1,56	2,01
$x= 0,020$	5,84	0,87	1,68
$x= 0,040$	6,21	2,74	1,81

Na Tabela 3 estão apresentados os parâmetros de cela unitária obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$.

$Zn_{1-x}Mn_xO$ (x=mol de Mn^{2+})	Parâmetros de rede (\AA) $a = b$	Parâmetros de rede (\AA) c	Volume da célula unitária (\AA^3)
x= 0,00	3,25268(11)	5,21078(18)	47,744(4)
x= 0,005	3,25188(4)	5,21219(9)	47,733(10)
x= 0,010	3,25149(4)	5,21088(9)	47,710(10)
x= 0,020	3,25249(4)	5,21217(4)	47,751(8)
x= 0,040	3,25257(16)	5,21246(26)	47,756(6)

Como também foi observado pelos resultados de raios X, em porcentagens maiores de dopante (x=0,040 mol de Mn^{2+}) houve formação da estrutura tetragonal do tipo espinélio $ZnMn_2O_4$. O refinamento rietveld realizado para essa amostra permitiu estimar os valores de cada fase formada, sendo que a porcentagem para o ZnO dopado com Mn^{2+} se apresentou em torno de 88,38% e para a fase $ZnMn_2O_4$ a porcentagem se apresentou em torno de 11,61 %.

Baseado nos raios iônicos e assumindo que o estado de valência do Mn é o 2+, o raio iônico do Mn^{2+} (0,66 \AA) é maior que o raio iônico do Zn^{2+} (0,60 \AA). Portanto, espera-se um aumento nos parâmetros de rede e volume da cela unitária à medida que a concentração de íons Mn^{2+} é incorporada. Para as amostras dopadas com 0,005 e 0,010 em mol de Mn^{2+} observa-se a diminuição dos parâmetros, possivelmente devido às baixas concentrações de íons dopantes e a ocupação de interstícios por esses íons. Para as amostras dopadas com 0,020 e 0,040 em mol de Mn^{2+} observa-se que ocorre um aumento tanto dos parâmetros de rede quanto do volume da cela unitária, indicando que houve substituição de íons Zn^{2+} (0,60 \AA) por íons Mn^{2+} (0,66 \AA) tetraedricamente [VETHANATHAN et al., 2011].

A Figura 20 ilustra a evolução do volume da cela em função da quantidade de Mn^{2+} adicionado à rede do óxido de zinco. Como pode-se observar, não existe uma tendência regular do volume da cela ao variar a concentração de íons Mn^{2+} .

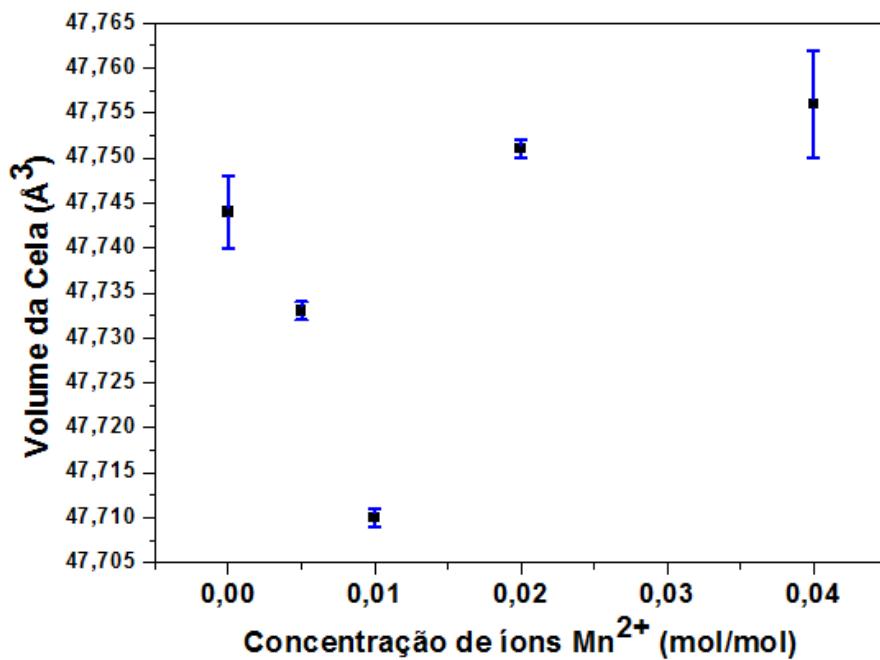


FIGURA 20. Volume da cela em função da concentração de íons Mn^{2+} adicionado à rede do óxido de zinco.

A partir dos difratogramas apresentados na Figura 21 para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ (x = concentração em mol de Co^{2+}), observa-se que houve a formação da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO (ficha cristalográfica JCPDS 36-1451 e grupo espacial $P6_3mc$) com picos intensos, bem definidos e estreitos indicando periodicidade estrutural à longo alcance. Entretanto para a amostra de ZnO dopada com 0,040 mol de íons Co^{2+} foram observados picos adicionais relacionados à formação da fase $ZnCo_2O_4$ referente à ficha cristalográfica (JCPDS nº 23-1390). Este composto se cristaliza numa estrutura cúbica do tipo espinélio com grupo espacial $Fd\bar{3}m$, sendo que seu pico de difração mais intenso está em $2\theta = 36,4^\circ$ (plano hkl (311)).

Como pode-se perceber também pelo difratograma da amostra de ZnO dopada com 0,040 em mol de Co^{2+} existem dois picos em torno de $11,5^\circ$ e $23,2^\circ$ (indicados por setas) que podem estar relacionados à fase lamelar HSL (hidroxissais lamelares) [BALTI et al., 2011]. De acordo com a literatura, [LI et al., 2008; POUL et al., 2000] essa fase é obtida em presença dos íons Cu^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , and Ni^{2+} a partir das fases

iniciais de hidroxissais lamelares (LHS-M, M= cobre, zinco, cobalto e níquel) sob condições hidrotérmicas em meio alcalino. Esses hidroxissais lamelares são definidos como compostos derivados de modificações estruturais da estrutura tipo brucita, onde uma fração dos grupos hidróxidos é substituída por outros ânions [LIANG et al., 2004].

A Figura 22 apresenta o pico de difração (101) das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com íons Co^{2+} . Após análise dos difratogramas percebe-se o pico da amostra dopada com 0,040 em mol de íons Co^{2+} se deslocou para menores ângulos quando comparados à amostra de ZnO, indicando a substituição dos íons Zn^{2+} pelos íons Co^{2+} na rede do óxido, conforme observado para os resultados de DRX das amostras dopadas com íons Mn^{2+} .

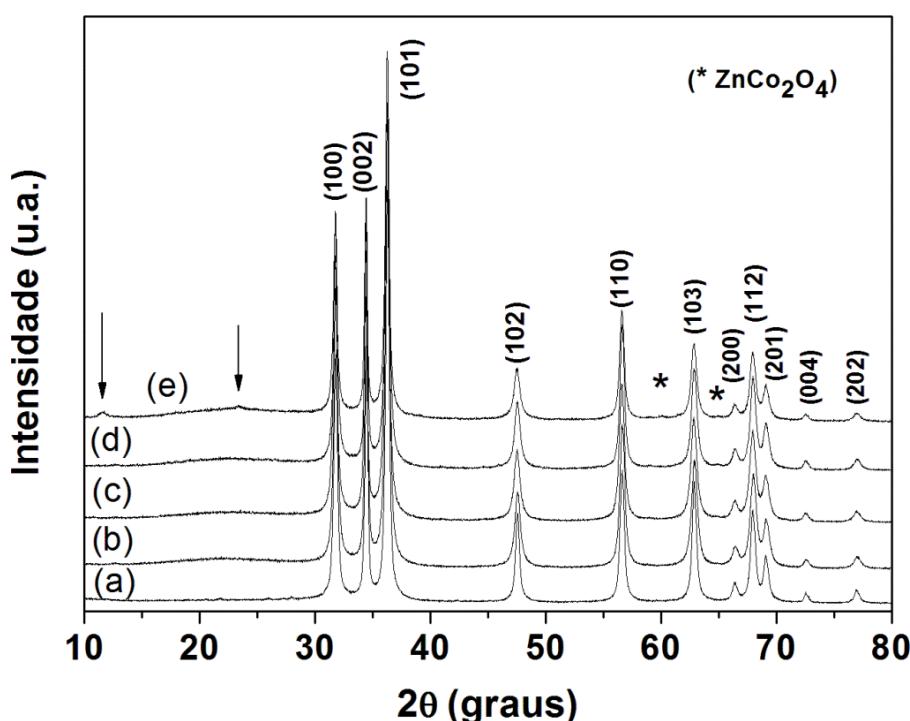


Figura 21: Difratogramas de raios X das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x = concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$ (b) $x=0,005$ (c) $x=0,010$ (d) $x=0,020$ (e) $x=0,040$.

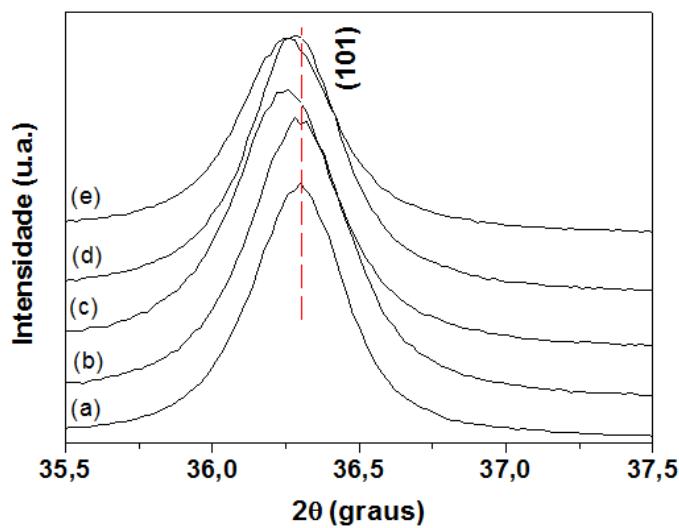


Figura 22. Região ampliada dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$, onde x = concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$ (b) $x=0,005$ (c) $x=0,010$ (d) $x=0,020$ (e) $x=0,040$.

Nas Figuras 23, 24 e 25, são apresentados os gráficos obtidos pelo refinamento Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,005; 0,010; 0,020$ em mol de Co^{2+}). O resultado de refinamento para a amostra de ZnO foi apresentada anteriormente na Figura 15. Para a amostra de ZnO dopado com 0,040 mol de Co^{2+} , o refinamento não foi realizado uma vez que a terceira fase, lamelar, não foi identificada pelo banco de dados, o que poderia comprometer a qualidade e obtenção dos resultados.

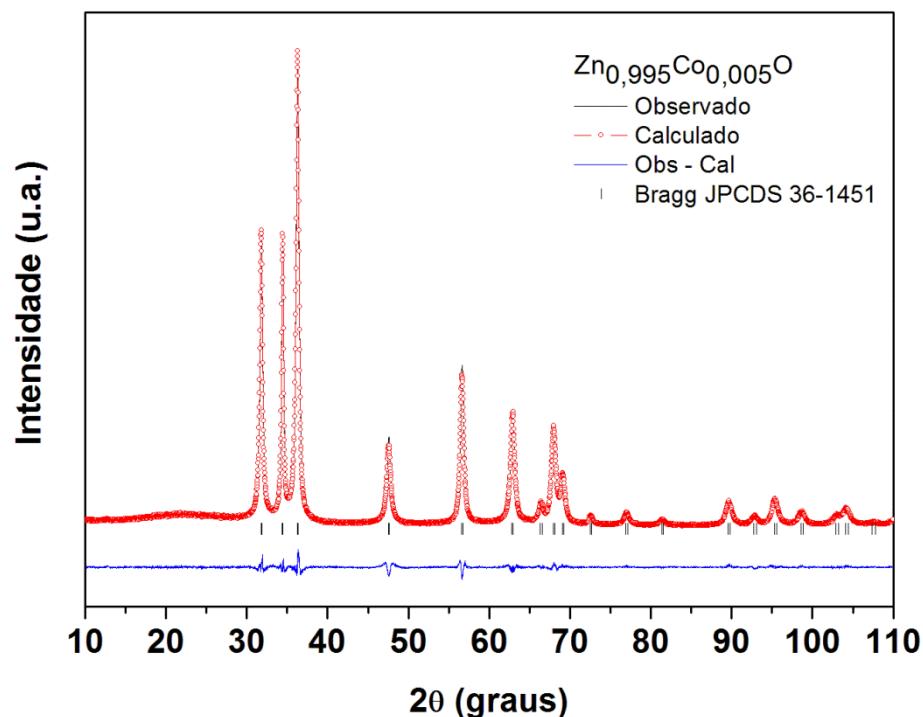


Figura 23. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0,995}Mn_{0,005}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

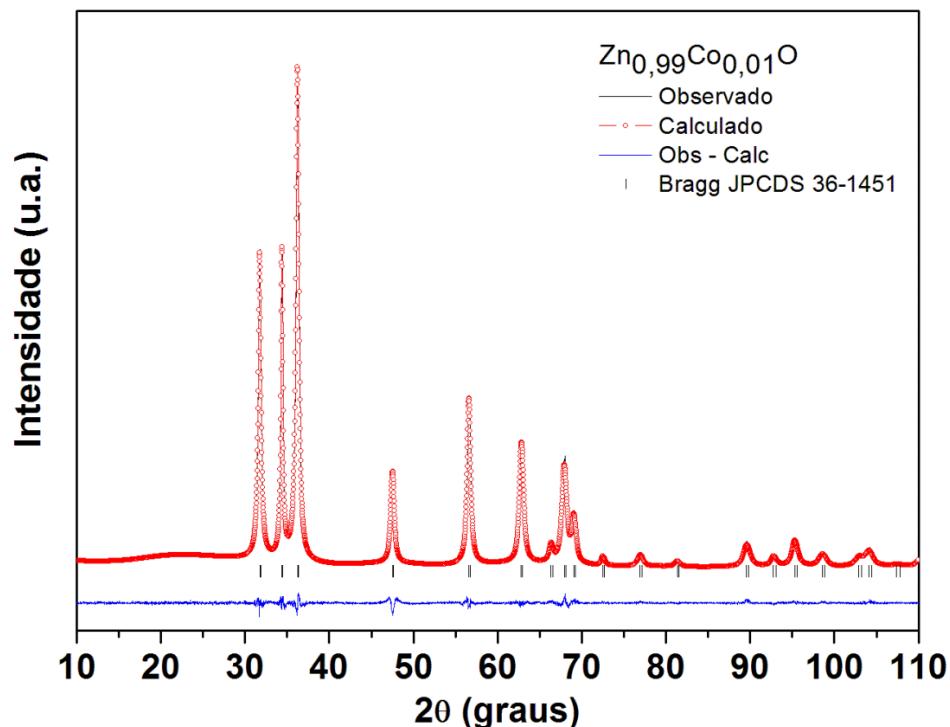


Figura 24. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0,99}Mn_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

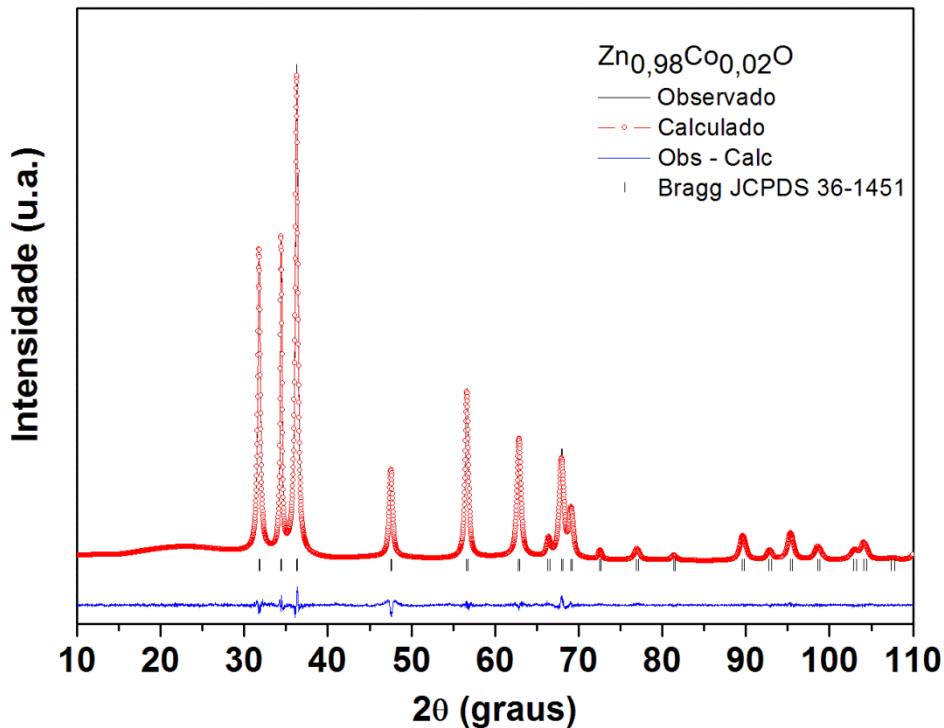


Figura 25. Resultados obtidos por Refinamento Rietveld para a amostra de $Zn_{0.98}Mn_{0.02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Os coeficientes de confiabilidade do refinamento, R_{wp} , R_{bragg} e χ^2 , são apresentados na Tabela 4 onde os valores encontrados caracterizam uma boa correlação entre os difratogramas observados e os calculados para as amostras dopadas com íons Co^{2+} . Para as amostras que apresentaram fases únicas o refinamento foi realizado segundo a estrutura hexagonal (JCPDS 36-1451) pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$. O refinamento da amostra de ZnO dopado com 0,040 mol de Co^{2+} não foi apresentado devido ao aparecimento de picos em 11,5° e 23,2° relacionados à formação da fase lamelar (HSL) que não foi identificada no banco de dados, o que comprometeria a qualidade e certeza dos resultados.

Tabela 4: Índices de qualidade de refinamento pelo Método de Rietveld para as amostras $Zn_{1-x}Co_xO$.

$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=mol de Co^{2+})	$R_{wp}(\%)$	$R_{Bragg}(\%)$	χ^2
x= 0,00	5,78	1,02	1,76
x= 0,005	5,21	0,84	1,87
x= 0,010	4,88	0,66	1,64
x= 0,020	5,19	0,37	1,80

Na Tabela 5 estão apresentados os parâmetros de cela unitária obtidos pelo refinamento de Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ com x = 0,0; 0,005; 0,010; 0,020 mol de cobalto obtidas a 100°C.

Tabela 5: Parâmetros de rede e volume da célula unitária para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$.

$Zn_{1-x}Co_xO$ (x=mol de Co^{2+})	Parâmetros de rede (Å) $a = b$	Parâmetros de rede (Å) c	Volume da célula unitária (Å³)
x= 0,00	3,25268(11)	5,21078(18)	47,744(4)
x= 0,005	3,25048(15)	5,20887(25)	47,662(6)
x= 0,010	3,25076(15)	5,20979(15)	47,678(2)
x= 0,020	3,25066(3)	5,20981(3)	47,676(0)

Na estrutura wurtzita do ZnO, o íon Zn^{2+} possui coordenação tetraédrica com raio iônico de 0,60 Å, já o íon Co^{2+} na mesma estrutura, com coordenação tetraédrica, deve assumir o raio iônico de 0,58 Å, muito pouco diferente do raio iônico do Zn^{2+} [LOAN et al. 2009]. Dada a semelhança no tamanho dos raios iônicos destes íons, é de se esperar que na dopagem da matriz de ZnO com o Co^{2+} , em que os íons Co^{2+} substituem os íons Zn^{2+} assumindo sua posição na estrutura, este não introduza distorções significativas na mesma. Com a inserção de íons Co^{2+} na rede do óxido o que se pode observar é o decréscimo dos parâmetros de rede em relação aos parâmetros de

rede da amostra de óxido de zinco, de modo que os resultados obtidos pelo refinamento indicam o caráter substitucional da dopagem do ZnO com íons Co^{2+} em concentrações mais baixas de dopante ($x= 0,005; 0,010; 0,020$).

A Figura 26 ilustra a evolução do volume da cela em função da quantidade de íons Co^{2+} adicionado à rede do óxido de zinco. Como pode observar-se, o volume da cela diminuiu à medida que aumentou a concentração dos íons dopantes em relação ao ZnO, causados pela perturbação nos parâmetros de cela à medida que o íon compõe a rede do ZnO.

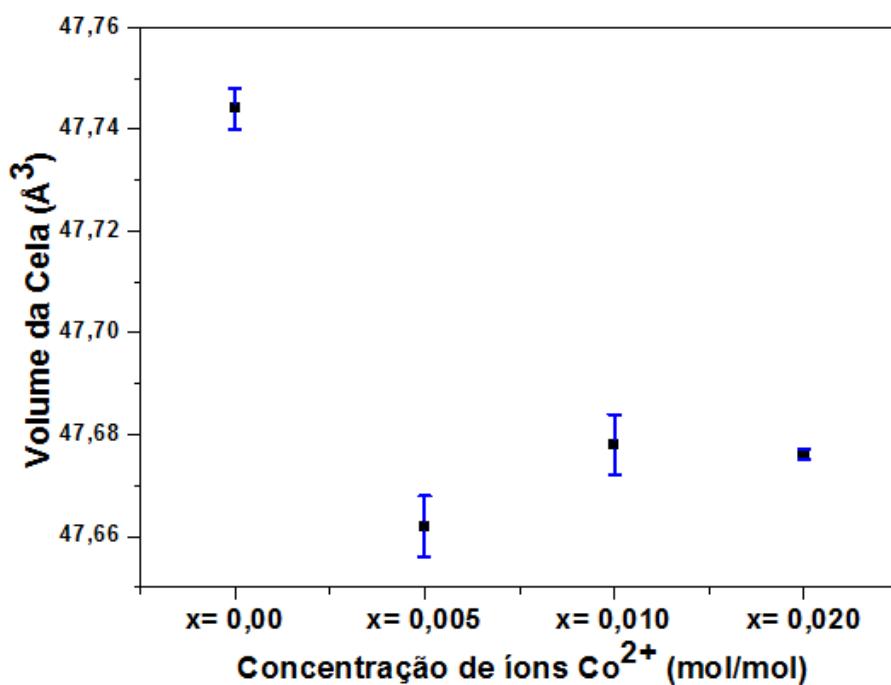


FIGURA 26. Volume da cela em função da concentração de íons Co^{2+} adicionado à rede do óxido de zinco para as amostras obtidas a 100°C.

4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV)

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) referentes às amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}$ estão apresentadas na Figura 27. Ao lado das imagens de microscopia são apresentados os respectivos histogramas que ilustram a distribuição média do tamanho das partículas. Os histogramas foram construídos a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas.

Na Figura 27 observa-se que a imagem de microscopia da amostra de ZnO apresenta estruturas com formas irregulares e variação no tamanho das partículas. A incorporação crescente de íons Mn^{2+} afeta a morfologia e o crescimento das nanopartículas. À medida que se incorporou Mn^{2+} na rede cristalina do óxido de zinco observou-se uma maior homogeneidade em relação à forma arredondada e ao tamanho das partículas, indicando que a incorporação de íons Mn^{2+} foi importante para modificar a morfologia do material.

Além da regularidade na forma das partículas, a presença dos íons Mn^{2+} na estrutura promoveu uma diminuição do tamanho das mesmas, conforme observado pelos histogramas apresentados na Figura 27. Observa-se pela figura que a amostra de ZnO apresenta uma ampla faixa de distribuição de tamanho das nanoestruturas entre 40 e 100 nm e um tamanho médio de 89 nm. A amostra de ZnO dopado com 0,005 em mol de Mn^{2+} apresentou tamanho médio de 68 nm, sendo que as partículas apresentaram distribuição de tamanho entre 40 e 80 nm. A amostra de ZnO dopado com 0,01 em mol de Mn^{2+} apresentou tamanho médio de 66 nm e distribuição de tamanho das partículas entre 30 e 80 nm. Para as amostras dopadas com 0,020 e 0,040 em mol de Mn^{2+} foram observados menores faixas de distribuição de tamanho de partículas e tamanhos médios de 58 e 47 nm, respectivamente.

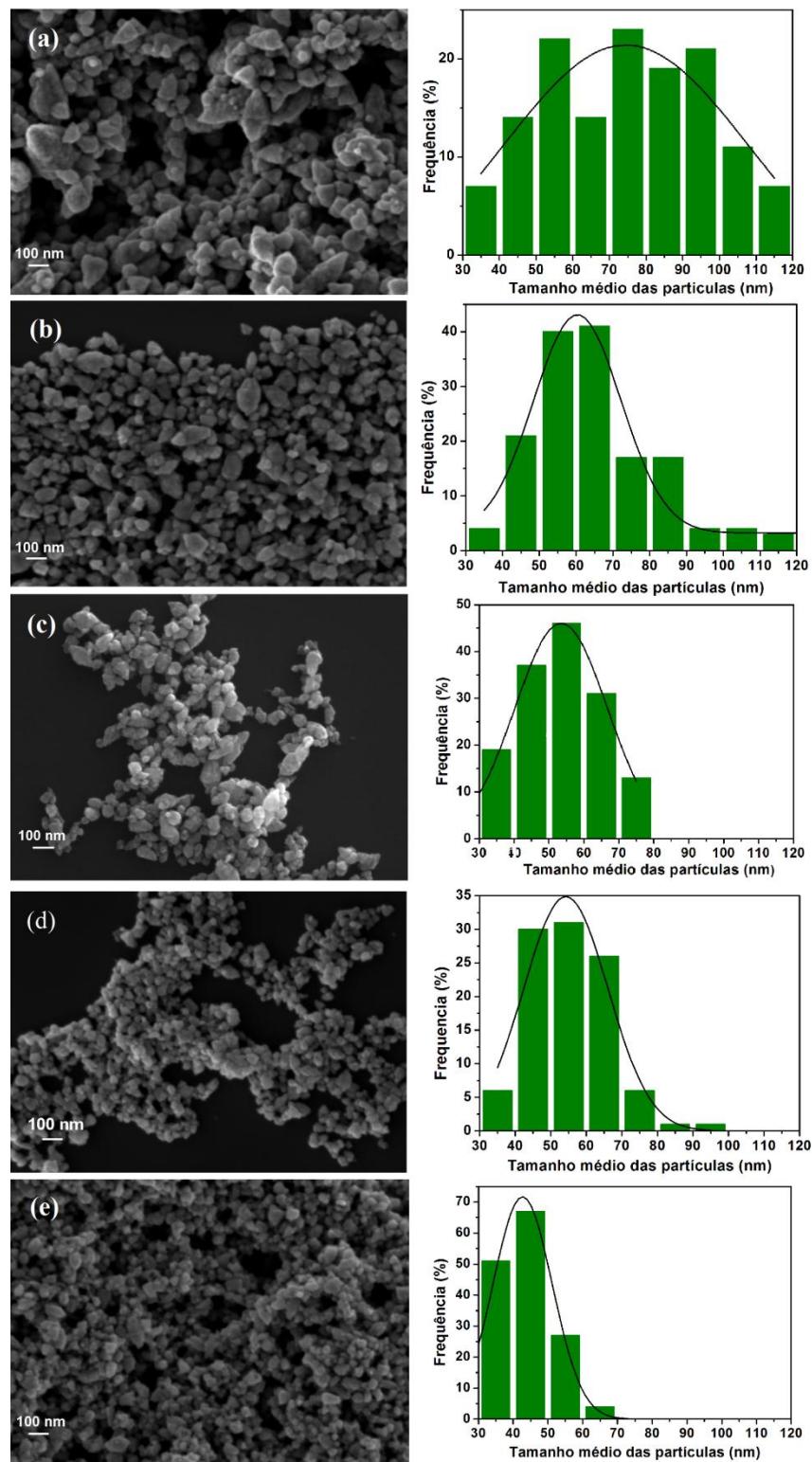


Figura 27. Imagens de MEV-FEG e seus respectivos histogramas de distribuição do tamanho de partículas (à direita) das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,020$ e (e) $x=0,040$.

Imagens de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG) referentes às amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x = 0,005; 0,010; 0,020$ e $0,040$ em mol de Co^{2+}) estão ilustradas na Figura 28. A microscopia referente à amostra de ZnO puro foi apresentada na Figura 27. Ao lado das imagens de microscopia são apresentados os respectivos histogramas que ilustram a distribuição média do tamanho das partículas. Os histogramas foram construídos a partir da contagem de aproximadamente 100 partículas.

A partir da Figura 28 observa-se que as morfologias obtidas para as amostras apresentam estruturas com formas alongadas. Ao se comparar as imagens das amostras dopadas com íons Co^{2+} com a imagem da amostra de ZnO puro observou-se que não houve variação significativa em suas morfologias à medida que a concentração dos íons Co^{2+} aumentou. A partir da microscopia da amostra dopada com 2% em mol de Co, verifica-se a formação de partículas com formato triangular e também aglomeradas como ilustrado na Figura 28-d.

Por meio dos histogramas verifica-se que o tamanho das nanopartículas de ZnO dopado não variam muito com o aumento da concentração de íons Co^{2+} . A amostra de ZnO dopado com 0,5% de cobalto apresentou uma distribuição na faixa de 60 a 120 nm e um tamanho médio de partículas de 92 nm, as amostras de ZnO dopado com 1 e 2% de cobalto apresentaram distribuições nas faixas de 90 a 140 e 60 a 140 e tamanhos médios de partículas de 107 e 104 nm respectivamente. Já as partículas da amostra de ZnO dopada com 4% de Co^{2+} apresentaram tamanho médio de 83 nm e distribuição de tamanho entre 50-110 nm.

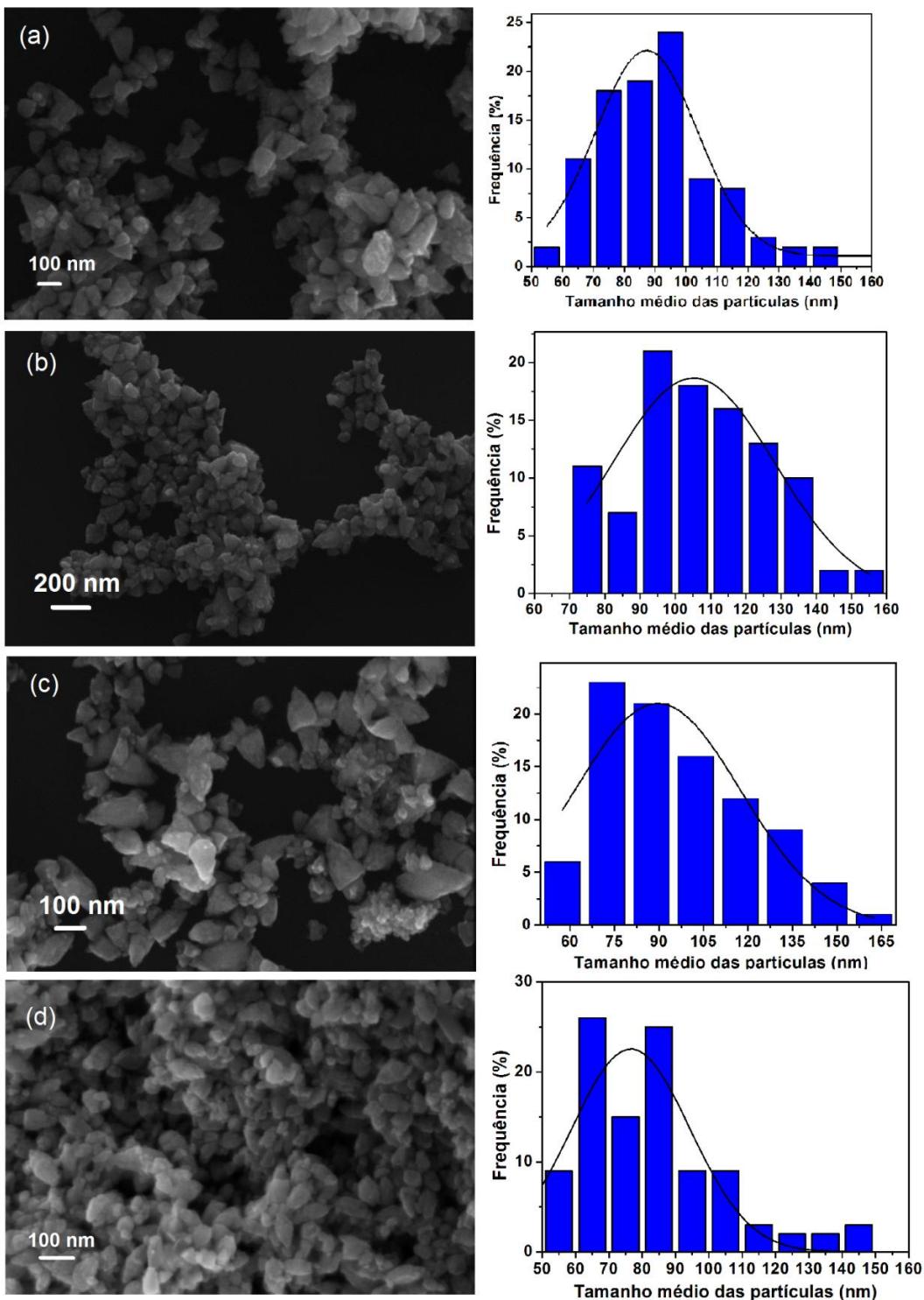


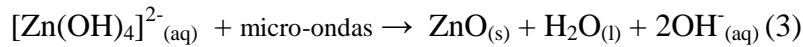
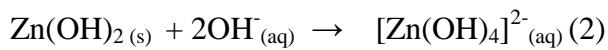
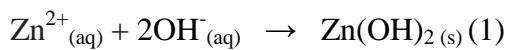
Figure 28. Imagens de MEV-FEG e seus respectivos histogramas de distribuição do tamanho de partículas (à direita) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração de íons Co^{2+} (a) $x=0,005$; (b) $x=0,010$; (c) $x=0,020$ e (d) $x=0,040$.

Sob as condições de crescimento proporcionadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, a introdução das ondas eletromagnéticas oferece significativas vantagens em relação a outros métodos de síntese. O rápido aquecimento sob condições de temperatura e pressão permite alta mobilidade dos íons dissolvidos e acelera as partículas a altas velocidades, levando à formação de um material com homogênea distribuição em um baixo tempo de síntese [MOURA et al., 2010].

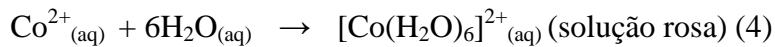
Durante a síntese, com a adição da base à solução contendo acetato de zinco, os íons Zn^{2+} reagem com os grupos OH^- , formando o precipitado $Zn(OH)_2$. Em excesso de OH^- em solução o precipitado $Zn(OH)_2$, que é instável em pH alto, se dissolve e reage com os íons OH^- formando $[Zn(OH)_4]^{2-}$, estável em pH alto (equações de 1 à 3). As micro-ondas podem ser absorvidas pelas ligações polares das moléculas da água, enfraquecendo as interações entre as esferas de hidratação e os íons Zn^{2+} e consequentemente, facilitando a reação de formação dos primeiros núcleos de ZnO , levando ao crescimento do cristal [OLIVEIRA, A. L. M., 2009].

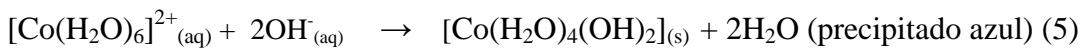
A influência dos íons de metais de transição nas reações químicas e na formação das nanopartículas também deve ser levada em consideração. Como apresentado por Yanmei et al (2007), a concentração de dopantes interfere diretamente na nucleação dos nanocristais de óxido de zinco. Em solução os íons Mn^{2+} e Co^{2+} permaneceram octaédricamente coordenados até a adição dos íons OH^- , em que há a formação de seus respectivos hidróxidos e posterior nucleação em cristais de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Mn^{2+}$ e Co^{2+}).

As equações de 1 à 8 representam as reações químicas envolvidas para a obtenção dos materiais $Zn_{1-x}M_xO$ ($M=Mn^{2+}$ e Co^{2+}):



A partir da adição dos íons de metais de transição, os íons Co^{2+} e Mn^{2+} formam as espécies apresentadas nas equações de 4 à 9:

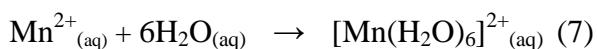




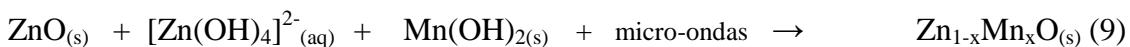
A partir do aquecimento por micro-ondas, os hidróxidos se decompõem para formar os materiais de ZnO dopado com íons Co²⁺:



Para as amostras dopadas com Mn²⁺ o mecanismo de reação envolve as seguintes reações químicas:



A partir do aquecimento por micro-ondas, os hidróxidos se decompõem para formar os compostos de ZnO dopado com íons Mn²⁺.



4.3 Espectroscopia Raman

Neste estudo os pós de Zn_{1-x}Mn_xO e Zn_{1-x}Co_xO, obtidos pelo método hidrotérmico de micro-ondas à temperatura de 100°C e tempo de síntese de 8 min, foram analisados por espectroscopia Raman à temperatura ambiente para a identificação das bandas e modos vibracionais e entender o feito dos íons Mn²⁺ e Co²⁺ na estrutura do óxido de zinco.

A célula unitária hexagonal do ZnO do tipo wurtzita pertence ao grupo espacial P6₃mc (C_{6v}⁴). Baseado nestes dados e na teoria de grupo, o óxido de zinco apresenta oito conjuntos de modo Raman óticos (modos fônon) no ponto Γ da zona de Brillouin no monocrystal de ZnO, sendo descrito da seguinte forma pela equação 10:

$$\Gamma = \text{A}_1 + \text{A}_2 + \text{B}_1 + \text{B}_2 + 2\text{E}_1 + 2\text{E}_2 \quad (10)$$

Os modos vibracionais A_1 , E_1 e E_2 são ativos no Raman [GAO et al., 2006]. Os modos A_1 e E_1 (polares) e os dois modos E_2 são ativos na espectroscopia Raman enquanto os modos B_1 são inativos (modos silenciosos). Os modos A_1 e E_1 são divididos em fônonos ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 (não polar) possui duas frequências, $E_2(H)$ e $E_2(L)$ que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente [SHARMA et al., 2011].

Os espectros Raman referentes às amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ envolvendo a faixa de 50 a 850 cm^{-1} estão apresentados na Figura 29. Para estudar os efeitos de dopagem nas amostras, foi necessário fazer inicialmente uma identificação das bandas características do ZnO. A partir do espectro Raman da amostra de ZnO puro observa-se uma banda forte em 89 cm^{-1} e uma banda estreita localizada em 435 cm^{-1} atribuídas ao modo vibracional E_{2L} e E_{2H} respectivamente características à fase wurtzita do ZnO. O pico localizado em 204 cm^{-1} foi designado como o modo fônon de segunda ordem $2E_{2L}$. A banda localizada em torno de 332 cm^{-1} e pode ser atribuída ao modo Raman de segunda ordem resultante da zona de fronteira dos fônonos $E_{2H} - E_{2L}$. A banda situada em 536 cm^{-1} corresponde ao modo vibracional E_1 (LO) relacionado à deficiência em oxigênio. Em torno de 640 cm^{-1} foi observada uma banda que foi relacionada a um modo TA+LO intrínseco do ZnO [GUO et al., 2009]. A banda atribuída à relação ordem-desordem estrutural do ZnO ($A_1(\text{TO})$) em torno de 380 cm^{-1} não foi observada no espectros de Raman. A banda em torno de 410 cm^{-1} referente ao modo ($E_1\text{TO}$) foi encoberta formando uma banda larga juntamente com o modo E_{2H} localizado em torno de 435 cm^{-1} , esse fato pode ser comprovado pelo espectro Raman apresentado na Figura 30, em que a banda larga foi decomposta nessas duas regiões para a amostra de ZnO.

Os espectros Raman das amostras dopadas com íons Mn^{2+} apresentaram o modo vibracional E_{2H} em 435 cm^{-1} indicando a formação da estrutura hexagonal do tipo wurtzita, o que é consistente com os resultados de DRX. Entretanto, a intensidade dessa banda diminuiu à medida que se aumentou a concentração de Mn^{2+} ($x=0,5; 1,0; 2,0$ e 4,0 % em mol de Mn^{2+} na rede do óxido), indicando uma diminuição da cristalinidade do material. Essa perda de cristalinidade pode ser causada pela formação de “clusters” e a geração de defeitos como vacâncias e a presença de átomos intersticiais na estrutura [WANG et al., 2006].

De acordo com os resultados de DRX e refinamento Rietveld mostrados nas Figuras 13 e 19, a amostra dopada com 4% em mol de Mn^{2+} apresentou a formação da segunda fase $ZnMn_2O_4$. Sharma et al. (2011) relatou o aparecimento do modo vibracional em torno de 680 cm^{-1} e atribuiu a origem desse modo à formação da fase $ZnMn_2O_4$ em amostras formadas com altas concentrações de manganês dopante [SHARMA; GAYEN et al., 2011]. Tal resultado pode ser confirmado pelo trabalho de Li et al. (2011) que apresentou a formação do composto $ZnMn_2O_4$ e sua análise estrutural. Entretanto nos espectros Raman das amostras dopadas com íons Mn^{2+} nenhum modo adicional relacionado à segunda fase foi observado.

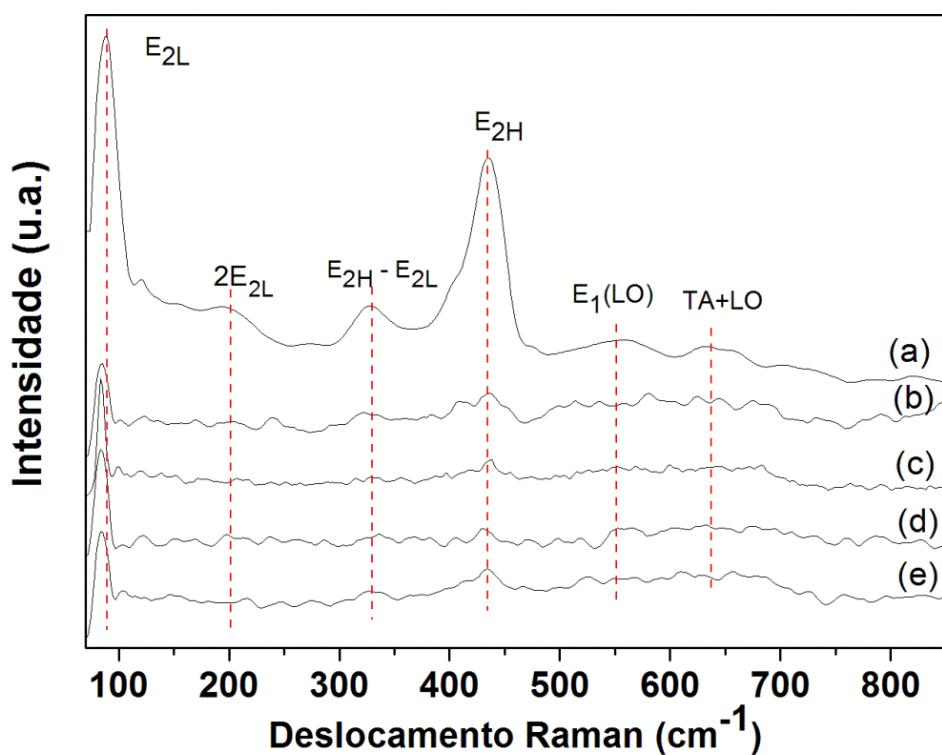


Figura 29. Espectros Raman dos pós de $Zn_{1-x}Mn_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração em mol de Mn^{2+} (a) $x=0,0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,020$ e (e) $x=0,040$.

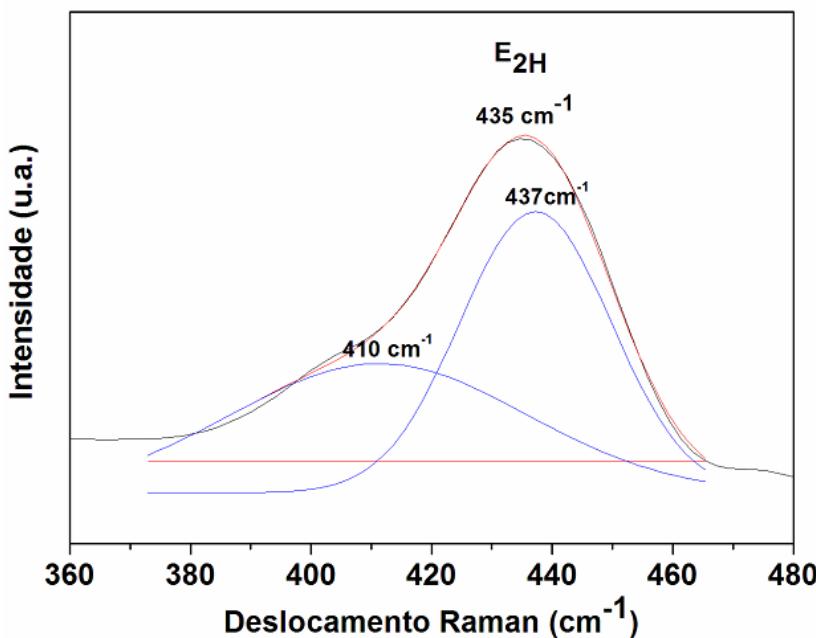


Figura 30. Região ampliada do espectro Raman da amostra de ZnO puro envolvendo a decomposição da banda larga em torno de 360 cm^{-1} e 480 cm^{-1} .

Na Figura 31, são apresentados os espectros Raman das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ na faixa de 80 a 850 cm^{-1} .

As bandas em aproximadamente 90 , 332 e 435 cm^{-1} próprias da estrutura wurtzita do ZnO estão presentes em todas as amostras dopadas com diferentes concentrações de íons Co^{2+} . A intensidade do modo Raman em 435 cm^{-1} [$E_2\text{H}$] decresce à medida que os íons Co^{2+} são incorporados à rede do ZnO, indicando o aumento da desordem estrutural à curto alcance [CHANG et al., 2012].

Nos espectros Raman das amostras dopadas com íons Co^{2+} são observados modos adicionais que podem ser associados ao dopante e a outras possíveis fases. Observa-se um banda em torno de 490 cm^{-1} para as amostras de ZnO dopado com $0,010$; $0,020$ e $0,040$ em mol de íons Co^{2+} , o que sugere uma relação direta com a incorporação dos íons dopantes. Hadžić et al. (2013) atribuíram os picos adicionais das amostras dopadas, localizados em 475 e 520 cm^{-1} , aos modos E_g e F_{2g} da fase ZnCo_2O_4 , como também foi apresentado por M. Bouchard et al. (2010). Uma pequena quantidade de fases secundárias formadas provavelmente não foi detectada por DRX devido à resolução limitada do equipamento de DRX enquanto que pela espectroscopia Raman foi possível detectar, em baixas concentrações de dopante, bandas relacionadas à fase ZnCo_2O_4 .

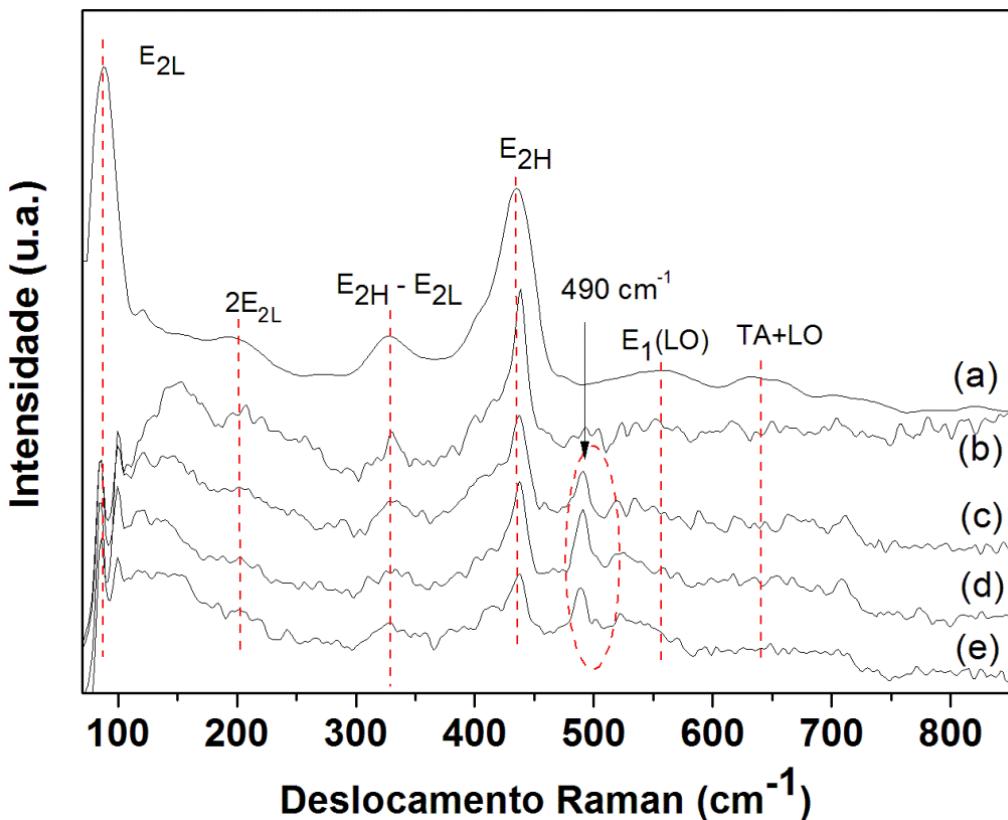


Figura 31. Espectros Raman dos pós de $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x =concentração em mol de Co^{2+} (a) $x=0,0$; (b) $x=0,005$; (c) $x=0,010$; (d) $x=0,020$ e (e) $x=0,040$.

4.4 Espectroscopia na região do Ultra Violeta-visível (UV-vis)

Os espectros de absorbância no UV-vis para as amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x =concentração em mol de Mn^{2+}) estão apresentados na Figura 32. As bandas largas e fracas observadas em torno de 701, 601 e 520 nm podem estar relacionadas às transições dos íons Mn^{2+} na rede do ZnO . Essa ampla faixa de absorção é atribuída como transição d-d do estado fundamental 6A_1 aos estados excitados 4T_1 , 4T_2 , e 4E , 4A_1 do íon Mn^{2+} , que surgem devido à separação do campo cristalino do estado 4G de íons livres de Mn^{2+} dentro do *band gap* largo do ZnO em sítios tetraédricos [BIGGS et al., 2009]. A faixa de absorção entre 488 e 550 nm, centrada em 520 nm, correspondente à transições d-d do estado fundamental 6A_1 aos estados excitados $^4A_{1g}$, 4E_g referentes aos íons Mn^{2+} não

podem ser resolvidas e podem ocorrer em coordenações tetraédricas ou octaédricas [KEPPLER et al., 1992; YANMEI et al., 2010].

Segundo Singh et al. (2004) a banda de absorção localizada em 494 nm está relacionada à transição permitida por spin do estado fundamental 5E_g ao estado excitado $^5T_{2g}$ dos íons Mn³⁺ em sítios octaédricos. Segundo Castañeda et al. (2006) a banda larga e pouco intensa centrada em 680 nm pode caracterizar mecanismos de transferência de carga do tipo Mn²⁺ → Mn³⁺.

Nos espectros de absorbância da Figura 32 observa-se que as bandas de absorção são suaves e pouco definidas, o que dificulta a distinção entre as transições eletrônicas dos íons Mn²⁺ e Mn³⁺ e a determinação dos sítios de ocupação na estrutura.

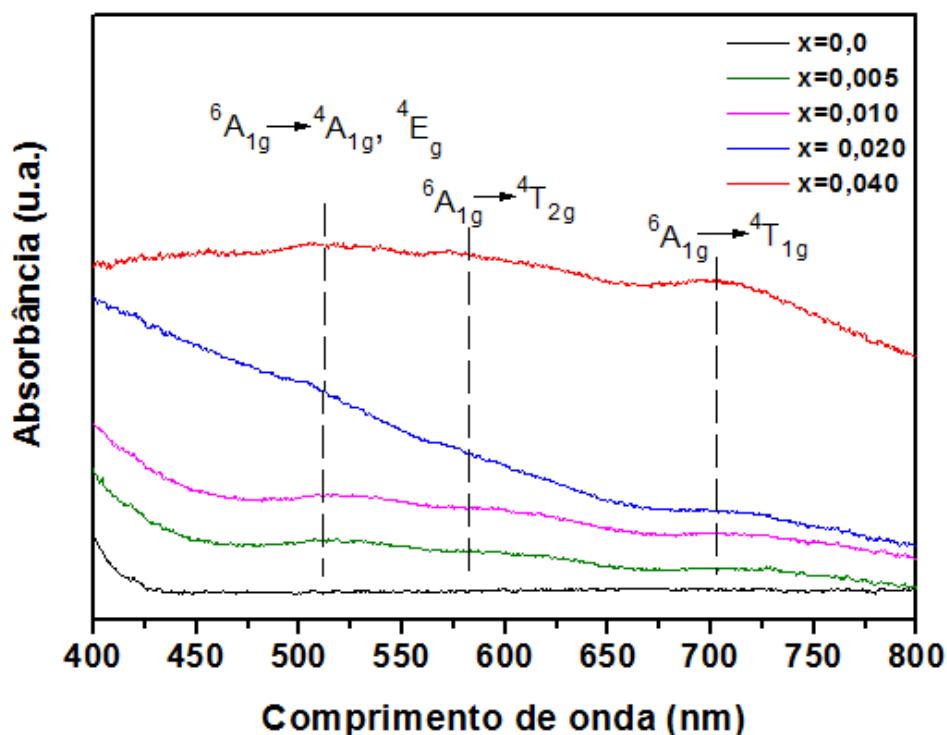


Figura 32. Espectros de absorbância no UV-vis das amostras de Zn_{1-x}Mn_xO obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x=quantidade em mol de Mn²⁺.

Os valores de *band gap* dos materiais foram estimados pela extrapolação da parte linear da curva utilizando o método proposto por Kubelka-Munk [KUBELKA et al., 1931], em que as medidas de espectroscopia no UV-vis no modo de reflectância

foram convertidos para $(F(R)hv)^2$, obtendo-se um gráfico de $(F(R)hv)^2$ em função de energia (eV). A equação de Kubelka-Munk em qualquer comprimento de onda é dada pela equação (11) abaixo:

$$F(R_\infty) = (1-R_\infty)^2/2R_\infty = K/S \quad (11)$$

O gap óptico (E_{gap}) e o coeficiente de absorção de um óxido semicondutor (α) estão relacionados por meio da equação (12):

$$\alpha h\nu = C_1(R_\infty(h\nu - E_{gap})^n \quad (12)$$

Onde, α é o coeficiente de absorção linear, $h\nu$ é a energia dos fótons, C_1 é uma constante de proporcionalidade, E_{gap} é o gap óptico e n é uma constante associada a diferentes tipos de transição eletrônica ($n = 1/2$ para transições permitidas e diretas, $n = 2$ para transições indiretas permitidas, $n = 3/2$ para transições diretas proibidas e $n = 3$ para transições indiretas e proibidas).

A Figura 33 apresenta a curva de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de ZnO, com o intuito de mostrar como foram obtidos os valores de *band gap* para todas as amostras obtidas.

Os valores de *band gap* para as amostras de ZnO puro e ZnO dopado com íons Mn^{2+} apresentaram-se próximos, sendo que a amostra de ZnO apresentou um valor de 3,24 eV enquanto as amostras dopadas apresentaram um valor médio em torno de 3,21 eV.

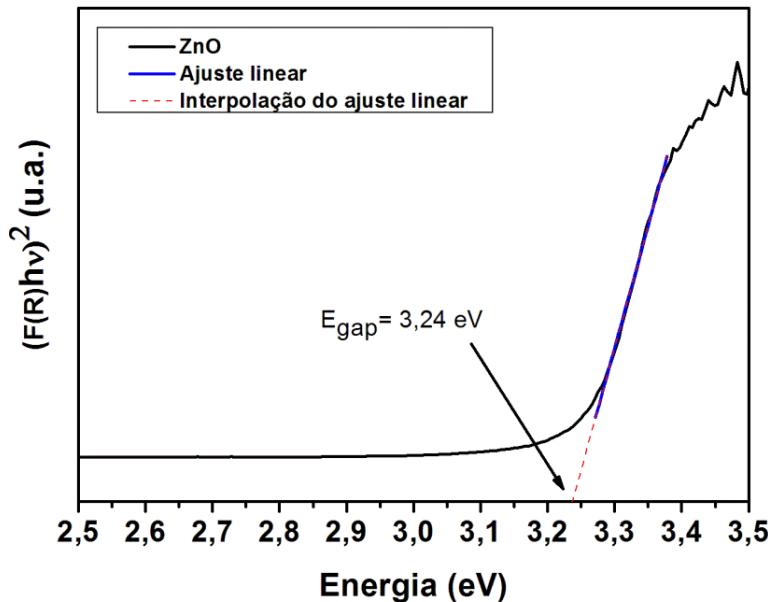


Figura 33. Espectro de $(F(R)hv)^2$ em função da energia (eV) para a amostra de ZnO puro.

Os espectros de absorbância das amostras $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=0,0; 0,005; 0,010; 0,020$ e $0,040$ em mol de Co^{2+}) são apresentados na Figura 34. Ao dopar a matriz de óxido de zinco com metais de transição, as bandas de valência e de condução responsáveis pelas transições ópticas envolvem alta densidade de orbitais d. Esses orbitais 3d se desdobram em um arranjo tetraédrico ou octaédrico de átomos de oxigênio, porém os orbitais s e p permanecem os mesmos resultando em fortes transições ópticas. Para as amostras dopadas com íons Co^{2+} foram observadas bandas de absorção características ao íon localizadas em aproximadamente 565, 611, e 657 nm, atribuídas às seguintes transições em ambiente tetraédrico d-d: $^4A_2(F) \rightarrow ^2E(G)$, $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)$ e $^4A_2(F) \rightarrow ^2A_1(G)$, respectivamente [RAO et al., 2004].

De acordo com a literatura [LLUSAR et al., 2001; HOANG et al., 2010] para o íon Co^{2+} ocupando sítio tetraédrico na estrutura são observadas três transições permitidas por spin: $[^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)]$, $[^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)]$, $[^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(P)]$, sendo que as duas primeiras são observadas na região do infravermelho e a terceira observada na região do visível, em um triplete com absorção em torno de 640, 590 e 540 nm. Na Figura 34 podem-se observar bandas de absorção na região do visível em torno de 565, 611, e 657 nm que estão próximas às bandas referentes à ocupação do sítio tetraédrico pelo íon Co^{2+} , o que permite concluir que a ocupação dos sítios se dá tetraédricamente na rede do óxido [LI et al., 2012; INAMDAR et al., 2010].

De acordo com Velu et al (2001) bandas em torno de 700 nm são observadas para o íon Co^{3+} em sítios octaédricos. Bandas de absorção nesta região não foram observadas. Bandas de absorção referentes às transições de transferência de carga d-d entre diferentes íons cobalto em sítios octaédricos, $t_{2g}(\text{Co}^{2+}) \rightarrow t_{2g}(\text{Co}^{3+})$, que são observadas em torno de 751 nm [KIM et al., 2006], também não foram detectadas neste trabalho.

Nos espectros de absorbância da Figura 34 observam-se bandas de absorção bem definidas, o que permite a caracterização das transições dos íons Co^{2+} em sítios tetraédricos. Para a amostra de ZnO dopado com 0,040 mol de íons Co^{2+} , em que houve formação da segunda fase ZnCo_2O_4 as transições eletrônicas dos íons Co^{3+} ocorrem em regiões próximas às transições dos íons Co^{2+} , o que dificulta a distinção entre as transições eletrônicas dos íons Co^{2+} e Co^{3+} e a determinação dos sítios de ocupação na estrutura.

Em relação ao valor de *band gap* da amostra de ZnO (3,24 eV) houve uma pequena diminuição do valor de *band gap* das amostras dopadas com cobalto, que apresentaram um valor médio de 3,16 eV. Esse comportamento frente à dopagem com íons cobalto pode estar relacionado à interação de troca entre os elétrons d do ion Co^{2+} e os elétrons localizados nos orbitais s e p da matriz do ZnO e também foi observado nos trabalhos de Yandar et al. (2010) e Deka et al. (2006).

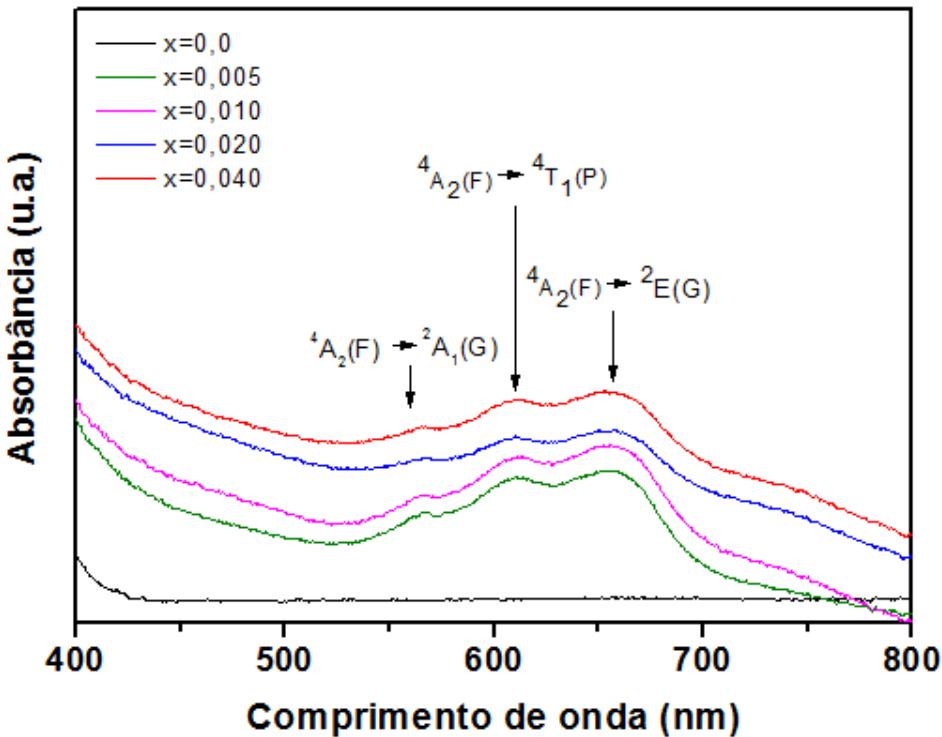


Figura 34. Espectros de absorbância no UV-vis das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, onde x = concentração em mol de Co^{2+} .

4.5 Espectroscopia de Fotoluminescência

Como pode ser observado na Figura 35, os espectros de fotoluminescência à temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x = concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas à 8 minutos pelo método hidrotérmico apresentaram fotoluminescência na região do visível abrangendo a ampla faixa de emissão do verde ao vermelho, indicando que no processo de emissão fotoluminescente existe a participação de vários níveis intermediários de energia [LI et al., 2009; SAGAR et al., 2009].

Observa-se através da Figura 35 uma diminuição da intensidade fotoluminescente com o aumento da concentração dos íons Mn^{2+} na rede do óxido em relação à amostra de ZnO puro. A emissão fotoluminescente é atribuída à novos níveis de recombinação competitivos resultando na diminuição da sua intensidade na região do visível, sugerindo que a propriedade fotoluminescente é dependente das modificações estruturais geradas à partir da dopagem do óxido [PANIGRAHY et al., 2010; LI et al., 2009; TON-THATA et al., 2012]. A maior intensidade fotoluminescente observada para

a amostra de ZnO puro parece indicar que este material apresenta ótima relação ordem-desordem estrutural, o que está de acordo com os resultados de Raman e de DRX. A amostra de ZnO dopada com 0,040 mol de Mn²⁺ apresentou baixa intensidade fotoluminescente, exibindo maior desordem estrutural a curto alcance em relação às outras amostras. A presença da segunda fase ZnMn₂O₄ pode estar gerando novos centros de recombinação, tais como os íons Mn³⁺, o que influenciou na intensidade fotoluminescente da amostra com 0,040 mol em concentração de íons Mn²⁺ [PHAN et al., 2011].

A emissão fotoluminescente abrangeu grande parte do espectro visível, com emissões nas regiões do verde até o vermelho. Essa banda larga de emissão fotoluminescente observada consiste basicamente na soma de diferentes emissões na região do visível, na qual, essas emissões surgem a partir da soma radiativa do par elétron-buraco nos níveis intermediários no *band gap*, que podem ser associados aos defeitos na estrutura cristalina.

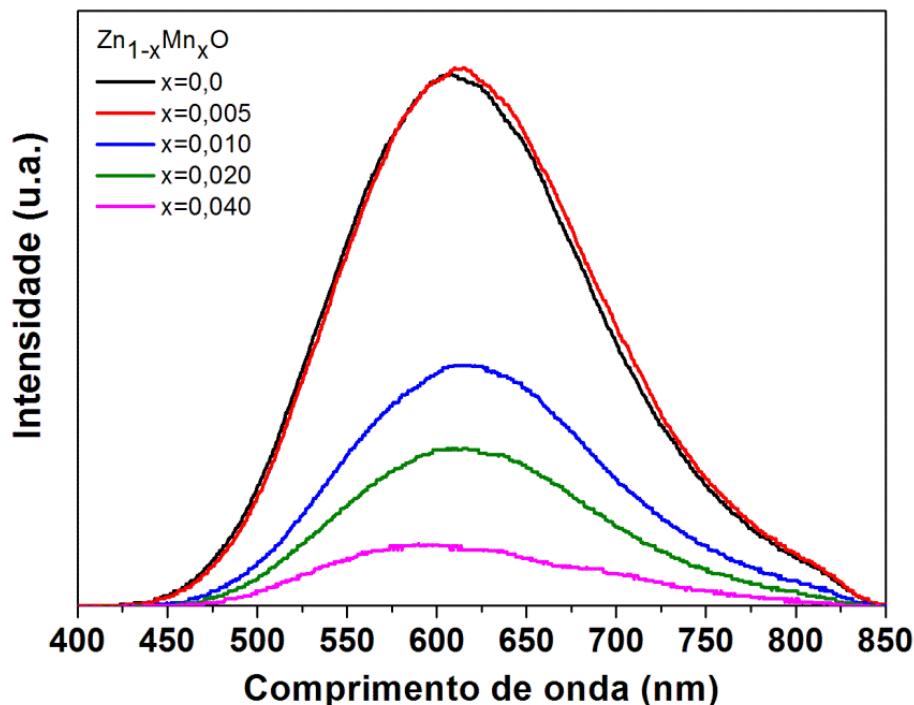


Figura 35. Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7\text{ nm}$) das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ ($x=\text{concentração em mol de } Mn^{2+}$) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

As bandas largas de fotoluminescência foram decompostas em cinco componentes usando uma função gaussiana, dois componentes na região do verde (538 and 584 nm), uma componente na região do laranja (634 nm) e dois componentes na região do vermelho (683 and 754 nm). A partir das decomposições pode-se atribuir o quanto de cada cor contribui na emissão. As decomposições podem ser observadas na Figura 36, para as diferentes concentrações de íons Mn^{2+} .

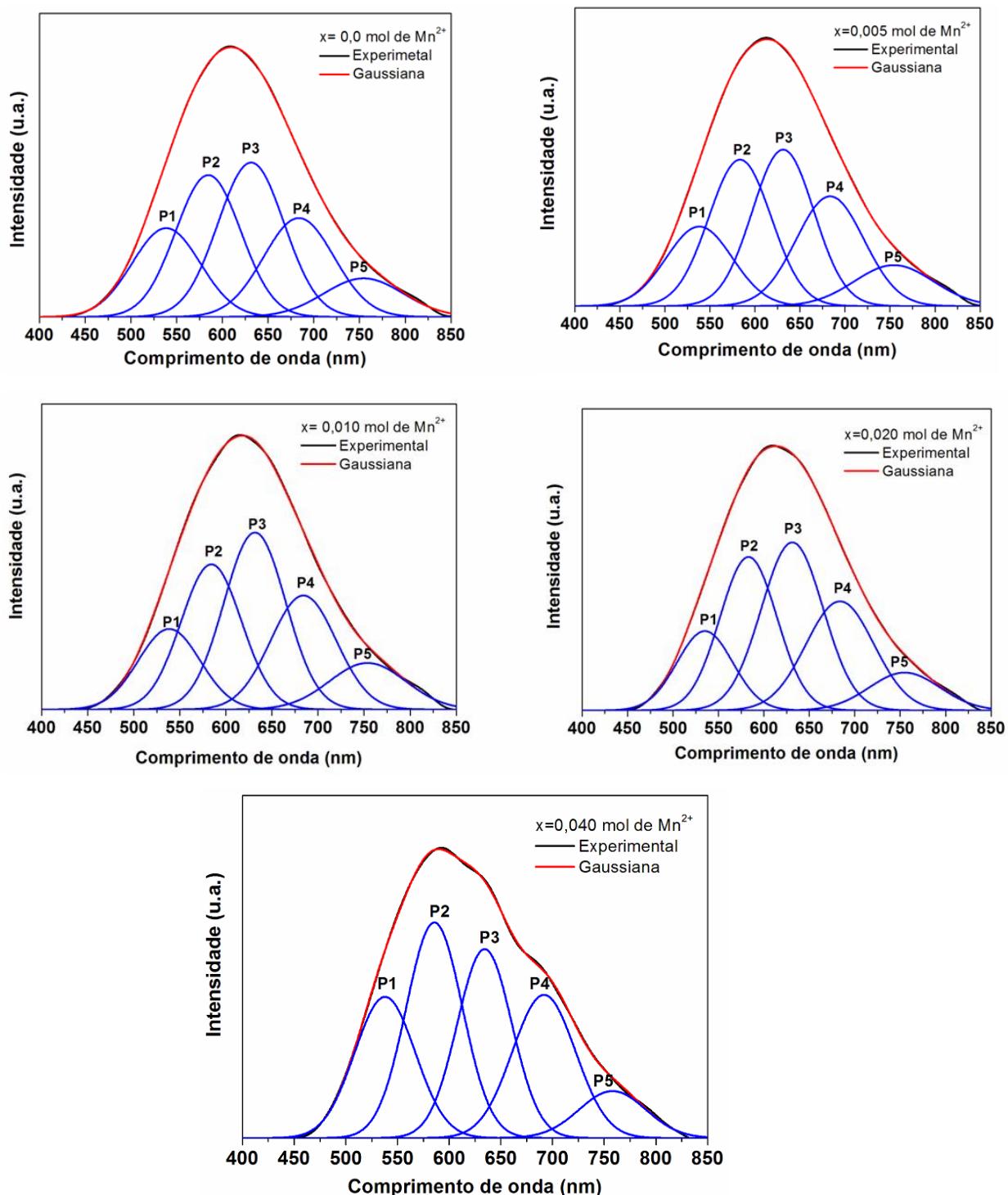


Figura 36. Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 350,7 \text{ nm}$) das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x = concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Na Tabela 6 estão listados os picos máximos para cada componente e sua área correspondente, onde pode-se observar que as bandas decompostas estão abrangendo o espectro visível entre a região do verde e do vermelho. Pela Tabela 6 verifica-se que a

maior porcentagem de área de emissão fotoluminescente está situada na região do verde para as amostras de ZnO puro e dopadas com íons Mn²⁺.

Tabela 6: Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de Zn_{1-x}Mn_xO ($x=\text{concentração em mol de Mn}^{2+}$) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Picos de fotoluminescência	Centro (nm)	Zn _{1-x} Mn _x O ($x=\text{mol de Mn}^{2+}$)				
		x=0,0	x=0,005	x=0,010	x=0,020	x=0,040
		Área (%)				
P1 (verde)	538	17,01	15,15	13,95	13,09	19,79
P2 (verde)	584	25,92	26,32	24,56	26,00	27,49
P3 (laranja)	631	28,79	27,80	30,64	30,97	21,46
P4 (vermelho)	684	19,64	21,43	20,91	22,05	21,94
P5 (vermelho)	753	8,63	9,30	9,94	7,93	9,31

Para todas as amostras obtidas o pico máximo de fotoluminescência se encontra em torno de 607 nm, o que corresponde à região entre os picos 2 e 3, região verde-laranja do espectro visível (Figura 35).

A amostra de ZnO dopada com 0,040 mol de Mn²⁺ (Figura 36) foi a que apresentou maior porcentagem de área referente à soma das áreas dos Picos P1 e P2 (47,28%) referentes à emissão no verde, conforme mostrado na Tabela 6. A emissão fotoluminescente na região do verde do espectro eletromagnético está relacionada com o grau de defeitos estruturais que o material apresenta, resultando em diferentes processos de transferência eletrônica, devido às diferentes distribuições dos níveis de energia entre a banda de valência e a banda de condução.

A origem da emissão na região do visível ainda é controversa, mas a mesma é comumente referida à defeitos de níveis profundos [LI et al., 2012]. Em diversos trabalhos é apresentado que a principal emissão fotoluminescente para amostras de óxido de zinco se situa predominantemente na região do verde [LIMA et al., 2008; Li et al., 2008]. Vanheusden et al. (1996) propôs que a emissão na região do verde está

relacionada à vacâncias de oxigênio (V_o°), a partir da recombinação radiativa de um buraco fotogerado com um elétron ocupando a vacância de oxigênio e as emissões na região do amarelo estão atribuídas à recombinação de elétrons em defeitos de oxigênios intersticiais (O_i). Além dessas emissões, também são observadas emissões na região do amarelo relacionadas à oxigênios intersticiais (O_i) e amostras ricas em oxigênio, [DJURIŠIĆ et al., 2006; WEN et al., 2005] e na região do vermelho relacionada à presença de zinco intersticial (Zn_i) e oxigênios intersticiais (O_i) [GOMI et al., 2003]. Emissões fotoluminescentes nas regiões do amarelo e no infravermelho próximo envolvem estados finais semelhantes, próximos à banda de condução, mas que apresentam diferentes estados iniciais [DJURIŠIĆ et al., 2006].

As menores intensidades fotoluminescentes observadas para as amostras dopadas com maiores concentrações dos íons Mn^{2+} na rede do ZnO indicam desordem estrutural local nas amostras, o que está de acordo com o alargamento das bandas características do ZnO nos espectros Raman.

A Figura 37 exibe os espectros de fotoluminescência para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x =$ concentração em mol de Co^{2+}) obtidas à 8 min pelo método hidrotérmico. Os espectros de fotoluminescência das amostras de ZnO dopado com íons Co^{2+} apresentaram emissão fotoluminescente de banda larga na região do visível abrangendo a ampla faixa de emissão do verde ao vermelho. Conforme observado para as amostras de ZnO dopado com íons Mn^{2+} observa-se uma diminuição da intensidade fotoluminescente com o aumento da concentração de íons Co^{2+} na estrutura do ZnO. A amostra de ZnO dopado com 0,040 mol de íons Co^{2+} apresentou uma maior intensidade fotoluminescente em relação à amostra dopada com 0,020 mol de Co^{2+} , o que pode estar relacionado à formação de Co_3O_4 , considerando que esse material também é fotoluminescente [DONG et al., 2007].

Um comportamento similar frente à dopagem com íons Co^{2+} também foi observado por Shi et al. (2013), que além de se referir à formação de estados intermediários gerados no *gap* do material, apresentou que a dopagem pode alterar a concentração de estados de superfície ou defeitos superficiais, induzindo a diminuição das emissões visíveis [SHI et al., 2013].

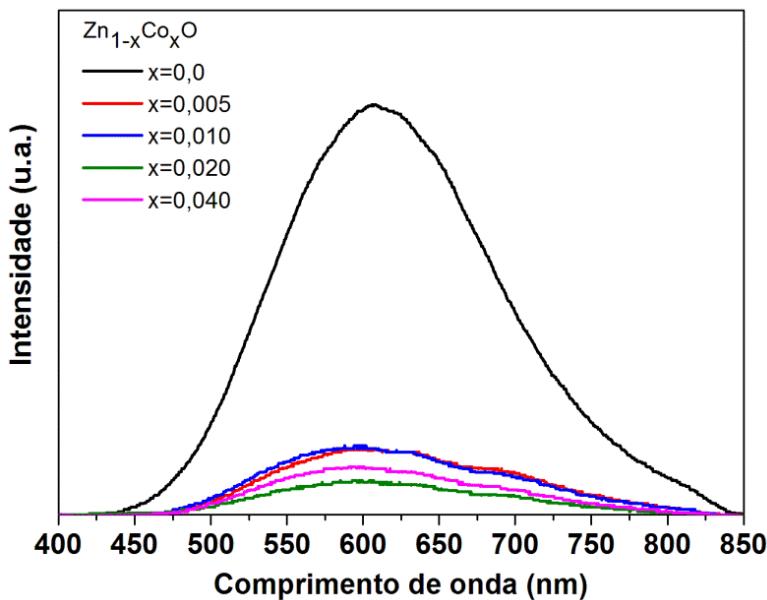


Figura 37. Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7\text{ nm}$) das amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=\text{concentração em mol de } Co^{2+}$) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

As bandas largas de fotoluminescência para todas as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ ($x=\text{concentração em mol de } Co^{2+}$) foram decompostas em cinco componentes usando uma função gaussiana, dois componentes na região do verde (538 and 584 nm), um componente na região do laranja (634 nm) e dois componentes na região do vermelho (683 and 754 nm). A partir das decomposições pode-se atribuir o quanto de cada cor contribui na emissão. As decomposições podem ser observadas na Figura 38, para as diferentes concentrações de íons Co^{2+} .

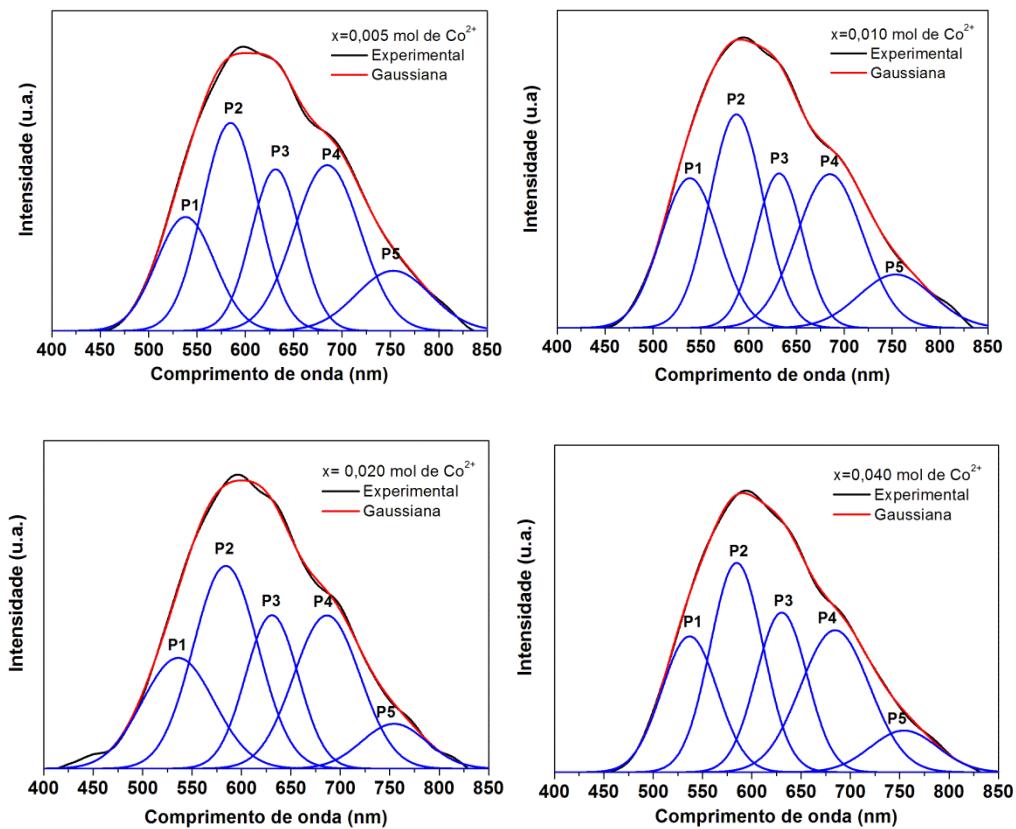


Figura 38: Espectros de FL à temperatura ambiente ($\lambda_{exc} = 350,7 \text{ nm}$) das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ ($x = \text{concentração em mol de } \text{Co}^{2+}$) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Na Tabela 7 estão listados os picos máximos para cada componente e sua área correspondente, onde se pode observar que as bandas decompostas estão abrangendo o espectro visível entre a região do verde e vermelho. Ao analisarmos a tabela verificamos que as maiores porcentagem de área de emissão fotoluminescente estão situadas na região do verde para todas as amostras de ZnO dopado com Co^{2+} , o que também foi observado anteriormente para as amostras de ZnO dopado com Mn^{2+} .

Tabela 7: Comprimentos de onda (nm) e seus respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de $Zn_{1-x}Co_xO$ (x =concentração em mol de Co^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Picos de fotoluminescência	Centro (nm)	$Zn_{1-x}Co_xO$ (x =mol de Co^{2+})				
		$x=0,0$	$x=0,005$	$x=0,010$	$x=0,020$	$x=0,040$
		Área (%)				
P1 (verde)	538	17,01	15,89	20,96	18,85	19,18
P2 (verde)	584	25,92	28,01	27,58	30,98	28,04
P3 (laranja)	631	28,80	18,99	17,45	19,17	20,66
P4 (vermelho)	684	19,64	26,40	24,45	24,17	25,01
P5 (vermelho)	753	8,63	10,68	9,50	6,88	7,11

As amostras dopadas com Co^{2+} apresentaram-se levemente deslocadas para maiores energias do espectro com maiores intensidades de emissão em torno de 595 nm, região verde do espectro visível. A amostra de ZnO dopada com 0,020 mol de Co^{2+} (Figura 38) foi a que apresentou maior porcentagem de área referente à soma das áreas dos Picos P1 e P2 (49,83%), região do verde, conforme mostrado na Tabela 7. As menores intensidades fotoluminescentes observadas para as amostras dopadas com maior concentração dos íons Co^{2+} na rede do ZnO indicam desordem estrutural local nas amostras, o que está de acordo com os resultados de Raman.

4.6 Ressonância Paramagnética Eletrônica

Na Figura 39 são mostrados os espectros de RPE das amostras de ZnO puro e dopado com íons Mn^{2+} , onde são observadas 12 linhas bem definidas. Os íons Mn^{2+} apresentam configuração eletrônica d^5 , estado fundamental eletrônico $^6S_{5/2}$ e spin nuclear $I=5/2$. Em presença de um campo magnético a degenerescência é completamente removida e cinco transições de estrutura fina são possíveis, em que cada uma delas serão divididas em seis níveis adicionais, devido à interação hiperfina entre o

spin eletrônico e o spin nuclear, e identificadas como números quânticos magnéticos nucleares ($\pm 5/2$, $\pm 3/2$, $\pm 1/2$) [REDDY et al., 2011].

De acordo com a literatura, os íons Mn^{2+} podem ser incorporados na superfície das nanoestruturas, no núcleo ou em ambos [NORRIS et al., 2000; SILVA et al., 2007]. As seis linhas mais estreitas podem ser atribuídas às transições dos íons Mn^{2+} localizados no núcleo dos nanocristais de ZnO, que é uma região mais organizada com maior grau de cristalinidade (sítio I). Já as seis linhas mais largas podem ser atribuídas às transições dos íons de Mn^{2+} próximos às superfícies das nanoestruturas de ZnO (sítio II), que apresentam menor grau de cristalinidade ao se comparar com os núcleos dos nanocristais. Todas as amostras dopadas apresentaram sinais relacionados ao sítio I os quais são atribuídos à substituição de íons Zn^{2+} por íons Mn^{2+} na rede do ZnO. Observa-se também através dos espectros de RPE que a amostra de ZnO dopado com 0,020 em mol de íons Mn^{2+} apresentou os sinais de RPE correspondentes ao sítio (II) mais intensas em relação à amostra dopada com 0,010 em mol de íons Mn^{2+} , o que pode ser um indicativo de difusão de íons Mn^{2+} do núcleo (sítio I) para a superfície das nanoestruturas (sítio II). Quando a concentração de íons Mn^{2+} é baixa os íons magnéticos estão localizados em posições distantes na estrutura, assim a difusão dos íons Mn^{2+} é limitada e eles permanecem localizados nos sítio I (núcleo). A distância média entre os íons Mn^{2+} na estrutura diminui à medida que a concentração de íons aumenta o que favorece a difusão dos íons da posição no núcleo para a posição próxima à superfície do cristal (sítio II). Esse resultado está de acordo com a diminuição das intensidades fotoluminescentes das amostras de ZnO com o aumento da concentração de íons Mn^{2+} dopantes que ocorrem devido a processos não radiativos dos defeitos localizados na superfície [NETO et al., 2011; LOURENÇO et al., 2012].

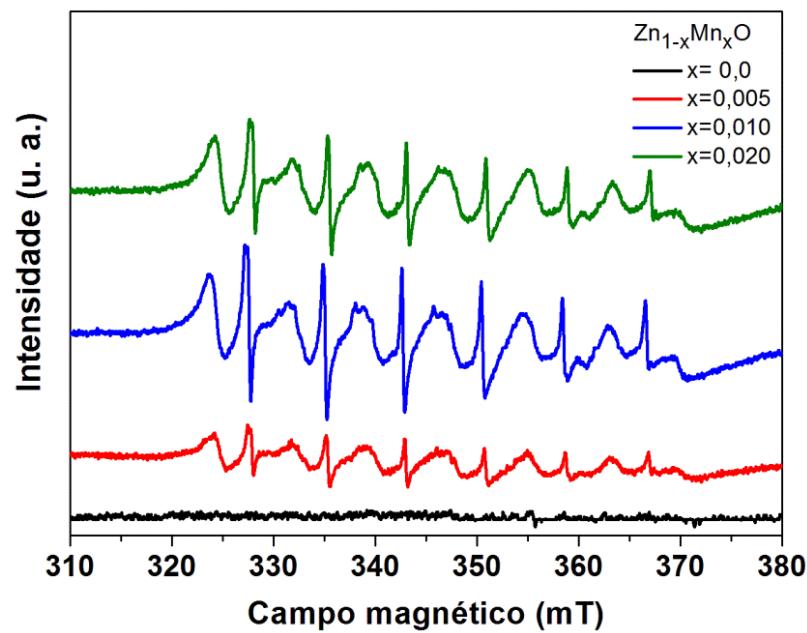


Figura 39. Espectros de ressonância paramagnética eletrônica à temperatura ambiente das amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ (x =concentração em mol de Mn^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

5. CONCLUSÕES

Os materiais de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$ (onde x =concentração de íons Mn^{2+} e Co^{2+} , respectivamente) foram sintetizados com sucesso pelo método hidrotérmico de micro-ondas em curto tempo de síntese e baixa temperatura.

Os resultados de difração de raios X e refinamento rietveld indicaram que todas as amostras obtidas se cristalizaram em uma estrutura hexagonal do ZnO do tipo wurtzita, porém as amostras de ZnO dopado com maiores concentrações de íons Mn^{2+} e Co^{2+} apresentaram picos relacionados às segundas fases $ZnMn_2O_4$ e $ZnCo_2O_4$, respectivamente.

Por análise dos espectros Raman foi possível observar as bandas características à fase wurtzita do ZnO em questão e avaliar o efeito dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} na estrutura do óxido. Um maior grau de desordem estrutural a curto alcance foi observado para as amostras que continham maiores concentrações de dopante para ambas as séries de amostras, a partir da análise da diminuição considerável do pico Raman E_{2H} .

A análise por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-FEG mostrou o efeito dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} na morfologia e no tamanho dos materiais obtidos. As partículas dopadas com Mn^{2+} apresentaram forma arredondada e distribuição de tamanho homogêneo com o aumento da concentração de íons Mn^{2+} . Já as amostras dopadas com íons Co^{2+} apresentaram formas alongadas e irregulares com o aumento da concentração do respectivo íon. As nanoestruturas de ZnO puro apresentaram tamanhos diferentes e formas irregulares.

Os resultados de espectroscopia no UV-vis mostraram bandas de absorção referentes às transições dos íons Mn^{2+} e Co^{2+} presentes nas amostras de $Zn_{1-x}Mn_xO$ e $Zn_{1-x}Co_xO$.

Todas as amostras apresentaram uma banda larga de emissão fotoluminescente com emissão máxima na região do verde do espectro eletromagnético. Os defeitos estruturais presentes nas amostras podem estar associados às vacâncias de oxigênio, vacâncias de zinco ou zinco intersticiais, levando às diferentes intensidades de emissão observadas. De forma geral, a intensidade fotoluminescente das amostras dopadas tanto com íons Mn^{2+} quanto com íons Co^{2+} diminui com o aumento da concentração dos íons, o que indicou que novos estados intermediários e defeitos foram criados no material. Os espectros de RPE, além de comprovar as conclusões obtidas pelos resultados de

fotoluminescência, mostraram linhas associadas aos íons Mn^{2+} e a incorporação destes no núcleo e próximos à superfície das nanoestruturas de ZnO.

Portanto, analisando-se os resultados obtidos, percebe-se que os íons de metais de transição estudados tem efeito na estrutura, morfologia e propriedades ópticas do ZnO quando incorporado em sua matriz.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

A partir da preparação com sucesso das amostras de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M= Mn^{2+}$ e Co^{2+}) usando o método hidrotérmico de micro-ondas, pretende-se:

- Investigar as possíveis propriedades magnéticas dos materiais obtidos.
- Realizar novas sínteses com outros íons metálicos, tais como os íons Cu^{2+} e Fe^{3+} e analisar o efeito desses íons na estrutura do ZnO e suas propriedades fotoluminescentes.
- Estudar os parâmetros de síntese, como temperatura e tempo, visando a incorporação de maiores concentrações de íons metálicos na rede do óxido.
- Sintetizar nanocompósitos de ZnO com outros óxidos de interesse e estudar suas propriedades.

7. REFERÊNCIAS

- ANICETE-SANTOS, M., ORHAN, E., DE MAURERA, M. A. M. A., SIMÕES, L. G. P., SOUZA, A.G., PIZANI, P. S., LEITE, E. R., VARELA, J. A., ANDRÉS, J., BELTRÁN, A., LONGO, E. Contribution of structural order-desorder to the green photoluminescence of PbWO₄, **Physical Review B: Condensed Matter**, vol. 75, p. 165105, 2007.
- AZAM, A., AHMED, F., HABIB, S. S., KHAN, Z. H., SALAH, N. A. Fabrication of Co-Doped ZnO Nanorods for Spintronic Devices. **Metals and Materials international**, vol. 19, p. 845-850, 2013.
- BALTI, I., MEZNI, A., DAKHLAOUI-OMRANI, A., LÉONE, P., VIANA, B., BRINZA, O., SMIRI, L-S., AND JOUINI, N. Comparative Study of Ni- and Co-Substituted ZnO Nanoparticles: Synthesis, Optical, and Magnetic Properties. **Journal of Physical Chemistry C**, vol 115, p. 15758–15766, 2011.
- BEHERA, D., ACHARYA, B. S. Nano-star formation in Al-doped ZnO thin film deposited by dip-dry method and its characterization using atomic force microscopy, electron probe microscopy, photoluminescence and laser Raman spectroscopy, **Journal of Luminescence**, vol. 128, p. 1577–1586, 2008.
- BIGGS, M. M., NTWAEABORWA, O.M., TERBLANS, J. J., SWART, H. C. Characterization and luminescent properties of SiO₂:ZnS:Mn²⁺ and ZnS:Mn²⁺ nanophosphors synthesized by a sol-gel method. **Physica B**, vol. 404, p. 4470–4475, 2009.
- BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. Luminescent Materials, Berlin, Springer-Verlag, p. 1-77, 1994
- BOUCHARD, M., GAMBARDELLA, A. Ramanmicroscopy study of synthetic cobalt blue spinels used in the field of art. **Journal of Raman Spectroscopy**, vol. 41, p. 1477–1485, 2010.

CASTAÑEDA, C., BOTELHO, N. F., KRAMBROCK, K., DANTAS, M. S., PEDROSA-SOARES, A. C. Centros paramagnéticos em elbaíta rosa natural e irradiada. **Geonomos**, vol. 14, p. 7-15, 2006.

CAUDURO, A. L. F. **Síntese, fotoluminescência e caracterização elétrica de nanoestruturas de ZnO**. Porto Alegre, 2012. 138p. (Dissertação de Mestrado).

CAVALCANTE, L. S., SCZANCOSKI, J.C., Siu Li, M., LONGO, E., VARELA, J.A. β -ZnMoO₄ microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: Growth process and photoluminescence properties, **Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects**, vol. 396, p. 346-351, 2012.

CHANG, Y. Q., WANG, P.W., NI. S. L., LONG. Y., LI. X. D. Influence of Co Content on Raman and Photoluminescence Spectra of Co Doped ZnO Nanowires. **Science Direct**, vol. 28, p. 313-316, 2012.

CHEN, Y-C., LO. S-L. Effects of operational conditions of microwave-assisted synthesis on morphology and photocatalytic capability of zinc oxide. **Chemical Engineering Journal**, vol. 170, p. 411-412, 2011.

DANTAS, N.O., DAMINGO, L., FANYAO QU, SILVA. R. S., SARTORATTO, P. P. C. MIRANDA, K. L., VILELA, E. C., PELEGRINI, F., MORAIS, P. C. Structural and magnetic properties of ZnO and Zn_{1-x}Mn_xO nanocrystals. **Journal of Non-Crystalline Solids**, vol. 354, p. 4727-4729, 2008.

DEKA, S.; JOY, P. A. Ferromagnetism induced by hydrogen in polycrystalline nonmagnetic Zn_{0.95}Co_{0.05}O. **Applied physics letters**, vol. 89, p. 032508, 2006.

DJURIŠIĆ, A. B., LEUNG, Y. H. Optical Properties of ZnO Nanostructures. **Review small**, vol. 2, p. 944 – 961, 2006.

DONG, Z., FU, Y., HAN, Q., XU, Y., ZHANG, H. Synthesis and Physical Properties of Co₃O₄ Nanowires. **Journal of Physcal Chemistry C**, vol. 111, p. 18475-18478, 2007.

DREXLER, K. E., Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology. Nova York: Anchor Books, 1986.

EKAMBARAM, S., LIKUDO, Y., KUDO, A. Combustion synthesis and photocatalytic properties of transition metal-incorporated ZnO. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 433, p. 237-240, 2007.

FERREIRA, M. J. **Fotoluminescência dos Tungstatos $Zn_{1-x}Co_xWO_4$.** João Pessoa, 2008. 137f. (Tese de Doutorado).

FEYNMAN, R.P. "There's plenty of room at the bottom (data storage)". **Journal of Microelectromechanical Systems.** vol, 1, p. 60–66, 1992.

GAO, S., ZHANG, H., WANG, X., DENG, R., SUN, D., ZHENG, G. ZnO-Based Hollow Microspheres: Biopolymer-Assisted Assemblies from ZnO nanorods, **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 110, p. 15847, 2006

GLASPELL, G., DUTTA, P., MANIVANNAN, A. A Room-Temperature and Microwave Synthesis of M-Doped ZnO (M=Co, Cr, Fe, Mn & Ni). **Journal of Cluster Science**, Vol. 16, 2005.

GODINHO, M., RIBEIRO, C., LONGO, E., LEITE, E. R. Hydrothermal Microwave: A New Route to Obtain Photoluminescent Crystalline BaTiO₃ Nanoparticles. **Growth & Design**, vol. 8, p. 384–386, 2008.

GOMI, M., OOHIRA, N., OZAKI, K., KOYANO, M. Photoluminescent and structural properties of precipitated ZnO fine particles. *Japanese Journal of Applied Physics*, vol 42, p. 481 2003.

GOPALAKRISHNAN, R., MUTHUKUMARAN, S. Nanostructure, optical and photoluminescence properties of Zn_{1-x}Ni_xO nanoclusters by co-precipitation method. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 24, p. 1069–1080, 2013.

GUO, S., DU, Z., DAI, S. Analysis of Raman modes in Mn-doped ZnO nanocrystals. **Physica Status Solidi b**, vol. 246, p. 2329–2332, 2009.

HAO, Y-M., LOU, S-Y., ZHOU, S-M., YUAN, R-J., ZHU, G-Y., LI, N. Structural, optical, and magnetic studies of manganese-doped zinc oxide hierarchical microspheres by self-assembly of nanoparticles. **Nanoscale Research Letters**, vol. 7, 2012.

HADŽIĆ1, B., ROMČEVIĆ1, N., ROMČEVIĆ1, M., KURYLISZYN-KUDELSKA, I., DOBROWOLSKI, W. D., NARKIEWICZ, U., SIBERA, D. Raman study of surface optical phonons in ZnO (Co) nanoparticles prepared by hydrothermal method, **Hemiska Industrja**, vol. 67, p. 695–701, 2013.

HOANG, L. H., HAI, P. V., HAI, N. H., VINH, P. V., CHEN, X-B., YANG, I-S. The microwave-assisted synthesis and the characterization of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanopowders. **Materials Letters**, vol. 64, p. 962-965, 2010.

IJIMA. S. Helical Microtubes of Grafithic Carbon. **Nature**, vol. 354, p. 56-58, 1991.

INAMDAR, D. Y., LAD, A. D., PATHAK, A. K., DUBENKO, I., ALI, N., MAHAMUNI, S. Ferromagnetism in ZnO Nanocrystals: Doping and Surface Chemistry. **Journal of physical chemistry C**, vol. 114, p. 1451–1459, 2010.

JIANG, Y., WANG, W., JING, C., CAO, C., CHU, J. Sol-gel synthesis, structure and magnetic properties of Mn-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Materials Science and Engineering B** , vol. 176, p. 1301– 1306, 2011.

KEPPLER, H. Crystal field spectra and geochemistry of transition metal ions in silicate melts and glasses. **American Mineralogist**, Vol. 77, p. 62-75, 1992.

KIM, S-J., CHO, Y. C., KIM, S. J. Comparison of the Structural, Magnetic, Electronic, and Optical Properties for ZnCoO and Co-precipitation Samples. **Journal of the Korean Physical Society**, Vol. 56, p. 1374-1377, 2010.

KIM, K. J., KIM, H. K., PARK, Y. R., AHN, G. Y., KIM, C. S., PARK, J. Y. Mössbauer and optical investigation of $Co_{3-x}Fe_xO_4$ thin films grown by sol–gel process. **Hyperfine Interact**, vol. 169, p. 1363, 2006.

- KIM, Y-T., PARK, J., KIM, S., PARK, D. W., CHOI, J. Fabrication of hierarchical ZnO nanostructures for dye-sensitized solar cells, **Electrochimica Acta**, vol 78, p. 417–421, 2012.
- KINGSTON, H. M. Introduction to microwave sample preparation: theory and practice. **American Chemical Society**, 1988. 263 p.
- KIOMARSIPOUR, N., RAZAVI, R. S. Characterization and optical property of ZnO nano-, submicro- and microrods synthesized by hydrothermal method on a large-scale, **Superlattices and Microstructures**, vol. 52, p. 704–710, 2012.
- KOHAN, A. F., CEDER, G., MORGAN, D. VAN DE WALLE, C. B. First-principles study of native point defects in ZnO. **Physical Review B**, vol. 61, 2000.
- KOMARNENI, S., ROY, R., LI, Q. H. Microwave-Hydrothermal synthesis of ceramic powders, **Materials Research Bulletin**, vol. 27, p. 1393-1405, 1992.
- KORZHIK, M. V., PAVLENKO, V. B., TIMOSCHENKO, T. N., KATCHANOV, V. A., SINGOVSKII, A. V., ANNEKOV, A. N., LIGUN, V. A., SOLSKII, I. M., PEIGENEUX, J. P. Spectroscopy and origin of radiation centers and scintillation in PbWO₄ single crystals, **Physics Status Solidi A**, vol. 154, p. 779, 1996.
- KROTO, H. W., HEATH, J. R., O'BRIEN, S. C., CURL, R. F., SMALLEY, R. E. C-60-Buckminsterfullerene. **Nature**, vol. 318, p. 162, 1985.
- KSHIRSAGAR, S. D.; et al. Formation of room-temperature ferromagnetic Zn_{1-x}CoxO nanocrystals. **Solid State Commun**, vol. 143, p.457-460, 2007.
- KUBELKA, P., MUNK-AUSSIG, F. “Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche” Zeit. Fur. Tech. Physik. Vol. 12, p. 593-601, 1931.
- LARSON, A. C., VON DREELE, R. B. General structure analysis system. **Los Alamos national laboratory report**, vol. 86, 2004.
- LEE, Y-C., LEE, T-Y., JAN, J-H. Piezoelectric properties and microstructures of ZnO doped Bi_{0.5}Na_{0.5}TiO₃ ceramics, **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 31, p. 3145-3152, 2011.

LEONELLI R.; BREBNER, J.L; "Time-resolved spectroscopy of the visible emission band in strontium titanate", **Physics Review B.**, vol. 33, p. 8649, 1986.

LI, M., XUA, J., CHENB, X., ZHANGA, X., WUA, Y., LI, P., NIUA, X., LUOA, C., LI, L. Structural and optical properties of cobalt doped ZnO nanocrystals. **Superlattices and Microstructures**, vol. 52, p. 824–833, 2012.

LI, J., FAN, H., CHEN, X., CAO, Z. Structural and photoluminescence of Mn-doped ZnO single-crystalline nanorods grown via solvothermal method. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, vol. 349, p. 202–206, 2009.

LI, D., LEUNG, Y. H., DJURIS'IC', A. B., LIU, Z. T., XIE, M. H., SHI, S. L., XU, S. J., CHAN, W. K. Different origins of visible luminescence in ZnO nanostructures fabricated by the chemical and evaporation methods. **Applied Physics Letters**, vol. 85, p.1601-1603, 2004.

LI, H., XIA, M., DAI, G., YU, H., ZHANG, Q., PAN, A., WANG, T., WANG, Y., ZOU, B. Growth of Oriented Zinc Oxide Nanowire Array into Novel Hierarchical Structures in Aqueous Solutions. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 112, p.17546–17553, 2008.

LIANG, C., SHIMIZU, Y., MASUDA, M., SASAKI, T., KOSHIZAKI. N. Preparation of Layered Zinc Hydroxide/ surfactant Nanocomposite by Pulsed-Laser Ablation in a Liquid Medium. **Chemistry of Materials**, vol. 16, p. 963-965, 2004.

LIMA, M. V. S. **Estudo do comportamento fotoluminescente e morfológico do BaWO₄. Dissertação de mestrado.** São Carlos, 2010. 100p. (Dissertação de Mestrado).

LIMA, S. A. M. SIGOLI, F. A., JAFELICCI, M. JR., M.R DAVOLOS, M. R. Luminescent properties and lattice defects correlation on zinc oxide, **International Journal of Inorganic Materials**, vol. 3, p.749, 2001.

LIMA, S. A. M., CREMONA, M., DAVOLOS, M.R., LEGNANI, C., QUIRINO, W. G. Eletroluminescence of zinc oxide thin-films prepared via polymeric precursor and via sol-gel methods, **Thin solid films**, vol. 516, p. 165-169, 2007.

LIMA, R . C., MACARIO, L. R., ESPINOSA, J. W. M., LONGO, V. M., ERLO, R., MARANA, N. L., SAMBRANO, J. R., DOS SANTOS, M. L., MOURA, A. P., PIZANI, P. S., ANDRES, J., LONGO, E. VARELA, J. A. Toward an Understanding of Intermediate- and Short-Range Defects in ZnO Single Crystals. A Combined Experimental and Theoretical Study, **Journal of Physical Chemistry A**, vol. 112, p. 8970-8978, 2008.

LIMAYEA, M. V., SINGHA, S. B., DAS, R., PODDAR, P., KULKARNI, S. K. Room temperature ferromagnetism in undoped and Fe doped ZnO nanorods: Microwave-assisted synthesis. **Journal of Solid State Chemistry**, vol. 184, p. 391–400, 2011.

LLUSAR, M., FORÉS, A., BADENES, J. A., CALBO, J., TENA, M. A., MONRÓS, G. Colour analysis of some cobalt-based blue pigments. **Journal of the European Ceramic Society**, vol. 21, p. 1121-1130, 2001.

LOURENCO, S. A.; DANTAS, N. O.; SILVA, R. S. Growth Kinetic on the Optical Properties of the Pb_{1-x}MnxSe Nanocrystals Embedded in a Glass Matrix: Thermal Annealing and Mn²⁺ Concentration. **Physical Chemistry Chemical Physics**, vol. 14, p.11040–11047, 2012.

LOAN, T. T., LONG, N. N., HA, L. H. Photoluminescence properties of Co-doped ZnO nanorods synthesized by hydrothermal method. **Journal of Physics D: Applied Physics**, vol. 42, p. 065412, 2009.

LUCENA, P. R., PONTES, F. M., PINHEIRO, C. D., LONGO, E., PIZANI, P.S., LAZARO,S., SOUZA, A. G., DOS SANTOS, I.M.G. Fotoluminescência em materiais com desordem estrutural, **Cerâmica**, vol. 50, p. 138-144, 2004.

MAMALIS, A. G. Recent advances in nanotechnology. **Journal of Materials Processing Technology**, vol. 181, p. 52–58, 2007.

MANDAL, S. K., DAS, A. K., NATH, T. K. Temperature dependence of solubility limits of transition metals (Co, Mn, Fe, and Ni) in ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, vol 89, p. 144105, 2006.

MARINHO, J. Z., ROMEIRO, F. C., LEMOS, S. C. S., MOTTA, F. V., RICCARDI, C. S., LI, M. S., LONGO, E., LIMA, R. C. Urea-Based Synthesis of Zinc Oxide Nanostructures at Low Temperature. **Journal of nanomaterials**, vol 2012, p. 1-7, 2012.

MAZHDI, M., SAYDI, J., KARIMI, M., SEIDE, J., MAZHDI, F. A study on optical, photoluminescence and thermoluminescence properties os ZnO and Mn doped-ZnO nanocrystalline particles, **Optik**, vol. 124, p. 4128-4133, 2013.

MEDEIROS, M. A. Cobalto. **Química Nova na Escola**. vol. 35, p. 220-221, 2013.

MORKOÇ, H., ÖZGÜR, Ü. Zinc oxide Fundamentals, materials and device technology. **Weinheim, DE:Willey-VCH**, p.477, 2009.

MOURA, A. P., LIMA, R. C., MOREIRA, M. L., VOLANTI, D.P., ESPINOSA, J. W. M., ORLANDI, M. O., PIZANI, P. S., VARELA, A., LONGO. E. ZnO architectures synthesized by a microwave-assisted hydrothermal method and their photoluminescence properties. **Solid State Ionics**, vol. 181, p. 775–780, 2010.

MOURA, A. O., MARTINS, P. C., CUNHA, L. B. F. R., BOLZON, L. B., PERTUSATTI, J., PRADO, A. G. S. Estudos Cinéticos da aquação do trans-[Co(en)2Cl₂]Cl. **Química Nova**, Vol. 29, p. 385-387, 2006.

MURUGADOUSS, G. Synthesis and Characterization of transitions metals doped ZnO nanorods. **J. Mater. Sci. Technol.**, vol. 28, p. 587-593, 2012.

NETO, E. S. F., DANTAS, N. O., NETO, N. M. B., GUEDES, I., CHEN, F. Control of luminescence emitted by Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals in a glass matrix: x concentration and thermal annealing. **Nanotechnology**, vol. 22, p. 105709, 2011.

NORRIS, D. J. High-Quality Manganese-Doped ZnSe Nanocrystals. **Nano letters**, vol. 1, p. 3-7, 2000.

OLIVEIRA, A. L. M., **Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo método Hidrotermal de Micro-ondas doméstico**. João Pessoa, 2009. 126p. Dissertação (Mestre em Química).

OZGUR, U. ALIVOV.; YA. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, p. 1-103, 2005.

PANIGRAHY, B., ASLAM, M., BAHADUR, D. Aqueous Synthesis of Mn- and Co-Doped ZnO Nanorods. **Journal of Physical Chemistry C**, vol. 114, p.11758–11763, 2010.

PEARTON, S. J., NORTON, D.P., HEO, Y. W., TIEN, L.C., IVILL, M. P., LI, Y., KANG, B. S., REN, F., KELLY, J., and HEBARD, A. F. ZnO Spintronics and Nanowire Devices. **Journal of electronic materials**, Vol. 35, p. 862-868, 2006.

PHAN, T-L. Structural, optical and magnetic properties of polycrystalline Zn_{1-x}Mn_xO Ceramics. **Solid State Communications**, vol. 151, p. 24–28, 2011.

POUL, L., JOUINI, N., FIÉVET, F. Layered Hydroxide Metal Acetates (Metal) Zinc, Cobalt, and Nickel): Elaboration via Hydrolysis in Polyol Medium and Comparative Study. **Chemistry of Materials**, vol. 12, p. 3123-3132, 2000.

RAO, C. N. R., DEEPAK, F. L. Absence of ferromagnetism in Mn- and Co-doped ZnO. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 15, p. 573–578, 2005.

REDDY, A. J., KOKILAB, M. K., NAGABHUSHANAC, H., RAOD, J.L., NAGABHUSHANAE, B. M., SHIVAKUMARAF, C., CHAKRADHAR, R. P. S. EPR and photoluminescence studies of ZnO:Mn nanophosphors prepared by solution combustion route. **Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy**, vol. 79, p. 476–480, 2011.

RESENDE, S. M. Materiais de dispositivos eletrônicos, 2 ed. São Paulo: Editora Livraria da Física, (2004).

ROCHA, R. A., AFONSO, J. C. Manganês. **Química Nova na Escola**, vol. 34, p. 103-105, 2012.

RODRIGUES, A. G. R., GALZERANI, J. C. Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades. **Revista Brasileira de Ensino de Física**, v. 34, p. 4309, 2012.

SAGAR, R. V., BUDDHUDU, S. Structural and photoluminescence analysis of $Zn_{1-x}Mn_xO$ nanocrystalline powders. **Physics Letters A**, vol. 373, p. 3184–3189, 2009.

SANTOS, C. C. L. **Efeito do Teor de Cobalto na Cor de Espinélios $Zn_{2-x}Co_xTiO_4$.** João Pessoa, 2008. 86p. (Dissertação de mestrado).

SCHMIDT-MENDE, L., MACMANUS-DRICOLL, J. L. ZnO-nanostructures, defects, and devices. **Materials Today**, vol. 10, p. 40-48, 2007.

SCZANCOSKI, J. C. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de $SrMoO_4$ processados em sistemas hidrotérmicos.** São Carlos, 2011. 213p. (Tese de doutorado).

SHARMA, M. K., GAYEN, R. N., PAL, A. K., KANJILAL, D., CHATTERJEE, R. Room temperature ferromagnetism in Mn-doped zinc oxide nanorods prepared by hybrid wet chemical route. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 509, p. 7259–7266, 2011.

SHARMA, D., SHARMA, P., KAITE, B.S., RAJPUT, J., KAUR., M. Synthesis of ZnO nanoparticles using surfactant free in-air and microwave method, **Applied Surface Science**, vol. 157, p. 9661-9662, 2011.

SHI, S., YANG, Y., XU, J., LI, L., ZHANG, X., HUE, G-H., DANG, Z-M. Structural, optical and magnetic properties of Co-doped ZnO nanorods prepared by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 576, p. 59–65, 2013.

SILVA, R. S., MORAIS, P. C., QU, F., ALCALDE, A. M., DANTAS, N. O., SULLASI, H. S. L. Synthesis process controlled magnetic properties of $Pb_{1-x}Mn_xS$ nanocrystals. **Applied Physics Letters**, vol. 90, p. 253114, 2007.

- SINGH, A. S. P., TARAFDER, A. Comparative investigation on the effect of alkaline earth oxides on the intensity of absorption bands due to Cu²⁺, Mn³⁺ and Cr³⁺ ions in ternary silicate glasses. **Bulletin of Material Science**, vol. 27, p. 281-287, 2004.
- SUDAKAR, C. KHAREL, P., LAWES, G., SURYANARAYANAN, R., NAIK, R., NAIK, V. M. Raman spectroscopic studies of oxygen defects in Co-doped ZnO films exhibiting room-temperature ferromagnetism. **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 19, p. 026212, 2007.
- TON-THATA, C., FOLEY, M., PHILLIPS, M. R., TSUZUKI, T., SMITH, Z. Correlation between the structural and optical properties of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 522, p. 114– 117, 2012.
- UBALE, A. U.; DESHPANDE, V. P. Effect of manganese inclusion on structural, optical and electrical properties of ZnO thin films. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 500, p. 138-143, 2010.
- VANHEUSDEN, K., SEAGER, C. H., WARREN, W. L., TALLANT, D. R., VOIGT, V. A. Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors, **Applied Physics Letters**, vol. 68, p. 403, 1996.
- VELU, S., SUZUKI, K., HASHIMOTO, S., SATOH, N., OHASHI, F., TOMURA, S. The effect of cobalt on the structural properties and reducibility of CuCoZnAl layered double hydroxides and their thermally derived mixed oxides. **Journal of materials chemistry**. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 11, p. 2049–2060, 2001.
- VETHANATHAN, S. J. K., BRIGHTSON, M., SUNDAR, S. M., PERUMAL, S. Synthesis of Mn doped ZnO nanocrystals by solvothermal route and its characterization. **Materials Chemistry and Physics**, vol. 125, p. 872–875, 2011.
- VISWANATHA, R., SAPRA, S., GUPTA, S. S., SATPATI, B., SATYAM, P. V. DEV, B. N. SARMA, D. D. Synthesis and Characterization of Mn-Doped ZnO Nanocrystals. **Journal of Physical Chemistry B**, vol. 108, p. 6303-6310, 2004.

VOLANTI, D. P., KEYSON, D. , CAVALCANTE, L.S., SIMÕES, A.Z., JOYA, M.R., LONGO, E., VARELA, J. A., PIZANI, P. S., SOUZA, A. G. Synthesis and characterization of CuO flower-nanostructure processing by a domestic hydrothermal microwave. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 459, p. 537–542, 2008.

XU, N., CUI, Y., HUI, Z., YU, W., SUN, J., XU, N., WU, J. Photoluminescence and low-threshold lasing of ZnO nanorod arrays, **Optics Express**, vol. 20, p. 14857-14858, 2012.

XU, M., LI, Q., FAN, H. Ni-doped ZnO nanorods gas sensor: Enhanced gas-sensing properties, AC and DC electrical behaviours. **Sensors and Actuators B**, Vol. 199 p. 403-409, 2014.

ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Quimica Nova**, Vol. 30, p. 1469-1479, 2007.

ZARBIN, A. J. G., OLIVEIRA, M. M. Nanoestruturas de carbono (nanotubos, grafeno): *quo vadis?*. **Quimica Nova**, Vol. 36, p. 1533-1539, 2013.

ZHANG, B., LI , Q. H., et al. Ferromagnetic modification of ZnO film by Fe⁺ ions implantation. **Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B**, vol. 266, p. 4891–4895 2008.

ZHANG, J., SKOMSKI, R., SELLMYER, D. J. Sample preparation and annealing effects on the ferromagnetism in Mn-doped ZnO. **Journal of Applied Physics**, vol. 97, p. 10D303, 2005.

ZHAO, J., WANG, F., SU, P., LI, M., CHEN, J., YANG, Q., LI, C. Spinel ZnMn₂O₄ nanoplate assemblies fabricated via “escape-by-crafty-scheme” strategy. **Journal of Materials Chemistry**, vol. 22, p. 13328-13333, 2012.

ZHAO, Q. X., KLASON, P., WILLANDER, M., ZHONG, H. M., LU, W., YANG, J. H. Deep-level emissions influenced by O and Zn implantations in ZnO. **Applied Physics Letters**, vol. 87, p. 211912, 2005.

ZUO, Y., GE, S., CHEN, Z., ZHANG, L., ZHOU, X., YAN, S. Morphology, optical and magnetic properties of $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ nanorod arrays fabricated by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, vol. 470, p. 47–50, 2009.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications, **Journal of Physics: Condensed Matter**, vol. 16, p. 829, 2004.

WANG, J. B., HUANG, G. J., ZHONG, X. L., SUN, L. Z., ZHOU, Y. C., LIU, E. H. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, vol. 88, p. 252502, 2006.

WANG, H. B., WANG, H., WANG, X. N., ZHANG, J., WU, S., DUAN, J. X., JIANG, Y. Organic co-decomposition method for the synthesis of Mn and Co doped ZnO submicrometer crystals: Photoluminescence and magnetic properties. **Physica Status solidi A**, vol. 208, p. 2393-2398, 2011.

WEN, F., LI, W., MOON, J-H., KIM, J. H. Hydrothermal synthesis of $\text{ZnO}:\text{Zn}$ with green emission at low temperature with reduction process. **Solid State Communications**, vol. 135, p. 34-37, 2005.

WU, C., Qiao, X., Luo, L., Li, H. Synthesis of ZnO flowers and their photoluminescence properties. **Materials Research Bulletin**, vol. 43, p. 1883-1891, 2008.

YAN, H., HU, D., LI, H., LI, L., CHONG, X., WANG, Y. Nanostructure and optical properties of M doped ZnO ($\text{M}^{\frac{1}{4}}\text{Ni}$, Mn) thin films prepared by sol-gel process. **Physica B**, vol. 406, p. 3956–3962, 2011.

YANMEI, L., QINGQING, F., MINGZAI, W., YAN, L., QINGRONG, L., ZHOU JUN, Z., BAOMING, W. Structure and photoluminescence of arrayed $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$ nanorods grown via hydrothermal method. **J. Phys. D: Appl. Phys**, vol. 40, p. 4592–4596, 2007.