



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

NAIARA DOS SANTOS CASTRO

ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE
NANOESTRUTURAS DE ZnO DOPADO COM ÍONS
NÍQUEL(II) E CROMO(III)

Uberlândia-MG
2016

NAIARA DOS SANTOS CASTRO

**ESTUDO TEÓRICO-EXPERIMENTAL DE
NANOESTRUTURAS DE ZnO DOPADO COM ÍONS
NÍQUEL(II) E CROMO(III)**

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
Co-Orientador: Prof. Dr. Pablo Damasceno Borges

Uberlândia-MG
2016

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

C355e Castro, Naiara dos Santos, 1991-
2016 Estudo teórico-experimental de nanoestruturas de ZnO dopado com
íons níquel(II) e cromo(III) / Naiara dos Santos Castro. - 2016.
106 f. : il.

Orientadora: Renata Cristina de Lima.
Coorientador: Pablo Damasceno Borges.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Materiais nanoestruturados - Teses. 3. Óxido
de zinco - Teses. 4. Metais de transição - Teses. I. Lima, Renata Cristina
de. II. Borges, Pablo Damasceno. III. Universidade Federal de
Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.



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 238/PPQUI.

DATA: 18/07/2016

DISCENTE: Naiara dos Santos Castro

MATRÍCULA: 11422QMI007

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo teórico-experimental de nanoestruturas de ZnO dopado com íons níquel(II) e cromo(III).

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

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

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Síntese e caracterização de óxidos nanoestruturados com potenciais aplicações tecnológicas.

Às quatorze horas e trinta minutos do dia dezoito de julho do ano dois mil e dezesseis, no Auditório Prof. Manuel Gonzalo Hernández Terrones, Bloco 5I, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores José Roberto Siqueira Junior, da Universidade Federal do Triângulo Mineiro, Eduardo de Faria Franca 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(a) 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 MANTIDO.

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 40 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Prof. Dr. José Roberto Siqueira Junior
UFTM

Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca
IQUFU

Orientador(a): Prof. Dr. Renata Cristina de Lima – IQUFU

Agradecimentos

Agradeço a Deus por tudo.

Aos meus pais, Laercio e Maria Vanda, a minha irmã Franciele, ao meu irmão Robson, a minha sobrinha Maria Rita e ao meu noivo Diego pelo carinho e incentivo.

A Profª. Dra. Renata Cristina de Lima pela orientação, pela amizade, paciência e pela confiança depositada em mim.

Ao Prof. Dr. Pablo Damasceno Borges pela co-orientação, pelos conselhos e pela confiança.

A Profa. Dra. Luisa Scolfaro pela colaboração científica e suporte para as simulações.

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.

Ao Prof. Dr. Noélio Dantas e a Profa. Dra. Anielle Silva pelas medidas de espectroscopia Raman.

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

As minhas colegas do Laboratório de Química Inorgânica pela boa convivência e incentivo durante a concretização deste trabalho.

A FAPEMIG pela bolsa concedida.

Obrigada!

Sumário

1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Nanotecnologia e Materiais nanoestruturados	1
1.2. Materiais Semicondutores.....	2
1.3. Óxido de zinco (ZnO)	3
1.4. Dopantes de metais de transição	5
1.5. Fotoluminescência em ZnO	7
1.6. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas	9
1.7. Estudo teórico	11
1.7.1. Teoria do Funcional da Densidade-DFT.....	11
1.7.2. Aproximações LDA, GGA e meta-GGA	12
1.7.3. Correção <i>on site</i> de Hubbard	13
1.7.4. Método de Pseudopotencial	14
1.7.5. A estrutura do ZnO.....	14
1.7.6. Método da supercélula	16
2. OBJETIVOS.....	18
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	19
3.1. Obtenção das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com Ni ²⁺ e Cr ³⁺	19
3.2. Técnicas de Caracterização.....	24
3.2.1. Difração de Raios X (DRX)	24
3.2.2. Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV- FEG) ..	25
3.2.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e visível (UV-vis).....	25
3.2.4. Espectroscopia Raman	26
3.2.5. Fotoluminescência (FL)	26
4. Metodologia-Cálculo Teórico	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
5.1. Difração de Raios X e Refinamento Rietveld.....	28
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG) ..	44
5.3. Espectroscopia Raman	48
5.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis).....	51
5.5. Fotoluminescência	54
5.6. Resultados Teóricos	63
5.6.1. Sistema ZnO puro.....	63

5.6.2. Sistema Zn _{1-x} M _x O	65
5.6.4. Sistema Zn _{1-2x} Ni _x Cr _x O	71
6. CONCLUSÕES.....	75
7. PERSPECTIVAS	77
8. REFERÊNCIAS	78

Lista de Figuras

Figura 1: Representação das bandas de energia de materiais (a) condutores, (b) semicondutores, (c) isolantes.....	2
Figura 2: Representação da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do óxido de zinco, onde os átomos de zinco e oxigênio foram destacados em cores diferentes.	4
Figura 3: Representação do alinhamento dos dipolos da molécula de água no sistema hidrotérmico de micro-ondas.....	10
Figura 4: Representação da (a) célula unitária do cristal de ZnO, onde os átomos de Zn e O estão representados em cores diferentes; (b) estrutura hexagonal wurtzita e parâmetros de rede externos.	15
Figura 5: Primeira zona de Brillouin da célula unitária de ZnO, estão representados e nomeados os pontos de alta simetria.	16
Figura 6: Esquema da supercélula de ZnO com 32 átomos, onde Zn e O são apresentados em cores diferentes.	17
Figura 7: Fluxograma representativo do processo de obtenção das nanoestruturas de ZnO e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}).....	20
Figura 8: Fluxograma representativo do processo de obtenção das nanoestruturas de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}).	21
Figura 9: Fluxograma representativo do processo de obtenção das nanoestruturas de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}).	22
Figura 10: Sistema hidrotérmico de micro-ondas empregado na preparação dos materiais. (1) válvula de segurança, (2) manômetro, (3) célula reacional.....	23
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.	23
Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+}	29
Figura 13: Região ampliada no pico (101) dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+}	29
Figura 14: Refinamento Rietveld da amostra de ZnO puro obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	30
Figura 15: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,99}Ni_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	31

Figura 16: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,98}Ni_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	31
Figura 17: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,96}Ni_{0,04}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	32
Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$, em que x = quantidade em mol de Cr^{3+}	34
Figura 19: Região ampliada no pico (101) dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$, em que x = quantidade em mol de Cr^{3+}	35
Figura 20: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,99}Cr_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	36
Figura 21: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,98}Cr_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	36
Figura 22: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,96}Cr_{0,04}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	37
Figura 23: Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}	39
Figura 24: Região ampliada no pico (101) dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}	40
Figura 25: Refinamento Rietveld da amostra de amostras de $Zn_{0,98}Ni_{0,01}Cr_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	41
Figura 26: Refinamento Rietveld da amostra de amostras de $Zn_{0,96}Ni_{0,02}Cr_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	41
Figura 27: Imagens obtidas por MEV-FEG e os respectivos histogramas das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ em que (a) $x=0,00$; (b) $x=0,01$; (c) $x=0,04$	45
Figura 28: Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ em que (a) $x=0,01$ e histograma; (b) $x=0,04$	46
Figura 29: Imagens obtidas por MEV-FEG e os respectivos histogramas das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que (a) $x=0,01$; (b) $x=0,02$	47
Figura 30: Espectros Raman das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+}	49
Figura 31: Espectros Raman das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$, em que x = quantidade em mol de Cr^{3+}	50
Figura 32: Espectros no UV-Vis das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ em que x = quantidade em mol de Ni^{2+}	51

Figura 33: (a) Espectros no UV-Vis das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ em que x = quantidade em mol de Cr^{3+} , (b) Resultado da subtração dos espectros das amostras dopadas com Cr^{3+} em relação ao espectro do ZnO puro.....	52
Figura 34: (a) Espectros no UV-Vis das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+} , (b) Resultado da subtração dos espectros das amostras co-dopadas com em relação ao espectro do ZnO puro.....	53
Figura 35: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7$ nm) para as amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	55
Figura 36: Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	56
Figura 37: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7$ nm) para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	57
Figura 38: Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x =quantidade em mol de Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	58
Figura 39: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7$ nm) para as amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	60
Figura 40: Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	61
Figura 41: Estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, empregando as aproximações (a) GGA-PBE; (b) GGA-PBE+ U_{Zn} ; (c) mBJ; (d) mBJ+ U_{Zn}	63
Figura 42: Densidade de estados Total (TDOS) e Parcial (PDOS) dos átomos de zinco e oxigênio para o sistema ZnO puro.....	65
Figura 43: Região da supercélula onde houve a substituição de um átomo de zinco por níquel ou cromo.....	66
Figura 44: Estrutura de bandas para $Zn_{0,94}Ni_{0,06}O$ ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, (a) spin majoritário; (b) spin minoritário.....	67
Figura 45: Metaestabilidade magnética para ZnO dopado com cromo.....	69

Figura 46: Estrutura de bandas para $Zn_{0,94}Cr_{0,06}O$ ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, (a) spin majoritário; (b) spin minoritário.....	70
Figura 47: Região da supercélula onde houve a substituição de um átomo de zinco por cromo no sítio M1 e zinco por níquel no sítio M2.	71
Figura 48: Estrutura de bandas para $Zn_{0,88}Ni_{0,06}Cr_{0,06}O$ ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, (a) spin majoritário; (b) spin minoritário.	73
Figura 49: Região do <i>gap</i> destacando os níveis introduzidos pelas impurezas de níquel e cromo para os sistemas (a) $Zn_{1-x}Ni_xO$; (b) $Zn_{1-x}Cr_xO$; (c) $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$	74

Lista de Tabelas

Tabela 1: Reagentes empregados na síntese de ZnO, Zn _{1-x} M _x O (M = Ni ²⁺ , Cr ³⁺) e Zn _{1-2x} Ni _x Cr _x O (x = quantidade em mol de M)	19
Tabela 2: Parâmetros de confiabilidade do refinamento Rietveld para as amostras de Zn _{1-x} Ni _x O (x = quantidade em mol de Ni ²⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	32
Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras de Zn _{1-x} Ni _x O (x = quantidade em mol de Ni ²⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	33
Tabela 4: Parâmetros de confiabilidade do refinamento Rietveld para as amostras de Zn _{1-x} Cr _x O (x = quantidade em mol de Cr ³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	37
Tabela 5: Parâmetros de rede e volume da célula obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras de Zn _{1-x} Cr _x O (x = quantidade em mol de Cr ³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	38
Tabela 6: Parâmetros de confiabilidade do refinamento Rietveld para as amostras de Zn _{1-2x} Ni _x Cr _x O (x=quantidade em mol de Ni ²⁺ e Cr ³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	42
Tabela 7: Parâmetros de rede e volume da célula obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras de Zn _{1-2x} Ni _x Cr _x O (x=quantidade em mol de Ni ²⁺ e Cr ³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	42
Tabela 8: Valores obtidos para o <i>gap</i> das nanopartículas de ZnO, Zn _{1-x} M _x O (M = Ni ²⁺ , Cr ³⁺) e Zn _{1-2x} Ni _x Cr _x O, em que x = quantidade em mol de Ni ²⁺ e Cr ³⁺	54
Tabela 9: Comprimentos de onda (nm) e os respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de Zn _{1-x} Ni _x O (x = quantidade em mol de Ni ²⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.. ..	57
Tabela 10: Comprimentos de onda (nm) e os respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de Zn _{1-x} Cr _x O (x= quantidade em mol de Cr ³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.....	59
Tabela 11: Comprimentos de onda (nm) e os respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de	

Zn _{1-2x} Ni _x Cr _x O (x=quantidade em mol de Ni ²⁺ e Cr ³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.	61
Tabela 12: Comprimento de ligação para ZnO puro e dopado com níquel.....	66
Tabela 13: Comprimento de ligação para ZnO puro e dopado com cromo.	68
Tabela 14: Comprimento de ligação para ZnO puro e co-dopado com níquel e cromo. 72	

Lista de Símbolos e Abreviações

BV- banda de valência

BC- banda de condução

TBV - topo da banda de valência

FBC - fundo da banda de condução

DRX – Difração de raios X

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

FL – Fotoluminescência

HC – método hidrotérmico convencional

HM – método hidrotérmico de micro-ondas

λ – Comprimento de onda

μ_B – magneton Bohr, constante física relacionada ao momento magnético

UV-Vis – Ultravioleta e visível

GSAS – “*General Structure Analysis System*” - Software de análise da estrutura de materiais

VASP – “*Vienna Ab Initio Simulation Packange*” - Programa para simulação de sistemas cristalinos

DFT – “*Density Functional Theory*” - Teoria do Funcional da Densidade

LDA – “*Local Density Approximation*” - Aproximação da densidade local

L(S)DA - “*Local Spin Density Approximation*” - Aproximação da densidade spin local

GGA – “*Generalized Gradient Approximation*” - Aproximação do gradiente generalizado

mBJ – modified Becke-Johnson

U – correção de Hubbard para orbitais d e f

PAW - “*Projector Augmented-Wave*” - Método de ondas planas

TDOS - “*Total Density of States*” - Densidade de estados total

PDOS - “*Projected Density of States*” - Densidade de estados projetada

ZB – Zona de Brillouin

Resumo

“Estudo teórico-experimental de nanoestruturas de ZnO dopado com íons níquel(II) e cromo(III).”

No presente trabalho as amostras de ZnO puro, $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ni^{2+}$ e Cr^{3+}) e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de M) foram preparadas pelo método hidrotérmico de micro-ondas. Os materiais foram obtidos a 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e tempo de patamar de 4 min. Os resultados de DRX e refinamento Rietveld mostraram a formação da fase wurtzita para todas as amostras indicando uma organização estrutural periódica a longo alcance. As imagens de MEV-FEG mostraram que a dopagem influencia diretamente na morfologia dos materiais. Para as amostras de ZnO dopado com Ni^{2+} foram observadas partículas alongadas com início de formação de morfologia do tipo flor. Enquanto a inserção de íons Cr^{3+} levou a um crescimento direcional das nanopartículas com início de formação de nanobastões de tamanhos variados. Os espectros no UV-Vis apresentaram bandas de absorção referentes às transições dos íons dopantes Ni^{2+} e Cr^{3+} . Pelas medidas de espectroscopia Raman foram observados os modos vibracionais ativos da estrutura wurtzita do ZnO em todos os materiais. Foi verificado que após as dopagens com Ni^{2+} e Cr^{3+} houve a diminuição na intensidade da banda característica da estrutura wurtzita mostrando uma desordem estrutural a curto alcance, principalmente para as amostras dopadas com Cr^{3+} . As amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com emissão máxima na região do verde-laranja do espectro visível, que estão relacionadas com os defeitos estruturais a médio e curto alcance na rede cristalina do ZnO. A introdução dos íons na estrutura provocou uma diminuição na intensidade da fotoluminescência quando comparada ao óxido puro. Os resultados de cálculo teórico mostraram que a abordagem mBJ+ U_{Zn} permitiu descrever melhor a estrutura eletrônica do óxido de zinco. Foi obtido um valor de *gap* semelhante ao observado em medidas experimentais. A inserção dos dopantes causaram modificações estruturais na rede do ZnO e níveis 3d foram introduzidos entre a banda de valência e a banda de condução responsáveis por diminuir o valor do *gap*. Para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ foram observadas maiores distorções estruturais como mostrado nas medidas de espectroscopia Raman. No sistema co-dopado foi observado um sinergismo entre os dopantes que levou à redução na magnetização total do sistema.

Palavras-Chave: ZnO; método hidrotérmico de micro-ondas; DFT; GGA-mBJ, *gap*, metais de transição.

Abstract

"Theoretical and experimental study of nanostructures of ZnO doped with nickel(II) and chromium(III) ions."

In this study samples of pure ZnO, $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ni^{2+}$ and Cr^{3+}) and $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ ($x = \text{amount at mol of } M$) were prepared by hydrothermal microwave assisted method. The materials were obtained at 100 °C, heating rate of 5 °C min⁻¹ and 4 minutes of time. The results of XRD and Rietveld refinement showed the formation of the wurtzite phase for all samples indicating a periodic structural organization at long range. FE-SEM images showed that doping directly influences the morphology of the materials. For the samples of ZnO doped with Ni^{2+} were observed formation of elongated particles with initial type flower morphology, while the inclusion of Cr^{3+} ions leads to a directional growth of the nanoparticles to start formation nanorods of varying sizes. The UV-Vis spectra showed absorption bands pertaining to the transitions of the dopant ions Ni^{2+} and Cr^{3+} . The Raman spectroscopy measures the vibrational active modes of wurtzite structure of ZnO were observed in all materials. It was found that after the doping with Ni^{2+} and Cr^{3+} there was a decrease in the intensity of the characteristic band of wurtzite structure showing a structural disorder at close range, especially for samples doped with Cr^{3+} . The samples showed photoluminescence properties with maximum emission in the area of green-orange of the visible spectrum, which are related to structural defects medium and short-range in the crystalline ZnO lattice. The introduction of the ions in the structure caused a decrease in the intensity of luminescence compared to pure oxide. The theoretical calculation results show that the mBJ+U_{Zn} approach allows better describe the electronic structure zinc oxide. It was obtained a gap value similar to observed in experimental measures. The insertion of dopants caused structural changes in the ZnO lattice and 3d levels were introduced between the valence band and the conduction band responsible for reducing the value of the gap. For samples $Zn_{1-x}Cr_xO$ were observed greater structural distortions according to the measured Raman spectroscopy. In the co-doped system was observed a synergism between the dopants responsible to a reduction in the total magnetization of the system.

Keywords: ZnO; Hydrothermal microwave assisted; DFT; GGA-mBJ, gap, transition metal.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Nanotecnologia e Materiais nanoestruturados

Os nanomateriais possuem partículas com tamanhos reduzidos na faixa de nanômetros (10^{-9} m ou 1 nm). A redução no tamanho das partículas pode causar modificações nas propriedades dos materiais. O aumento da área superficial e consequentemente da quantidade de átomos presentes na superfície para um mesmo volume é uma consequência da diminuição no tamanho do material. (ZARBIN, A. J. G., 2007; BIENER *et al.*, 2009).

O termo nanotecnologia foi utilizado por vários pesquisadores (DREXLER, K. E., 1986; FEYNMAN, R.P., 1992), mas teve grande destaque no meio científico a partir da descoberta dos nanotubos de carbono por Sumio Iijima em 1991 (IIJIMA, S. 1991). Os nanotubos de carbono são materiais constituídos basicamente por uma ou mais folhas de grafeno enroladas de forma concêntrica e que apresentam dimensões na faixa nanométrica (LI *et al.*, 1996).

Os nanomateriais podem apresentar novas propriedades comparadas ao mesmo material em tamanho maior. Entretanto, são necessárias rotas de síntese reproduzíveis que permitam obter nanopartículas com alto grau de homogeneidade (ZARBIN, A. J. G., 2007). As propriedades das nanopartículas também estão fortemente relacionadas com sua forma, sendo assim um material que possui mesmo tamanho de suas partículas e morfologias diferentes pode apresentar características diferenciadas (nanoestruturas 1D ou 3D) (XU *et al.*, 2011; BIE *et al.*, 2010).

Nas últimas décadas os nanomateriais e suas vias de obtenção têm sido amplamente estudados. Dentre os métodos de síntese mais utilizados pode-se destacar: hidrotérmico convencional (SHI *et al.*, 2013), hidrotérmico assistido por micro-ondas (MOURA *et al.*, 2010), método sol-gel (HUSAIN *et al.*, 2014), método solvotermal (WU *et al.*, 2011) e co-precipitação (HE *et al.*, 2012).

A incorporação de dopantes de metais de transição em materiais nanoestruturados visa melhorar ou gerar novas propriedades tais como elétricas, ópticas e magnéticas na matriz. O estudo teórico desses sistemas busca a compreensão de questões relacionadas à estrutura e processos físicos, químicos ou biológicos que muitas

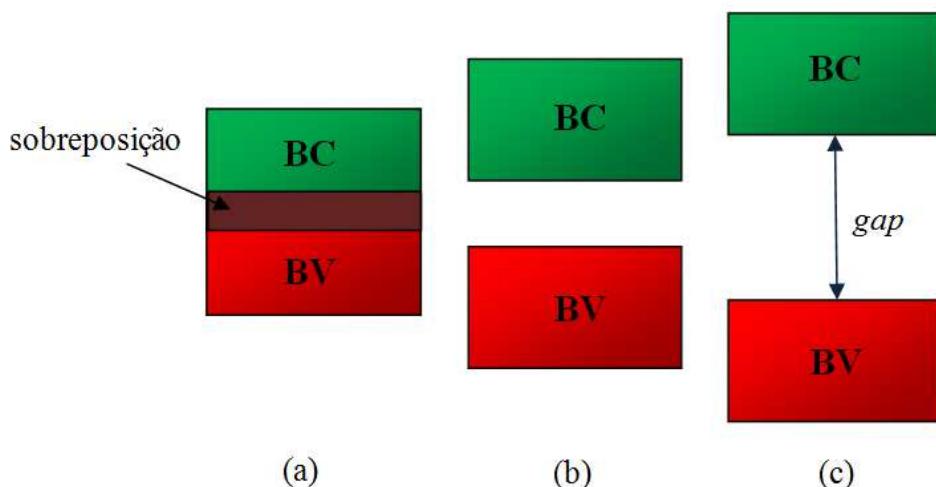
vezes não são bem esclarecidos experimentalmente (XIA *et al.*, 2014; AKHTAR *et al.*, 2015).

1.2. Materiais Semicondutores

As propriedades elétricas de um material estão diretamente relacionadas ao tamanho da região entre as bandas de energia (*gap*-região proibida) e com a configuração delas. De acordo com essas características os materiais podem ser classificados como condutores, semicondutores e isolantes (Figura 1).

Um material semicondutor possui propriedades elétricas intermediárias aos condutores e isolantes. A temperatura de 0 K, os semicondutores possuem sua banda de valência (BV) totalmente preenchida e a banda de condução (BC) vazia, assim como um material isolante. Entretanto, à temperaturas acima de 0 K, alguns elétrons da BV adquirem energia térmica suficiente para serem promovidos para a BC. Em cada promoção para a BC são formados dois tipos de portadores de carga: elétron e buraco (espaços vacantes que se comportam como partículas positivas).

Figura 1: Representação das bandas de energia de materiais **(a)** condutores, **(b)** semicondutores, **(c)** isolantes.



Fonte: A autora

Os materiais semicondutores podem ser classificados como intrínsecos ou extrínsecos. Os semicondutores intrínsecos não possuem impurezas na sua rede cristalina. Enquanto os semicondutores extrínsecos possuem algum dopante na sua

estrutura que mesmo em baixas concentrações determinam as características elétricas do material (LEE, J. D., 1999).

As impurezas inseridas em uma matriz semicondutora podem apresentar caráter doador ou acceptor. Impurezas doadoras possuem mais elétrons de valência do que o semicondutor aumentando a quantidade de elétrons na rede. Esses materiais são chamados de semicondutores extrínsecos do tipo-*n* porque possuem um número maior de portadores de carga negativos (elétrons). Os níveis adicionados pela espécie doadora ficam próximos a BC e são responsáveis por melhorar a condutividade elétrica no material (CALIL, V. L., 2010).

As impurezas acceptoras possuem elétrons a menos na BV, aceitando elétrons da rede. Esses materiais são chamados semicondutores extrínsecos do tipo-*p* porque apresentam maior quantidade de buracos como portadores de carga. Dessa forma, o nível inserido pela impureza fica bem próximo a BV e facilita a transferência de elétrons para a BC e deixando buracos na BV (CALIL, V. L., 2010).

O óxido de zinco se configura naturalmente como um semicondutor intrínseco de tipo-*n*, ou seja, possui maior número de portadores de carga negativos. Quando certas impurezas e/ou defeitos estão presentes na sua rede cristalina essa característica (tipo-*n*) pode ser modificada. E dependendo da natureza do dopante, o óxido de zinco pode apresentar-se como um semicondutor extrínseco do tipo-*p* (BANDOPADHYAY *et al.*, 2015; PATHAK *et al.*, 2016).

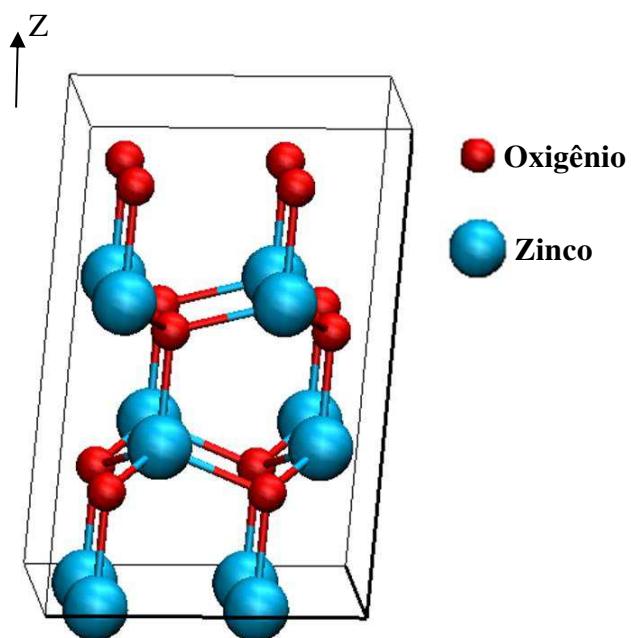
1.3. Óxido de zinco (ZnO)

O óxido de zinco é um semicondutor do tipo-*n*, com *gap* direto em torno de 3,37 eV (WANG, Z. L., 2004). Este material pode cristalizar-se em três estruturas distintas: blenda de zinco, sal rocha e wurtzita. Entretanto nas condições ambiente apenas a estrutura wurtzita é termodinamicamente estável (Figura 2).

A estrutura hexagonal do óxido de zinco pertence ao grupo espacial C_{6v}^4 ou $P6_3mc$ e apresenta os parâmetros $a=b\neq c$, $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$. Em que $a=b=3,249 \text{ \AA}$, $c=5,206 \text{ \AA}$ e a razão entre eles $c/a=1,602$ (RAO *et al.*, 2014) . A estrutura possui célula unitária com quatro átomos, sendo dois átomos de zinco e dois átomos de oxigênio. Na rede cristalina tanto os átomos de zinco quanto os átomos de oxigênio estão ocupando sítios de coordenação tetraédrica. As ligações no cristal de ZnO são formadas

principalmente por atração eletrostática entre os íons de Zn^{2+} e O^{2-} . Estas ligações possuem predominantemente caráter covalente, mas existe também um considerável grau de polaridade devido à forte eletronegatividade do oxigênio (ARBIOL *et al.*, 2015).

Figura 2: Representação da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do óxido de zinco, onde os átomos de zinco e oxigênio foram destacados em cores diferentes.



Fonte: A autora.

Atualmente o óxido de zinco têm se destacado dentre outros óxidos semicondutores devido suas propriedades estruturais, eletrônicas e ópticas. Materiais construídos a partir de ZnO podem apresentar, por exemplo, propriedades fotoluminescentes (ZHAO *et al.*, 2016) e magnéticas (SHINGANGE *et al.*, 2016). Sendo empregados na construção de vários tipos de dispositivos como células solares (LIU *et al.*, 2015), sensores químicos (BIAN *et al.*, 2016), aplicação em fotocatálise (CHANG *et al.*, 2014; SANNA *et al.*, 2016), entre outros.

1.4. Dopantes de metais de transição

A dopagem de materiais busca principalmente modificar ou incluir propriedades novas a matriz. Estudos desenvolvidos em semicondutores dopados com metais de transição mostram que é possível melhorar as propriedades do material por meio da inserção de um íon dopante, como Cr, Mn, Fe, Co, Ni (AHMED *et al.*, 2012; VIJAYAPRASATH *et al.*, 2015). Para tanto é importante conhecer a solubilidade desses íons na estrutura, porque a formação de fases secundárias pode influenciar diretamente nas propriedades do material.

O elemento níquel pertence ao grupo 10 na tabela periódica e possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$. Ele apresenta seis estados de oxidação possíveis, sendo eles de -1 a +4. O estado mais comum é o +2, no qual a remoção de dois elétrons do orbital 4s gera um íon estável Ni^{2+} com configuração final $3d^8$. Os íons Ni^{2+} quando em pH alcalino precipitam na forma de hidróxido ($Ni(OH)_2$) de cor esverdeada.

O cromo é um metal de transição que pertence ao grupo 6 na tabela periódica e sua distribuição eletrônica é $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$. Ele apresenta estados de oxidação que variam de -2 a +6, sendo o estado de oxidação +3 o mais estável. Os íons Cr^{3+} apresentam raio iônico bastante pequeno e se caracterizam pela forte tendência de formar complexos de coordenação 6. Em soluções concentradas de hidróxidos alcalinos, o cromo se apresenta na forma de íons $[Cr(OH)_6]^{3-}$, $[Cr(OH)_7]^{4-}$, $[Cr(OH)_8]^{5-}$ (SANTONEN *et al.*, 2009).

Alguns autores descreveram o limite de solubilidade dos metais de transição na rede cristalina do óxido de zinco. Este limite pode variar bastante de acordo com as metodologias de síntese empregadas.

Romeiro *et al.*, (2013) sintetizaram amostras de ZnO dopado com diferentes concentrações de íons Mn^{2+} (0,5 %, 1 %, 4 %) pelo método hidrotérmico de micro-ondas à 100 °C durante 8 min. Os resultados mostraram somente picos de difração referentes a estrutura wurtzita do ZnO, o que indica a eficiente inserção dos íons dopantes na rede. Além disso, verificou-se que com o aumento da concentração do dopante houve uma diminuição na cristalinidade dos materiais.

Liu *et al.*, (2014) descreveram a síntese de nanopartículas de ZnO dopado com Ni^{2+} pelo método sol-gel. As amostras foram preparadas em diferentes concentrações do íon dopante (1 %, 2 %, 3 %, 5 % e 8 %) sob alta temperatura (500 °C). Foi observada uma solubilidade de saturação de 2 % do dopante. Portanto, as amostras com

concentração acima desse limite apresentaram segunda fase, identificada pelos autores como sendo NiO.

Cheng *et al.*, (2008) sintetizaram amostras de ZnO dopado com Ni²⁺ pelo método hidrotérmico em concentrações de níquel variando de 1 %, 5 % e 10 %. O sistema foi mantido a 140 °C por 24 h. De acordo com os resultados de DRX das amostras, não foram detectados picos referente à segunda fase, indicando que houve eficiente substituição de íons Zn²⁺ por Ni²⁺ na rede cristalina do ZnO.

Liu *et al.*, (2011) descreveram a obtenção de nanopartículas de ZnO dopado com Cr³⁺ pelo método de sol-gel, sob alta temperatura (400 °C). Foram obtidas amostras com concentrações de dopagem de 1 %, 2 %, 3 %, 4 %, 5 % e 8 %. Neste trabalho, os autores observaram um limite de solubilidade em 5 %, pois para a amostra dopada com 8% de Ni²⁺ foram identificados picos de segunda fase (ZnCr₂O₄).

Já Meng *et al.*, (2015) incorporaram íons cromo em ZnO pelo método solvotermal, empregando baixa temperatura (120 °C) por 12 h. Foram preparadas as seguintes concentrações de dopante: 2 %, 4 %, 6 %, 8 % e 10 %. Entretanto, a partir de 8% de concentração do dopante foram identificados picos da fase ZnCrO₄.

Romeiro *et al.*, (2015) produziram nanopartículas de ZnO co-dopado com Co²⁺ e Ni²⁺ nas concentrações de 0,5 % e 1 % para cada dopante empregando o método hidrotérmico de micro-ondas à 100 °C por 8 min. Por refinamento Rietveld foi observada uma diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da concentração de dopante, indicando a incorporação dos íons na estrutura.

As metodologias de síntese empregadas para a obtenção dos materiais influenciam diretamente na concentração de dopante incorporado, bem como no tamanho e forma das partículas. Por isso, busca-se cada vez mais processos de síntese que permitam obter materiais sob condições mais vantajosas de síntese (YAN *et al.* 2013; CHEN *et al.* 2014).

Trabalhos que envolvem o estudo de materiais em nível teórico são importantes porque permitem avaliar como o dopante atua na estrutura, além de mostrar o fundamento para a melhora das propriedades físicas e químicas a partir da dopagem (WENG *et al.*, 2012).

1.5. Fotoluminescência em ZnO

A luminescência é a característica que algumas substâncias possuem de emitir radiação eletromagnética quando seus átomos, moléculas ou cristais são excitados. Inicialmente os elétrons da substância ganham energia suficiente para serem promovidos para um orbital de mais alta energia. Após algum período retornam ao seu estado fundamental. Nesse retorno, o elétron libera uma energia proporcional à diferença entre os níveis fundamental e excitado (LIMA, M. V. S. 2010; OLIVEIRA, A. L. M., 2009).

A energia liberada pode ser absorvida por outros elétrons sendo denominada de decaimento não-radiativo, na forma de fôons. Quando a energia é liberada na forma de luz (fótons de energia) é chamada de decaimento radiativo. Em geral, a luminescência ocorre na faixa visível do espectro eletromagnético podendo ocorrer também na região do infravermelho e ultravioleta próximo (LIMA, M. V. S. 2010; LUCENA, *et al.*, 2004).

A luminescência é uma denominação geral, existem vários tipos de luminescência dependendo da fonte de energia utilizada para a excitação eletrônica. São elas: quimiluminescência em que a excitação ocorre por meio de energia oriunda de reações químicas; eletroluminescência onde tensões elétricas fornecem energia para o processo de excitação; na triboluminescência a energia para excitação é devido à influência de energia mecânica exercida sobre um sólido; catodoluminescência em que a fonte de energia para excitação é um feixe de elétrons com alta energia ou raios catódicos; termoluminescência onde a excitação é obtida por aquecimento; e a fotoluminescência em que a excitação eletrônica ocorre por meio de fótons (TRANQUILIN, R. L., 2009).

Neste trabalho será estudado o fenômeno da fotoluminescência que abrange duas formas distintas: a fluorescência e a fosforescência. A primeira possui tempo de meia vida curto (10^{-5} a 10^{-8} segundos) porque a transição eletrônica não envolve a mudança de spin (estado singlete). Entretanto, na fosforescência as emissões são acompanhadas de mudança no spin eletrônico (estado triplete) e por isso apresentam um tempo de decaimento maior de cerca de 10^{-4} segundos (OLIVEIRA, A. L. M., 2009).

Com a finalidade de explicar a propriedade fotoluminescente nos materiais, alguns modelos foram criados. Os principais modelos presentes na literatura são: modelo de Blasse; modelo de Korzhik; e modelo de Leonelli.

De acordo com o modelo de Blasse (BLASSE *et al.*, 1994; GAWANDE *et al.*, 2014) no processo de excitação as transições eletrônicas ocorrem diretamente da banda de valência para a banda de condução. Em seguida, retornam ao estado fundamental por meio de decaimentos radiativos e não radiativos.

Para o modelo de Korzhik (KORZHIK *et al.*, 1996; LIMA *et al.*, 2006) existem níveis localizados acima da banda de valência e abaixo da banda de condução responsáveis por aprisionar elétrons durante as transições eletrônicas. Esses níveis adicionais são provenientes de defeitos ou impurezas na rede cristalina.

Segundo o modelo de Leonelli (LEONELLI *et al.*, 1986; LONGO *et al.*, 2008) no processo de excitação os movimentos dos elétrons poderiam interagir com átomos presentes no cristal levando ao aparecimento de defeitos na estrutura.

Outro modelo teórico criado para explicar as propriedades fotoluminescentes foi o modelo de Banda Larga (CAVALCANTI *et al.*, 2007). O modelo propõe a existência de estados intermediários acima da BV e abaixo da BC responsáveis por reduzir o *gap* do material por resposta de alguma deformação da estrutura. Nesse sistema, o processo de excitação ocorre com os elétrons dos níveis acima da BV que são excitados para níveis abaixo da BC. No retorno dos elétrons acontece a emissão fotoluminescente.

A presença de defeitos intrínsecos ou mediados pela presença de impurezas e a ocorrência de portadores de carga na rede cristalina do óxido de zinco afetam as propriedades desse material. Considerando que o ZnO possui rede aberta com átomos de Zn ocupando metade dos sítios tetraédricos, todos interstícios octaédricos estão vazios e podem acomodar Zn e dopantes extrínsecos. Os defeitos existentes criam níveis no interior do *gap*, os defeitos doadores são: $Zn_i^{\bullet\bullet}, Zn_i^{\bullet}, Zn_i^x, V_O^{\bullet\bullet}, V_O^{\bullet}, V_O^x$ e criam níveis localizados abaixo da BC. Os defeitos aceptores são $V_{Zn}^{\bullet\bullet}, V_{Zn}^{\bullet}$ produzem níveis localizados acima da BV. Os defeitos estruturais mais comuns na rede cristalina do ZnO são Zn intersticial e vacâncias de oxigênio (SCHMIDT-MENDE *et al.*, 2007).

Lima *et al.*, (2008) estudaram a fotoluminescência do ZnO obtido pelo método hidrotérmico convencional e sob radiação micro-ondas. As curvas de fotoluminescência (FL) apresentaram intensidade máxima na região do verde indicando que o material apresenta um grau de ordem-desordem estrutural. A ordem-desordem está associada à modulação de oxigênio em relação o cluster $[ZnO_4]$ originando a interação entre os clusters $[ZnO_3]$ e as espécies V_O^x V_O^{\bullet} e $V_O^{\bullet\bullet}$ criando clusters complexos. Essas vacâncias de oxigênio introduzem novos níveis energéticos no *gap* que podem ser atribuídos aos centros de vacância de oxigênio-zinco intersticial.

Kim *et al.*, (2004) também observaram um aumento da intensidade do espectro de emissão na faixa verde que indica uma forte presença de vacâncias de oxigênio na estrutura. Além disso, a luminescência no verde também foi atribuída a anti sítios de oxigênio e complexos doadores-aceptores (STUDENIKIN *et al.*, 2002; REYNOLDS *et al.*, 2001).

Liu *et al.*, (2011) preparam amostras de ZnO dopadas com cromo ($Zn_{1-x}Cr_xO$, $0 \leq x \leq 0,08$) pelo método sol-gel. Análises de fotoluminescência mostraram forte intensidade de pico de emissão no ultravioleta. Com o aumento da concentração de dopante exibem mudança para o azul indicado que a presença de cromo promove processo de recombinação não-radiativa.

Gupta *et al.*, (2012) observaram menor luminescência nas amostras dopadas com cromo do que em ZnO puro indicando que a dopagem pode aumentar os defeitos e vacâncias de oxigênio na estrutura do óxido de zinco.

Elilarassi *et al.*, (2010) estudaram a fotoluminescência em amostras de ZnO dopado com níquel. Foram observados picos de emissão nas regiões ultravioleta e azul. Vacâncias de oxigênio são responsáveis por emissões no violeta (3,01 eV) enquanto as emissões no azul foram associadas a presença de vacâncias de zinco negativas (2,75 eV).

1.6. Método hidrotérmico assistido por micro-ondas

O método hidrotérmico convencional (HC) é bastante empregado para obtenção de diversos materiais micro e nanoestruturados (VOLANTI *et al.*, 2007). Nele o aquecimento da solução se dá de forma indireta. A princípio, o reator é aquecido por uma fonte de calor externa por meio de condução térmica. Em seguida, as regiões da solução que estão em contato direto com as paredes do reator são aquecidas formando um gradiente térmico responsável por aquecer toda a solução. O processo HC é simples, envolve o emprego de baixas temperaturas de reação e permite o controle do tamanho e forma das partículas. Entretanto como o aquecimento ocorre de forma gradual são necessários tempos longos de síntese (LIMA *et al.*, 2008).

Para aprimorar o processo de síntese hidrotérmico convencional Komarneni *et al.*, (1992) propuseram uma nova metodologia em que o aquecimento da solução é feito por meio de radiação micro-ondas. Esse método foi denominado hidrotérmico assistido por micro-ondas (HM). Nele o aquecimento ocorre diretamente no interior dos

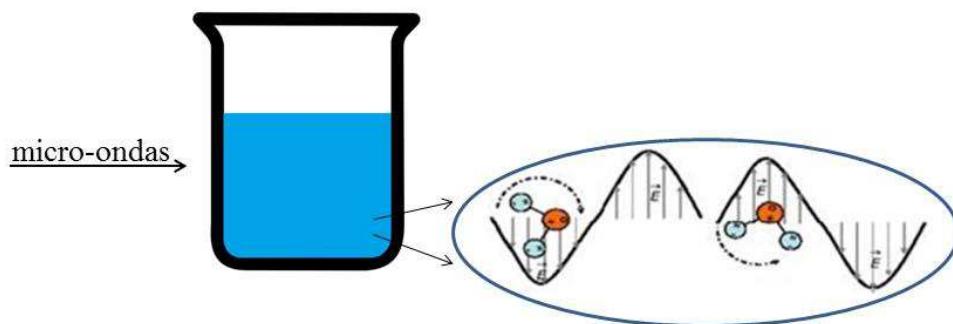
materiais precursores e dele é transferido para a vizinhança. Isso permite a redução dos tempos de síntese porque minimiza a formação de gradientes de temperatura. Além disso, o HM permitiu: aumentar a velocidade de cristalização dos materiais em até uma ou duas ordens de magnitude, emprego de altas taxas de aquecimento, nucleação homogênea e crescimento uniforme das partículas (KOMARNENI *et al.*, 1999).

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas não-ionizantes que compreendem uma faixa de comprimentos de onda de 1 mm a 1m e no espectro eletromagnético estão intermediárias às ondas de rádio e radiação infravermelho (OLIVEIRA, A. L. M., 2009). As micro-ondas podem interagir com as soluções de duas formas distintas: polarização dipolar e condução iônica que podem ocorrer individual ou simultaneamente.

A primeira é bastante comum quando são utilizados solventes polares como a água. Nela a radiação micro-ondas promove um alinhamento do dipolo das moléculas de água com o campo elétrico externo aplicado, gerando movimentos de rotação das moléculas de acordo com a orientação desse campo (Figura 3).

Na condução iônica, os íons presentes na solução (espécies eletronicamente carregadas) quando sob influência de um campo externo passam a vibrar periodicamente podendo colidir com outros íons ou moléculas. Dessa forma, a energia cinética dos íons é transformada em energia térmica no sistema (PINATTI, I. M., 2014).

Figura 3: Representação do alinhamento dos dipolos da molécula de água no sistema hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: ADAPTADO DE (PINATTI, I. M., 2014).

Devido suas vantagens o método hidrotérmico de micro-ondas vem sendo empregado na síntese de diversos óxidos semicondutores descritos na literatura. Dentre eles está o óxido de zinco que tem ganhado grande destaque por ser um material muito

versátil. Alguns trabalhos reportam a sua obtenção por meio do método HM tanto para esse material puro como dopado com metais de transição.

Gao *et al.*, (2013) sinterizaram microflores de ZnO pelo método HM, à 120 °C por 10 min. Foram preparadas diferentes amostras variando a razão molar entre base/precursor. Com o aumento dessa razão o diâmetro das flores foi de 2 µm para 20 µm. Além disso, a razão 10:1 apresentou melhor resposta a presença de etanol, importante para aplicação desses materiais como sensores de gás.

Ahmed *et al.*, (2014) obtiveram nanoestruturas de ZnO dopado com Cr²⁺ e Fe²⁺ em concentração de 3 % através do método HM, empregando temperatura de 160 °C por 20 min. Pelos resultados de DRX não foram encontrados nenhum pico referente a fase secundária. As imagens de TEM mostraram morfologias alongadas para os dois dopantes e natureza altamente cristalina. De acordo com medidas de Raman nenhum modo de defeito estrutural foi observado.

Xu *et al.*, (2014) reportaram a obtenção de ZnO dopado com níquel em diferentes concentrações empregando radiação micro-ondas para aquecimento da solução. Foi mantida uma temperatura de 150 °C e posteriormente calcinadas a 500 °C. Os materiais sintetizados tiveram boa resposta para detecção de gás.

1.7. Estudo teórico

1.7.1. Teoria do Funcional da Densidade-DFT

Muitas propriedades físicas dos materiais, como propriedades estruturais, eletrônicas, magnéticas, vibracionais e ópticas estão relacionadas a um sistema com muitos átomos que se interagem. A princípio toda informação quântica de um sistema pode ser obtida a partir de sua função de onda, via equação de Schrödinger. No entanto, a resolução desta equação para um sistema com muitos átomos apresenta-se muito complicada ou até mesmo impossível.

Neste contexto, foi elaborada a teoria do funcional da densidade (DFT) (KRESSE *et al.*, 2007). Ela propõe, de acordo com a hipótese formulada por Hohenberg e Kohn (HOHENBERG *et al.*, 1964; KOHN, W., 1999), que a partir do conhecimento da densidade eletrônica do estado fundamental de qualquer sistema, com ou sem interações, determinamos univocamente o sistema. Sendo assim, a determinação das

propriedades eletrônicas do sistema se resume ao problema de elétrons interagentes sob influência de um potencial efetivo.

Dessa forma a energia do sistema pode ser determinada como um funcional da densidade. O funcional energia total do sistema pode ser obtido pela equação (1) (KOHN *et al.*, 1965).

$$E[n(\vec{r})] = T_s[n(\vec{r})] + E_{ne}[n(\vec{r})] + E_H[n(\vec{r})] + E_{xc}[n(\vec{r})] \quad (1)$$

O termo $T_s[n(\vec{r})]$ representa a cinética do sistema de elétrons não interagentes, $E_{ne}[n(\vec{r})]$ é a energia íon-elétron, $E_H[n(\vec{r})]$ é a energia elétron-elétron e $E_{xc}[n(\vec{r})]$ é o termo de troca-correlação. O potencial de troca-correlação $E_{xc}[n]$ introduz na equação o problema de muitos corpos que se interagem.

1.7.2. Aproximações LDA, GGA e meta-GGA

A determinação da energia total do sistema depende do termo de energia de troca-correlação. Entretanto, a sua determinação analítica é bastante complicada, e diante desse fato algumas aproximações foram criadas. Dentre as aproximações mais conhecidas estão a aproximação da densidade local (*LDA-Local Density Approximation*), aproximação do gradiente generalizado (*GGA-Generalized Gradient Approximation*) e a meta-GGA.

Para a aproximação da densidade local-*LDA*, o sistema é tratado como localmente homogêneo, de modo que a energia de troca-correlação por elétron é igual àquela de um gás homogêneo de elétrons em qualquer ponto no espaço. Em sistemas onde é considerado polarização de *spin*, essa aproximação passa a ser chamada *L(S)DA* (*Local Spin Density Approximation*) e a densidade de carga é decomposta em duas partes, uma para o *spin up* e outra para o *spin down*.

Para a aproximação do gradiente generalizado-*GGA*, a energia de troca-correlação depende de um gradiente local da densidade de carga. Ela surgiu como uma tentativa de descrever melhor alguns sistemas em que a aproximação *LDA* não é suficiente. A aproximação do tipo *GGA-PBE* será utilizada nesse trabalho (PERDEW *et al.*, 1996).

A meta-GGA é uma extensão direta do conceito presente na GGA. Nessa aproximação, além da dependência da densidade local e gradiente, o funcional meta-GGA depende também da densidade de energia cinética dos elétrons mais internos (HAFNER, J., 2008).

Muitos funcionais meta-GGA são descritos na literatura e dentre eles está o GGA-mBJ (modified Becke–Johnson) (BECKE *et al.*, 2006). O potencial mBJ combinado com *L(S)DA* produz valores de *gap* com precisão semelhante a outros métodos funcionais, entretanto é menos dispendioso computacionalmente sendo comparável ao padrão de cálculos DFT. Cálculos utilizando GGA-mBJ visam unicamente uma melhora na descrição das propriedades eletrônicas, principalmente do *gap*. Vários estudos recentes têm demonstrado que o funcional GGA-mBJ descreve de forma bastante precisa o *gap* de semicondutores (BORGES *et al.*, 2015; MOKADEM *et al.*, 2014).

1.7.3. Correção *on site* de Hubbard

Para sistemas que possuem orbitais atômicos *d* e *f*, nenhum funcional (mesmo aproximações do tipo *GGA*) consegue descrevê-los de forma completa. Nesse sentido, foram elaboradas várias formulações na busca de melhor descrever este tipo de sistema. Dentre elas a correção *on site* de Hubbard, que inclui uma correção na interação colombiana eletrônica. Existem alguns modelos para esta correção.

Neste trabalho, foi utilizado o modelo de Dudarev, que está implementado no programa *VASP* (KOHN *et al.*, 1965). Para a determinação do parâmetro *U* foram utilizados cálculos atômicos de primeiros princípios onde inicialmente foi determinado o potencial atômico de Hubbard, calculado por meio do programa de cálculo atômico **ATOM** de Alberto García Universidad del País Vasco, Bilbao, SPAIN e de acordo com a expressão (ANISIMOV *et al.*, 1991), eq. (2):

$$U_{Hubb}^{at} = E(d^{n+1}) + E(d^{n-1}) - 2E(d^n) \quad (2)$$

onde $n \leq 9$ é o número de elétrons no orbital *d*. O valor para a correção *U* é determinado pela razão entre o potencial atômico de Hubbard e a constante dielétrica do sistema (ZnO) à altas frequências, obtida de forma experimental (poderia ser também de forma

teórica), $U=U_{Hubb}/\epsilon_\infty$, onde $\epsilon_\infty=3,725$ (JANOTTI *et al.*, 2006). Dessa forma, o efeito de blindagem eletrônica no orbital d é considerado.

1.7.4. Método de Pseudopotencial

Os elétrons mais internos de um átomo não participam efetivamente das ligações, logo a distribuição eletrônica não modifica quando dispostos em diferentes ambientes. Diante disso, para a construção de um pseudopotencial de um átomo são estabelecidas duas regiões. Na primeira são considerados o núcleo e os elétrons do caroço (são mais internos e não participam efetivamente das ligações químicas) e na segunda região estão os elétrons de valência (que participam das ligações químicas). Então é considerado que os elétrons de valência sentem um potencial efetivo gerado pelo núcleo e os elétrons do caroço.

Para o método de pseudopotencial são considerados apenas os elétrons de valência e isso permite uma redução do tempo de cálculo computacional. Tornando o método vantajoso na simulação de sistemas de muitos átomos.

Dentre os diversos tipos de pseudopotenciais existentes, o método de pseudopotencial *PAW* (*Projector Augmented-wave*) (BLÖCHL, P. E., 1994) consegue descrever com boa precisão sistemas fortemente correlacionados (que possuem orbitais d e f). Atualmente pseudopotenciais do tipo *PAW* são os mais eficientes na descrição de sistemas estudados em estrutura eletrônica.

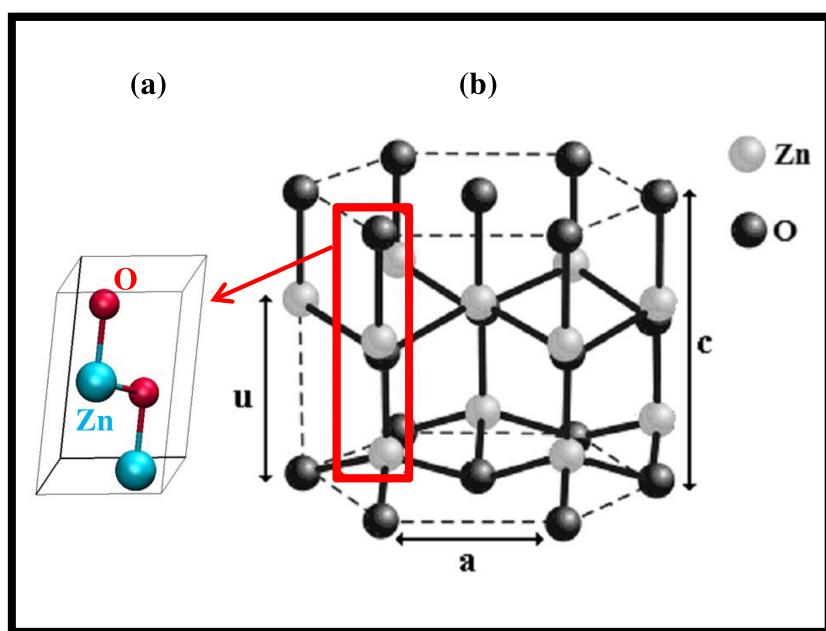
1.7.5. A estrutura do ZnO

O óxido de zinco pode se cristalizar em três fases distintas: blenda de zinco, sal rocha e wurtzita, dependendo das condições de síntese empregadas. Entretanto, a fase mais estável em condições ambiente é apenas a wurtzita.

A fase wurtzita apresenta estrutura cristalina hexagonal e pertence ao grupo espacial $P6_3mc-C_{6v}^4$ (#186). A célula unitária do ZnO wurtzita é composta por quatro átomos, sendo eles dois zincos e dois oxigênios. Nessa estrutura cada átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido coordenado a quatro oxigênios. A Figura 4 (a) e (b) mostra estes detalhes.

A estrutura wurtzita apresenta os parâmetros de rede $a=b\neq c$ e $\alpha=\beta=90^\circ$ e $\gamma=120^\circ$. Além destes existem dois parâmetros de rede externos, são eles: o plano basal (a) e o plano uniaxial (c) e um parâmetro interno u , que descreve as posições do cátion e do ânion em relação ao eixo z (MARANA *et al.*, 2010).

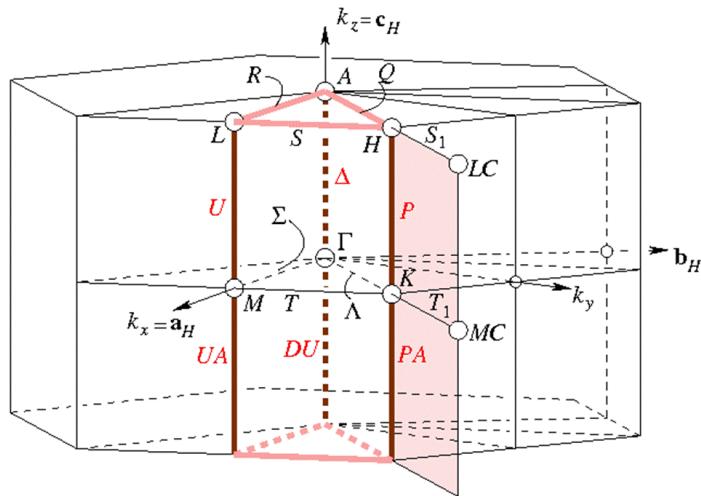
Figura 4: Representação da (a) célula unitária do cristal de ZnO, onde os átomos de Zn e O estão representados em cores diferentes; (b) estrutura hexagonal wurtzita e parâmetros de rede externos.



Fonte: ADAPTADO DE (MARANA *et al.*, 2010).

A rede recíproca do óxido de zinco também é hexagonal e está representada pela primeira zona de Brillouin (ZB), apresentada na Figura 5, em que são destacados os pontos de alta simetria.

Figura 5: Primeira zona de Brillouin da célula unitária de ZnO, estão representados e nomeados os pontos de alta simetria.



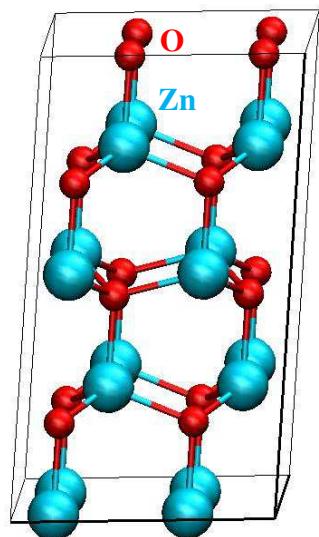
Fonte: <<http://www.cryst.ehu.es/cgi-bin/cryst/programs/nph-kv-list?gnum=186&fig=f6mmp&what=data>> Acesso em: 23/05/16.

1.7.6. Método da supercélula

O método da supercélula é empregado em sistemas onde impurezas e/ou defeitos são introduzidos na estrutura cristalina (DOBROTVORSKII *et al.*, 1974). Essa é uma abordagem importante, pois a introdução de uma impureza e/ou defeito na célula unitária causa a quebra da simetria translacional do cristal, tornando o sistema aperiódico (JAPPOR *et al.*, 2012).

Além disso, a substituição de um átomo na célula unitária do ZnO, por exemplo, levaria a uma concentração de dopagem de 50% e não seria possível simular estruturas com dopagem mais diluída. A Figura 6 apresenta a supercélula de ZnO hexagonal, com 32 átomos (16 átomos de zinco e 16 átomos de oxigênios), equivalente a 8 células unitárias de ZnO, crescida duas vezes em cada direção (eixos x, y e z). Neste estudo, utilizamos esta supercélula para simular a introdução das impurezas de Ni e/ou Cr.

Figura 6: Esquema da supercélula de ZnO com 32 átomos, onde Zn e O são apresentados em cores diferentes.



Fonte: A autora.

2. OBJETIVOS

Este trabalho teve como principais objetivos:

- ✓ Sintetizar nanoestruturas de ZnO, $Zn_{1-x}M_xO$ ($M= Ni^{2+}$ e Cr^{3+}) e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ ($x =$ quantidade em mol de M) utilizando o método hidrotérmico de micro-ondas.
- ✓ Caracterizar as amostras obtidas pelas técnicas de difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV-Vis), espectroscopia Raman e Fotoluminescência (FL).
- ✓ Investigar o efeito dos íons Ni^{2+} e Cr^{3+} na estrutura, na morfologia, nas propriedades ópticas do ZnO.
- ✓ Realizar a simulação os materiais por meio de cálculos de primeiros princípios, baseados na teoria do funcional da densidade (*DFT*) e avaliar as propriedades estruturais, eletrônicas e magnéticas.
- ✓ Comparar os resultados experimentais e teóricos obtidos.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. Obtenção das amostras de ZnO puro e ZnO dopado com Ni²⁺ e Cr³⁺

Para a síntese das nanoestruturas de ZnO, Zn_{1-x}M_xO (M = Ni²⁺, Cr³⁺) e Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO (x = quantidade em mol de M) foi empregado o método hidrotérmico assistido por micro-ondas. Os reagentes utilizados na preparação destes materiais estão dispostos na Tabela 1.

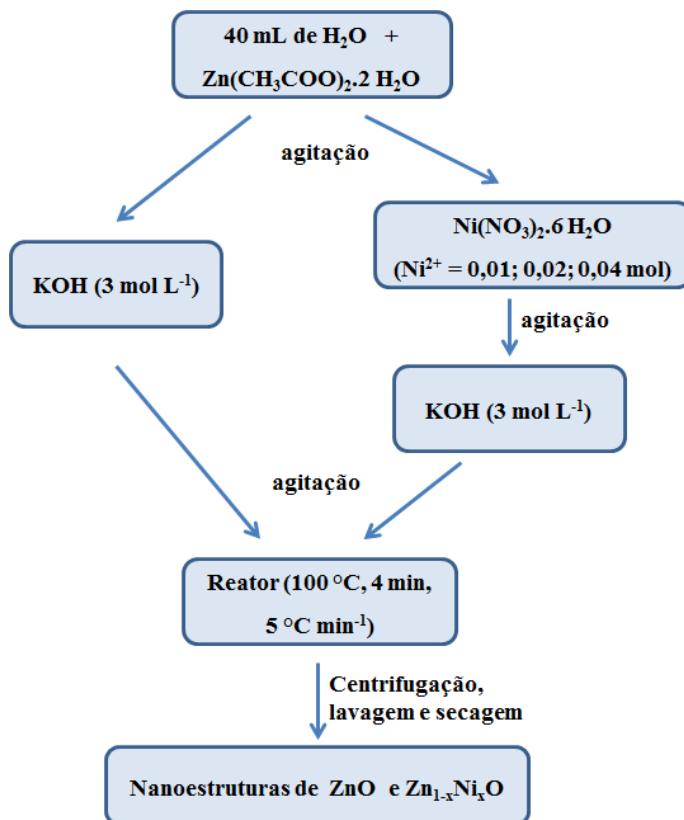
Tabela 1: Reagentes empregados na síntese de ZnO, Zn_{1-x}M_xO (M = Ni²⁺, Cr³⁺) e Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO (x = quantidade em mol de M).

Reagentes	Procedência
Zn(CH ₃ COO) ₂ .2H ₂ O	Aldrich
Ni(NO ₃) ₂ .6H ₂ O	Aldrich
Cr(NO ₃) ₃ .9H ₂ O	Aldrich
KOH	Synth
CH ₃ CH ₂ OH	Synth

Fonte: O autor.

Para a obtenção de ZnO puro foram adicionados 0,5393 g de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O em 40 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação até a completa dissolução do acetato. Em seguida, foi adicionada uma solução de KOH (3 mol L⁻¹) até atingir pH igual a 12 (MARINHO, J. Z., 2013). Para as amostras dopadas com Ni²⁺ foi adicionado o reagente precursor Ni(NO₃)₂.6H₂O antes da etapa de correção do pH. Para a dopagem foram adicionadas quantidades estequiométricas a fim de obter as concentrações de 0,01, 0,02 e 0,04 em mol. Em seguida, as suspensões obtidas foram transferidas para o reator de teflon, onde ficaram mantidas sob as condições hidrotérmicas: temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e um tempo de patamar de 4 min. Posteriormente, os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água destilada e etanol, e secos em estufa a 70 °C por 8 horas. A Figura 7 apresenta o fluxograma do procedimento de síntese para obtenção das nanopartículas de ZnO e Zn_{1-x}Ni_xO (x = quantidade em mol de Ni²⁺).

Figura 7: Fluxograma representativo do processo de obtenção das nanoestruturas de ZnO e Zn_{1-x}Ni_xO (x = quantidade em mol de Ni²⁺).

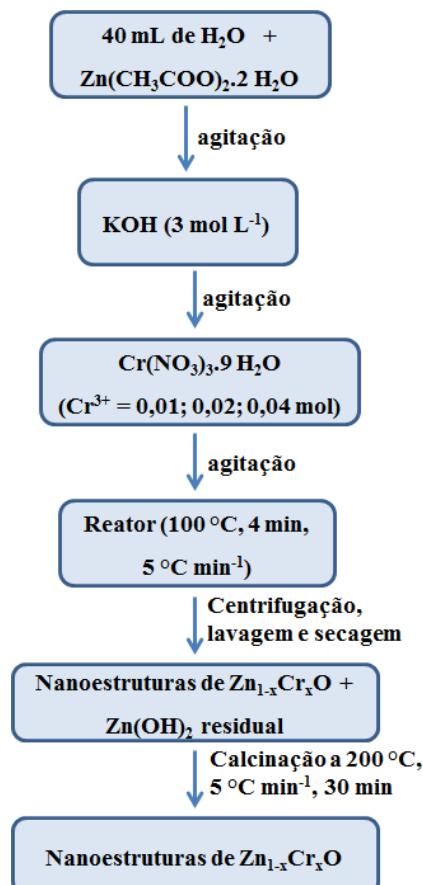


Fonte: A autora.

Para a obtenção de Zn_{1-x}Cr_xO (x = quantidade em mol de Cr³⁺) foram adicionados 0,5393 g de Zn(CH₃COO)₂.2H₂O em 40 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação até a completa dissolução do acetato. Em seguida, foi adicionada solução de KOH (3 mol L⁻¹) até atingir pH igual a 12. Posteriormente, foi adicionado o reagente precursor Cr(NO₃)₃.9H₂O em quantidades estequiométricas para obter as concentrações de 0,01; 0,02 e 0,04 em mol. Seguidamente, as suspensões obtidas foram transferidas para o reator de teflon, onde ficaram mantidas em condições hidrotérmicas à temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e um tempo de patamar de 4 min. Após, os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água destilada e etanol, e secos em estufa a 70 °C por 8 horas. Em seguida, os pós foram calcinados em forno micro-ondas, para remoção de Zn(OH)₂ residual. As condições de calcinação utilizadas foram: 200 °C, 5 °C min⁻¹, 30 min. A Figura 8 apresenta o

fluxograma do procedimento de síntese para obtenção das nanopartículas de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}).

Figura 8: Fluxograma representativo do processo de obtenção das nanoestruturas de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}).

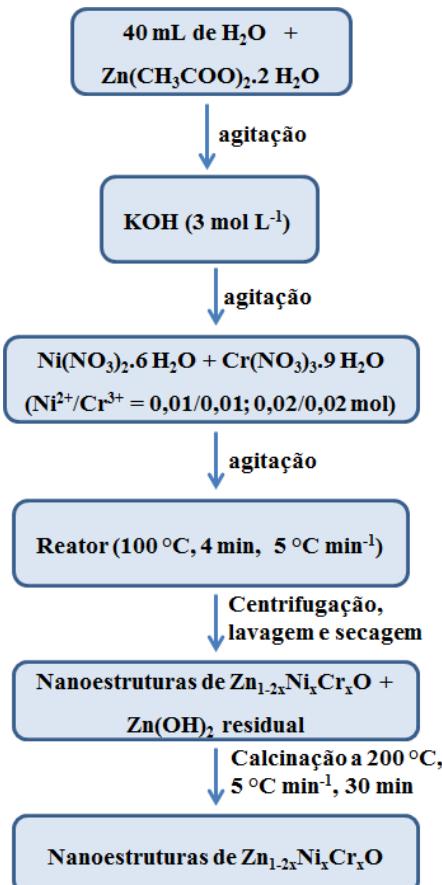


Fonte: A autora.

Para a obtenção de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) foram adicionados 0,5393 g de $Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$ em 40 mL de água destilada. A solução foi mantida sob agitação até a completa dissolução do acetato. Em seguida, foi adicionada solução de KOH (3 mol L⁻¹) até atingir pH igual a 12. Posteriormente, foram adicionados os reagentes precursores $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ e $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ em quantidades estequiométricas para obter as concentrações de 0,01/0,01 e 0,02/0,02 de Ni^{2+}/Cr^{3+} em mol. Seguidamente, as suspensões obtidas foram transferidas para o reator de teflon, onde ficaram mantidas em condições hidrotérmicas à temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e um tempo de patamar de 4 min. Após, os produtos obtidos foram centrifugados, lavados com água destilada e etanol, e secos em estufa a 70 °C por

8 horas. Em seguida, os pós foram calcinados em forno micro-ondas, para remoção de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ residual. As condições de calcinação utilizadas foram: 200 °C, 5 °C min⁻¹, 30 min. A Figura 9 apresenta o fluxograma do procedimento de síntese para obtenção das nanopartículas de $\text{Zn}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Cr}_x\text{O}$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}).

Figura 9: Fluxograma representativo do processo de obtenção das nanoestruturas de $\text{Zn}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Cr}_x\text{O}$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}).



Fonte: A autora.

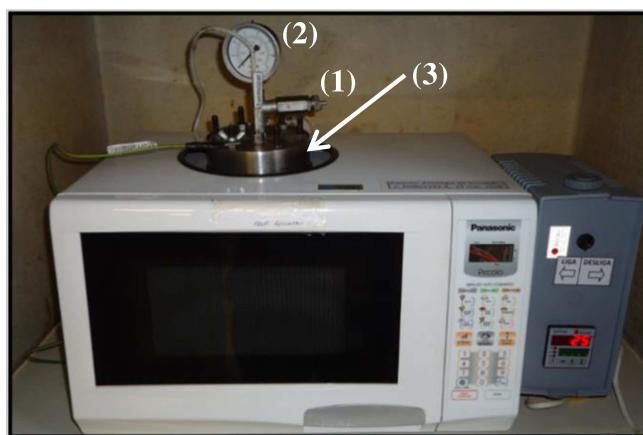
Neste trabalho foi empregado um sistema hidrotérmico de micro-ondas obtido a partir da modificação de um forno de micro-ondas doméstico (Panasonic – 2,45 GHz, 800 W), conforme apresentado na Figura 10. Todo controle operacional foi realizado por um controlador externo adaptado ao aparelho. Dessa forma o funcionamento do magnetron depende totalmente da programação deste controlador externo. Esse procedimento garante melhor controle de todas as condições necessárias ao sistema durante as sínteses.

Os componentes metálicos como: parafusos, tampa de aço inox foram devidamente aterrados para evitar a formação de arcos voltaicos que poderiam provocar

danos ao equipamento. Quanto ao reator que será acoplado ao micro-ondas possui três componentes principais: válvula de segurança, manômetro e célula reacional. A válvula de segurança é responsável por manter a segurança sendo acionada em alguns casos. O manômetro permite que o operador acompanhe como está a pressão interna dentro do reator durante a síntese. A célula reacional é composta basicamente de teflon que é transparente à ação das micro-ondas permitindo que elas cheguem diretamente ao meio reacional.

A Figura 11 apresenta os componentes utilizados no sistema hidrotérmico do micro-ondas.

Figura 10: Sistema hidrotérmico de micro-ondas empregado na preparação dos materiais. (1) válvula de segurança, (2) manômetro, (3) célula reacional.



Fonte: MARINHO, J. Z., 2013.

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-roscas, (7) ferramentas para vedação do reator.



Fonte: MARINHO, J. Z., 2013.

3.2. Técnicas de Caracterização

3.2.1. Difração de Raios X (DRX)

Para compreender a estrutura e cristalinidade dos pós de ZnO puro, dopado e co-dopado com íons Ni^{2+} e Cr^{3+} foram realizadas medidas de difratometria de raios X em um difratômetro Shimadzu XRD 6000, usando radiação $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$) com tensão 40 kV e 40 mA em um intervalo de 10 a 80° 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 Committe on Powder Diffraction Standard).

Hugo Rietveld em 1969 desenvolveu uma ferramenta importante na determinação de informações da estrutura cristalina, obtendo com precisão dados como parâmetro de rede da célula unitária, determinação do número de fases presentes na amostra e orientação preferencial. O chamado método de Rietveld faz uso dos dados de difração de raios X ou nêutrons (RIETVELD, H. M., 1969).

Este método baseia-se na simulação da estrutura cristalina de forma a obter uma melhor similaridade entre o difratograma calculado e o difratograma observado experimentalmente. Dessa forma, para realizar o refinamento Rietveld é necessário que o difratograma seja obtido por uma rotina mais longa, que permite melhor detalhamento no processo de varredura passo a passo com incremento de $\Delta 2\theta$.

Em um bom refinamento a linha representando o difratograma calculado deve se sobrepor à linha que representa o difratograma observado, e diferença entre essas linhas deve equivaler a uma reta. Busca-se uma melhor aproximação entre o difratograma calculado e o difratograma observado. Existem três índices de concordância que permitem verificar quão bom está o refinamento. São eles: R_{Bragg} , R_{WP} e R_{exp} .

O índice R_{Bragg} – é descrito como uma função das intensidades integradas sendo 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 o quão bom ficou o refinamento.

R_{exp} é uma análise estatística dos dados, que pode prever o valor final do refinamento, ou seja, o valor esperado para o parâmetro R_{WP} . Para um bom refinamento

os valores de R_{Bragg} variam de 2 a 3 (%) e a relação entre R_{WP}/R_{exp} deve estar entre 1 e 1,5 (DA COSTA, C. D., 2011).

As condições utilizadas para a obtenção dos difratogramas para o refinamento foram varredura em 2θ de 10° a 100° e passo angular de 0,02. Os refinamentos foram realizados com o programa GSAS (General Structure Analysis System).

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

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

As morfologias das amostras de ZnO puro, dopadas e co-dopadas com os íons Ni^{2+} e Cr^{3+} 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.

3.2.3. Espectroscopia de reflectância difusa na região do Ultravioleta e visível (UV-vis)

Por espectroscopia na região do ultravioleta e visível (UV-Vis) foram observadas bandas de transição eletrônica dos íons Ni^{2+} e Cr^{3+} incorporados na rede do ZnO. Os espectros foram obtidos utilizando um Espectrofotômetro UV-Vis UVPC 2501 Shimadzu, no modo reflectância difusa e comprimento de onda na faixa de 200-800 nm.

3.2.4. Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman foi utilizada para a caracterização das estruturas obtidas das amostras de ZnO puro, dopado e co-dopado com os íons Ni^{2+} e Cr^{3+} 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 foram realizadas à temperatura ambiente com um espetrômetro portátil Ocean Optics equipado com laser de $\lambda = 785$ nm, operando em 499 mW. As medidas foram realizadas no Laboratório de Novos Materiais Isolantes e Semicondutores do Departamento de Física da Universidade Federal de Uberlândia.

3.2.5. 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 ($\lambda = 350,7$ 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 0,2 μm . 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 por meio 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 das medidas de fotoluminescência foram realizadas por meio do programa PeakFit (versão 4.05) que permite identificar e quantificar os picos de emissão. Foi empregada a função do tipo Gaussiana para o ajuste de cada componente da banda larga de FL.

4. Metodologia-Cálculo Teórico

As simulações dos materiais foram realizadas com base na Teoria do Funcional da Densidade (*DFT*) que está implementada no pacote computacional *VASP* (*Vienna Ab-initio Simulation Package*). Para a descrição do sistema quântico na primeira zona de Brillouin foram utilizados conjuntos de pontos K's Monkhorst-Pack. As estruturas foram relaxadas iônica e eletronicamente até que as forças residuais fossem menores que 10 meV/Å. As distribuições da camada de valência dos pseudopotenciais (*Projector Augmented Wave method-PAW*) das espécies atômicas foram: Zn - $3d^{10} 4s^2$, Ni - $3d^8 4s^2$, Cr - $3d^5 4s^1$, O - $2s^2 2p^4$. O método de ondas planas foi utilizado, pois permite uma melhor descrição de sistemas cristalinos. Foi empregada a correção *on site* de Hubbard para os orbitais *d* dos átomos de zinco, níquel e cromo. Os valores obtidos para o parâmetro *U* desses átomos foram de 4,82 eV; 4,53 eV e 3,46 eV respectivamente. Para o termo de troca-correlação foram utilizadas as aproximações GGA-PBE e GGA-mBJ em um estudo preliminar para verificar qual aproximação descreve de forma mais completa a estrutura eletrônica do ZnO. Para a simulação dos sistemas dopados foi empregado o método de supercélula e polarização de spin.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta seção do trabalho são apresentados e analisados os resultados de difração de raios X (DRX), Método de Rietveld (MR), microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG), espectroscopia na região do ultravioleta-visível (UV-vis), espectroscopia Raman e fotoluminescência para ZnO dopado com Ni²⁺ e Cr³⁺ nas quantidades de 0,00; 0,01; 0,02 e 0,04 em mol. As amostras co-dopadas com Ni²⁺/Cr³⁺ nas quantidades de 0,01/0,01 e 0,02/0,02 também são discutidas. Por fim, serão discutidos os resultados dos cálculos teóricos de primeiros princípios baseados na DFT para os sistemas.

5.1. Difração de Raios X e Refinamento Rietveld

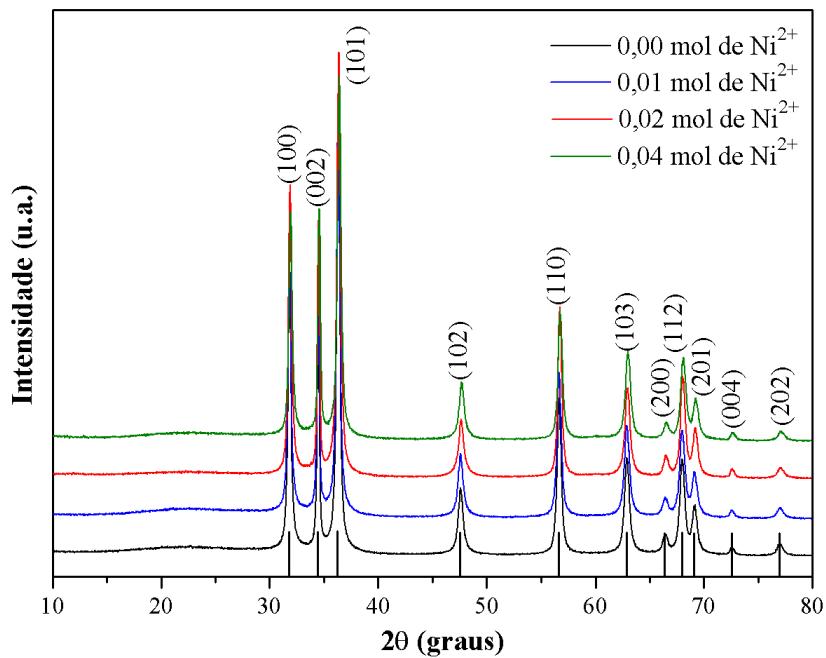
Por difração de raios X foram obtidos difratogramas das amostras de ZnO puro e Zn_{1-x}Ni_xO, em que x é a quantidade em mol do íon dopante. Os materiais foram preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas a temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min⁻¹ e tempo de patamar de 4 min.

A Figura 12 apresenta os difratogramas de ZnO puro e dopado com níquel. Os resultados mostram a presença de picos de difração identificados como pertencentes à fase hexagonal wurtzita do óxido de zinco com ficha cristalográfica JCPDS nº 36-1451. A presença de difratogramas com picos de difração intensos e estreitos indicam a formação de sólidos com estrutura ordenada a longo alcance.

De acordo com a Figura 13, o pico (101) apresentou deslocamento para maiores ângulos com o aumento da concentração do dopante na estrutura. Esse efeito de deslocamento em função da dopagem também foi observado por Srinet *et al.*, (2013) e Mohapatra *et al.*, (2011) e ocorre devido a modificações nos parâmetros de rede dos materiais indicando que houve a incorporação dos íons Ni²⁺ na rede cristalina do óxido de zinco.

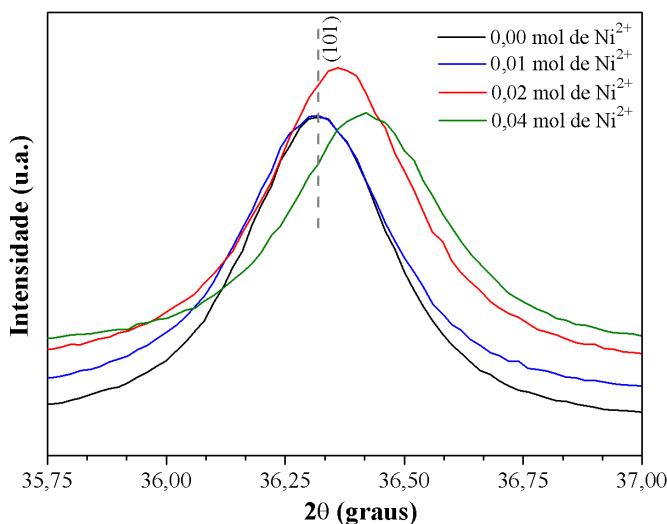
Os resultados de difração de raios X mostram que o método hidrotérmico de micro-ondas foi eficiente na obtenção de amostras de ZnO puro e dopado com Ni²⁺ até a quantidade de 0,04 em mol com formação de única fase. Além disso, os deslocamentos para maiores ângulos do pico principal da fase wurtzita evidenciam que houve sucesso na substituição de íons Zn²⁺ por Ni²⁺ na rede.

Figura 12: Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} .



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 13: Região ampliada no pico (101) dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} .

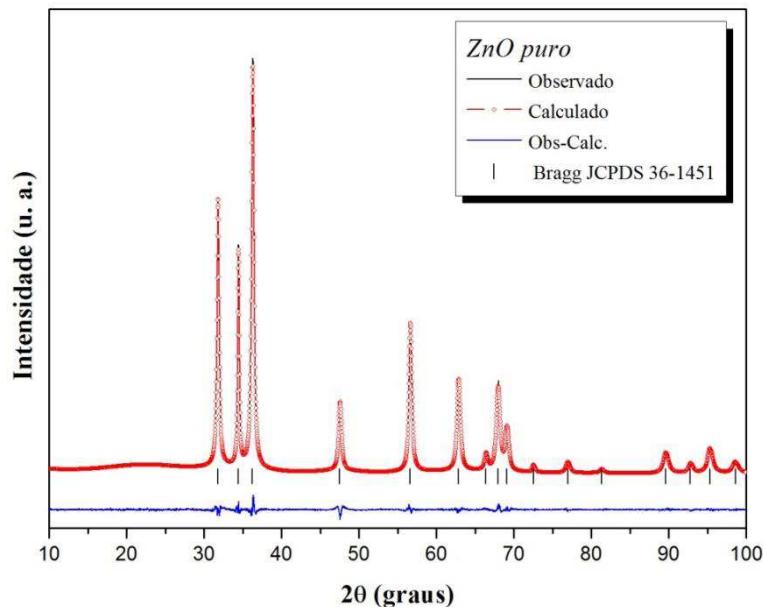


Fonte: Dados da Pesquisa.

As Figuras 14, 15, 16, e 17 apresentam os refinamentos estruturais realizados com base no método de Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ ($x = 0,00; 0,01; 0,02; 0,04$) obtidos por meio do programa GSAS (*General Structure Analysis System*). Nas Figuras são destacados o perfil obtido experimentalmente, o perfil calculado, a curva residual e as posições de Bragg das fases presentes. O método de Rietveld é um refinamento da estrutura cristalina, que permite extrair informações importantes por meio da aproximação entre o perfil observado e do perfil calculado. A diferença entre eles gera a curva residual. Um bom refinamento possui uma curva residual próximo a uma linha reta.

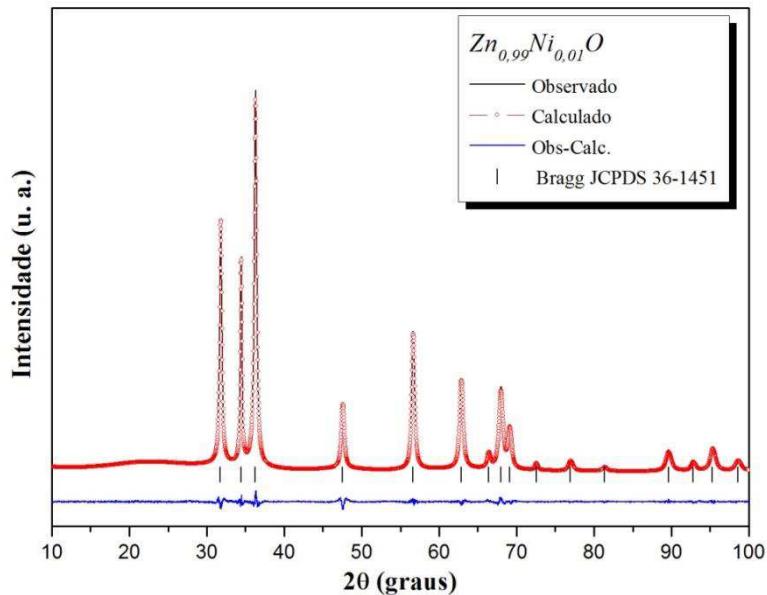
Os índices de concordância R_{Bragg} , R_{WP} , R_{exp} permitem verificar a qualidade dos resultados obtidos por meio do refinamento. Outro parâmetro importante é o fator de precisão do ajuste (χ^2) em que se observa o ajuste da função com base no método dos mínimos quadrados, quanto mais próximo da unidade melhor está o ajuste da função e consequentemente mais confiável são os dados calculados. Para descrever um refinamento como confiável deve ser feita análise de todos os parâmetros em conjunto.

Figura 14: Refinamento Rietveld da amostra de ZnO puro obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



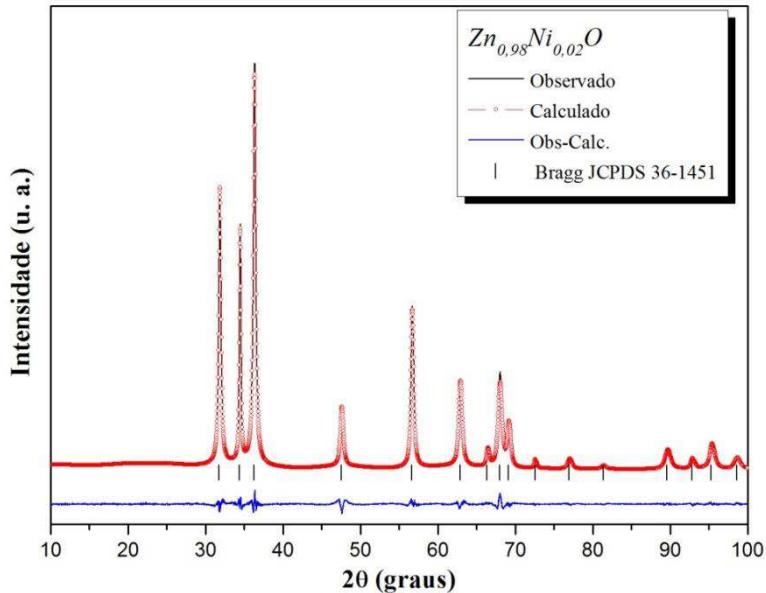
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 15: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,99}Ni_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



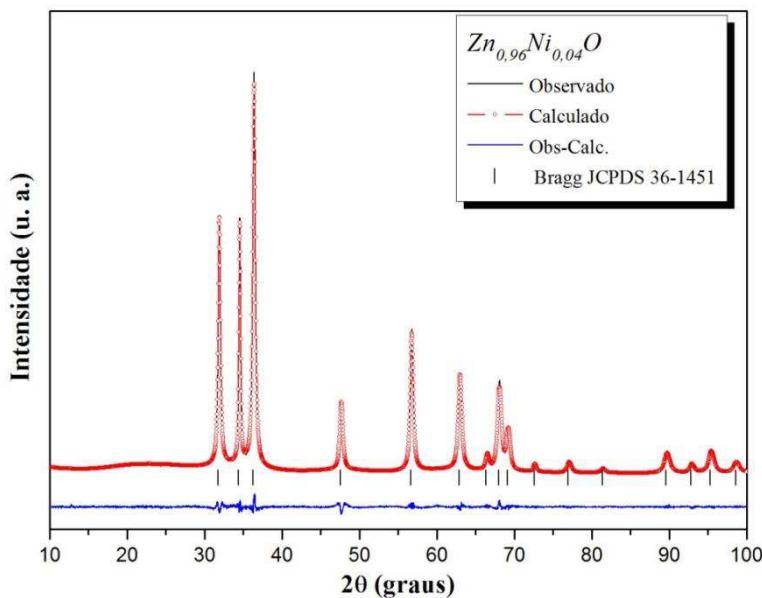
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 16: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,98}Ni_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 17: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,96}Ni_{0,04}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Os resultados obtidos para os índices de concordância R_{Bragg} , R_{WP} , R_{exp} e para o fator de precisão do ajuste χ^2 estão listados na Tabela 2.

Tabela 2: Parâmetros de confiabilidade do refinamento Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

$Zn_{1-x}Ni_xO$	χ^2	$R_{WP}\ (%)$	$R_{exp}\ (%)$	$R_{Bragg}\ (%)$
$x = 0,00$	1,67	4,82	3,49	0,88
$x = 0,01$	1,63	4,75	3,48	0,74
$x = 0,02$	2,55	5,96	4,29	0,41
$x = 0,04$	1,72	5,13	3,77	0,73

Fonte: Dados da Pesquisa.

O refinamento Rietveld também permitiu obter informações da estrutura das amostras, como parâmetros de rede e volume da célula, estes resultados estão dispostos na Tabela 3.

Tabela 3: Parâmetros de rede e volume da célula obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

$Zn_{1-x}Ni_xO$	$a=b$ (Å)	c (Å)	$Vol.$ (Å 3)
$x = 0,00$	3,2524(2)	5,2135(3)	47,763(9)
$x = 0,01$	3,2518(1)	5,2126(2)	47,736(6)
$x = 0,02$	3,2504(1)	5,2122(2)	47,692(7)
$x = 0,04$	3,2513(1)	5,2121(2)	47,717(7)

Fonte: Dados da Pesquisa.

Para o refinamento foi considerada a fase wurtzita do óxido de zinco com ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451, pois não foi verificado nenhum pico de outra fase presente nos resultados de DRX. De acordo com os valores encontrados, verifica-se uma boa aproximação entre o perfil observado experimentalmente e o perfil calculado.

Conforme os resultados da Tabela 3 verificou-se que nos materiais dopados houve uma diminuição nos parâmetros de rede comparados a estrutura de ZnO puro. Esse efeito é coerente, pois o raio iônico de Ni^{2+} é menor (0,69 Å) que o raio iônico do Zn^{2+} (0,74 Å) em coordenação tetraédrica, indicando que ocorreu eficiente substituição de íons Zn^{2+} por Ni^{2+} na rede cristalina do óxido (SHANNON, R. D., 1976).

Para a amostra dopada com Ni^{2+} na quantidade de 0,04 em mol verificou-se um aumento dos parâmetros de rede e do volume da célula em relação às outras concentrações de dopagem. Esse resultado indica que provavelmente alguns íons Ni^{2+} estão ocupando posições intersticiais na rede (LIU *et al.*, 2014).

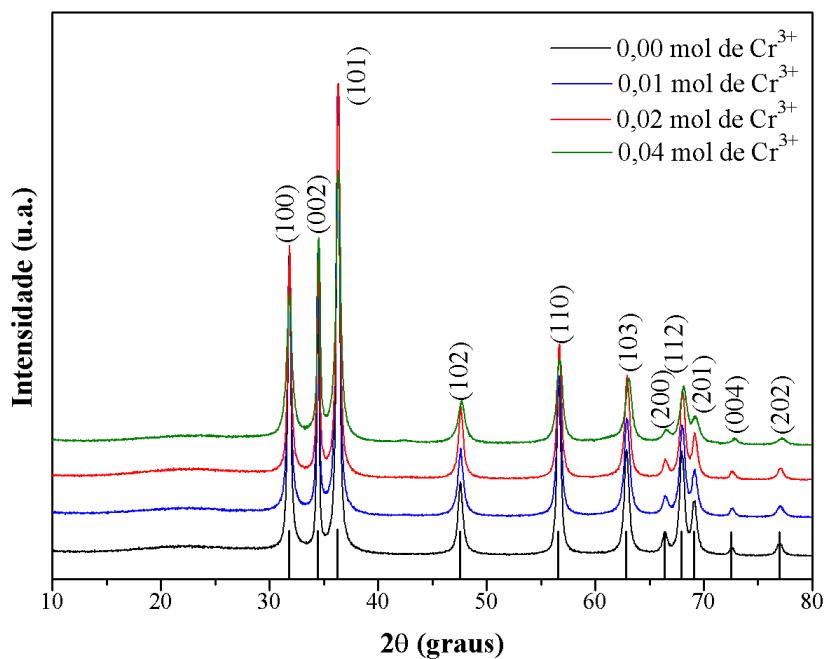
Os difratogramas das amostras de ZnO puro e $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}) foram obtidos por difração de raios X. Os materiais foram preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas a temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min $^{-1}$ e tempo de patamar de 4 min. Em seguida, foram calcinados a 200 °C, 5 °C min $^{-1}$ por 30 mim para remoção de $Zn(OH)_2$. Na Figura 18 são apresentados os difratogramas de ZnO puro e dopado com cromo.

Os difratogramas apresentaram picos bem definidos indicando a formação de sólidos com estrutura ordenada a longo alcance. De acordo com esses resultados foram identificados picos de difração pertencentes à fase hexagonal wurtzita do óxido de zinco com ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451.

Pela ampliação dos difratogramas na região do pico (101), na Figura 19, observa-se um deslocamento para maiores ângulos de acordo com o aumento da concentração do dopante na estrutura. Esse efeito de deslocamento ocorre devido a modificações nos parâmetros de rede dos materiais que indica a incorporação dos íons Cr³⁺ na rede cristalina do óxido (WANG *et al.*, 2012).

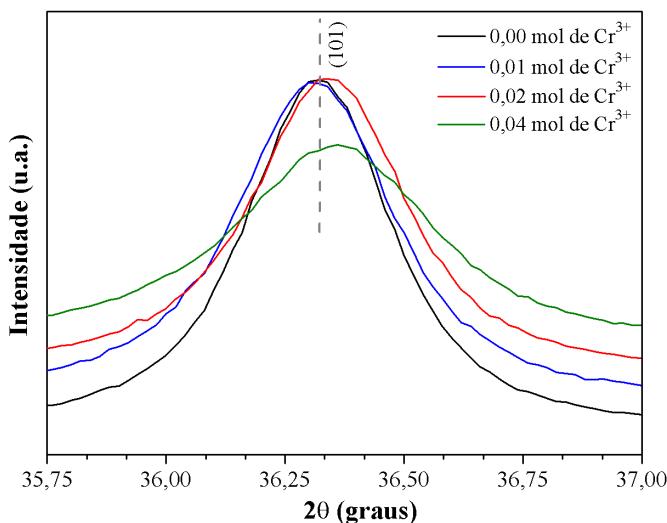
De acordo com sensibilidade da técnica de DRX e análise dos difratogramas não foi possível identificar a presença de fase secundária nas amostras. O método hidrotérmico de micro-ondas foi eficiente na obtenção de materiais de ZnO puro e dopado com cromo com formação de uma única fase, a estrutura hexagonal wurtzita de ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451.

Figura 18: Difratogramas de raios X das amostras de Zn_{1-x}Cr_xO, em que x = quantidade em mol de Cr³⁺.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 19: Região ampliada no pico (101) dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$, em que x = quantidade em mol de Cr^{3+} .

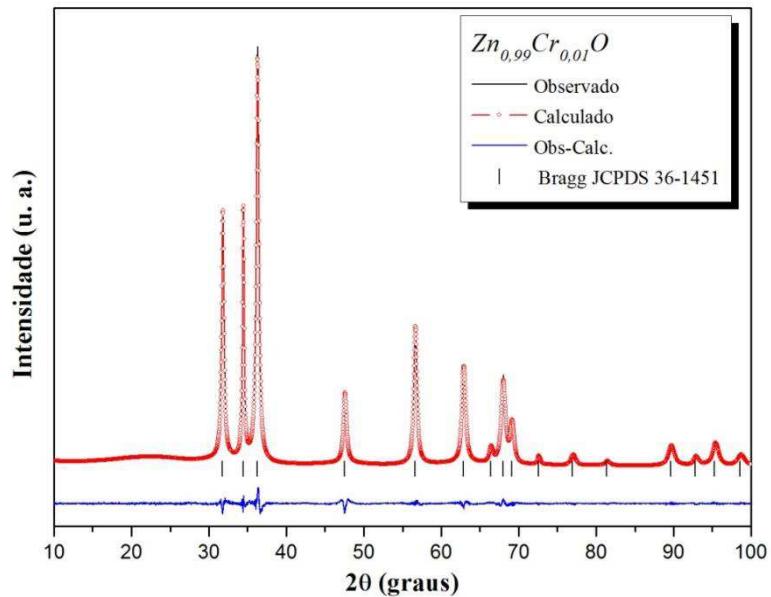


Fonte: Dados da Pesquisa.

As Figuras 20, 21 e 22 apresentam os refinamentos estruturais realizados com base no método de Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ ($x= 0,01; 0,02; 0,04$) obtidos por meio do programa GSAS (*General Structure Analysis System*). Nas Figuras foram destacados o perfil obtido experimentalmente, o perfil calculado, a curva residual e as posições de Bragg das fases presentes.

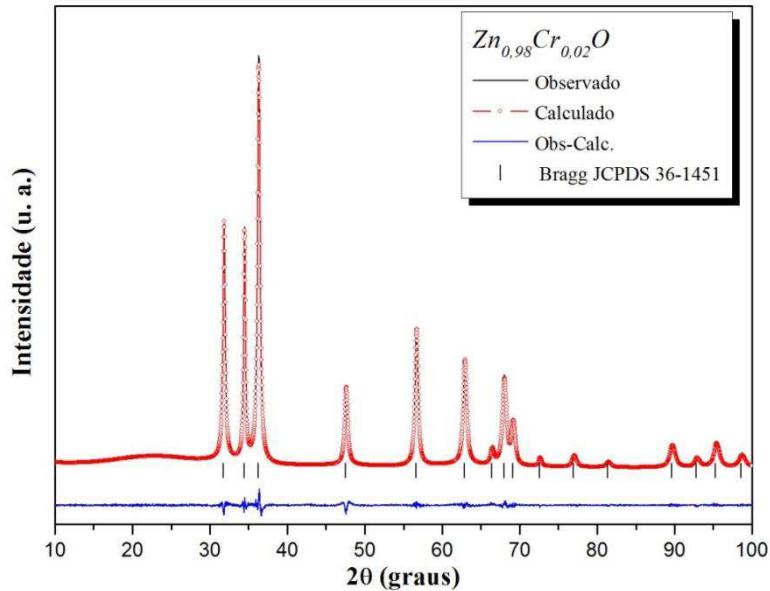
Os índices de concordância R_{Bragg} , R_{WP} , R_{exp} e o fator de precisão do ajuste χ^2 obtidos estão listados na Tabela 4. No refinamento foi considerada a fase hexagonal wurtzita do óxido de zinco com ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451. De acordo com os valores encontrados, verifica-se uma boa aproximação entre o perfil observado e o perfil calculado.

Figura 20: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,99}Cr_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



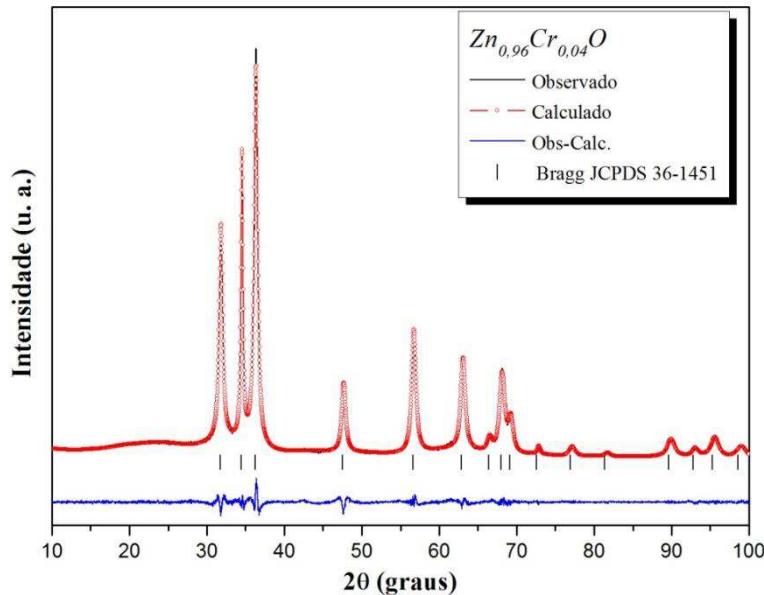
Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 21: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,98}Cr_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 22: Refinamento Rietveld da amostra de $Zn_{0,96}Cr_{0,04}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 4: Parâmetros de confiabilidade do refinamento Rietveld para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

$Zn_{1-x}Cr_xO$	χ^2	$R_{WP}\text{ (%)}$	$R_{exp}\text{ (%)}$	$R_{Bragg}\text{ (%)}$
$x = 0,00$	1,67	4,82	3,49	0,88
$x = 0,01$	1,91	5,25	3,87	0,35
$x = 0,02$	1,61	4,90	3,61	0,33
$x = 0,04$	2,14	5,65	4,33	0,85

Fonte: Dados da Pesquisa.

A Tabela 5 apresenta as informações estruturais das amostras, como parâmetros de rede e volume da célula, obtidos pelo método de Rietveld.

Tabela 5: Parâmetros de rede e volume da célula obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

$Zn_{1-x}Cr_xO$	$a=b$ (Å)	c (Å)	Vol. (Å 3)
$x = 0,00$	3,2524(2)	5,2135(3)	47,763(9)
$x = 0,01$	3,2485	5,2061	47,581(1)
$x = 0,02$	3,2490(1)	5,2067(2)	47,600(6)
$x = 0,04$	3,2451	5,1914(1)	47,347(2)

Fonte: Dados da Pesquisa.

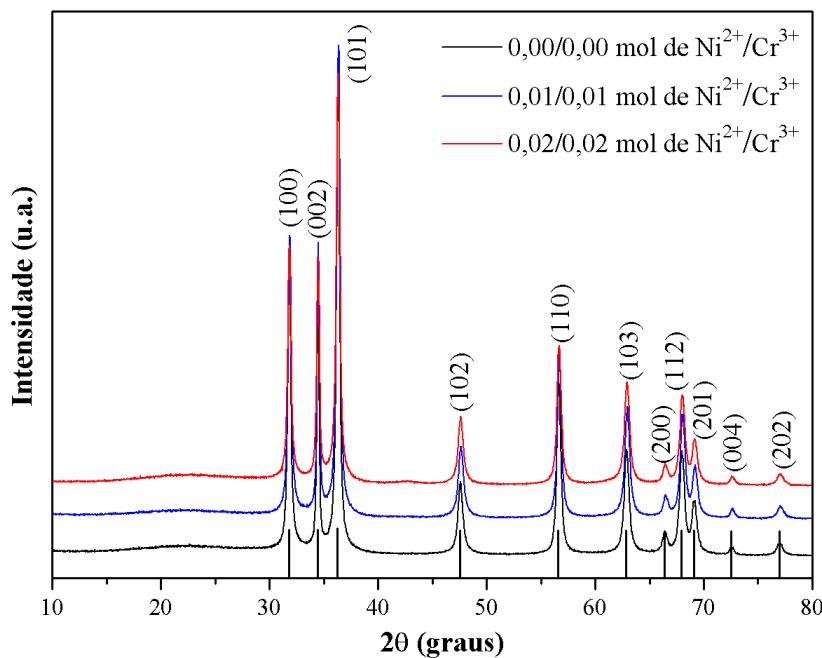
De acordo com os resultados da Tabela 5, verificou-se que inserção do dopante promoveu uma diminuição nos parâmetros de rede comparados a estrutura de ZnO puro. Isso era esperado, pois o raio iônico do Cr^{3+} é menor (0,615 Å) que o raio iônico do Zn^{2+} (0,74 Å), indicando que ocorreu substituição de íons Zn^{2+} por Cr^{3+} na rede cristalina do óxido.

Para todas as amostras de ZnO dopado com cromo foi observado um aumento na intensidade do pico (002), a amostra com maior quantidade de dopante (0,04 mol de Cr^{3+}) foi que apresentou maior intensidade deste pico indicando direção de crescimento preferencial ao longo do eixo c (WANG *et al.*, 2009; GUPTA *et al.*, 2012). Além disso, um pequeno aumento nos parâmetros de rede e volume ocorre porque provavelmente parte dos íons Cr^{3+} estão ocupando sítios intersticiais na estrutura do ZnO (DUAN *et al.*, 2010; BHARGAVA *et al.*, 2010). Isso ocorre devido ao fato desses íons terem forte preferência por sítios de coordenação octaédrica em vez de coordenação tetraédrica ligados ao oxigênio.

Os difratogramas das amostras de ZnO puro e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) foram obtidos por difração de raios X. Esses materiais foram preparados pelo método hidrotérmico de micro-ondas a temperatura de 100 °C, taxa de aquecimento de 5 °C min $^{-1}$ e tempo de patamar de 4 min. Em seguida, as amostras foram calcinadas a 200 °C, 5 °C min $^{-1}$ por 30 mim para remoção de $Zn(OH)_2$ residual.

A Figura 23 apresenta os difratogramas de ZnO puro e co-dopado com níquel e cromo.

Figura 23: Difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+} .

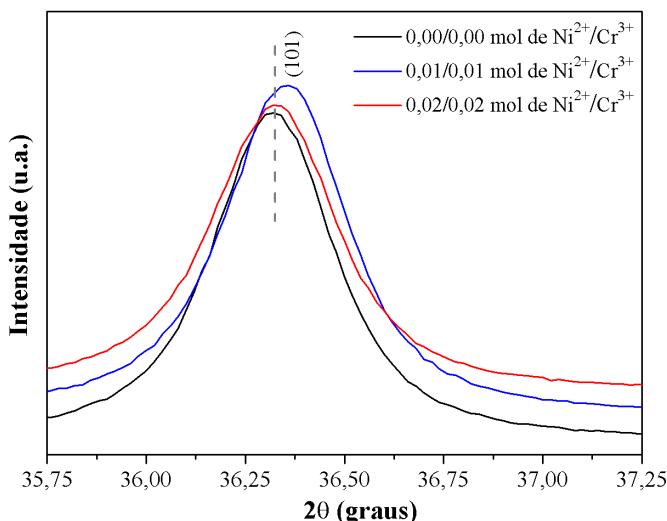


Fonte: Dados da Pesquisa.

Foram identificados picos de difração pertencentes à fase hexagonal wurtzita do óxido de zinco com ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451. Observa-se a presença de picos intensos e estreitos nos difratogramas que mostram a formação de sólidos com estrutura ordenada a longo alcance.

De acordo com a ampliação na região do pico (101) verificou-se que a partir da co-dopagem ocorreram deslocamentos para maiores ângulos (Figura 24). As modificações estruturais nos materiais indicam a incorporação dos íons Ni^{2+} e Cr^{3+} na rede cristalina do ZnO . Pela análise dos difratogramas não foi possível identificar a presença de fase secundária nas amostras. Apenas a fase hexagonal wurtzita com ficha cristalográfica JCPDS n° 36-1451 foi observada.

Figura 24: Região ampliada no pico (101) dos difratogramas de raios X das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+} .

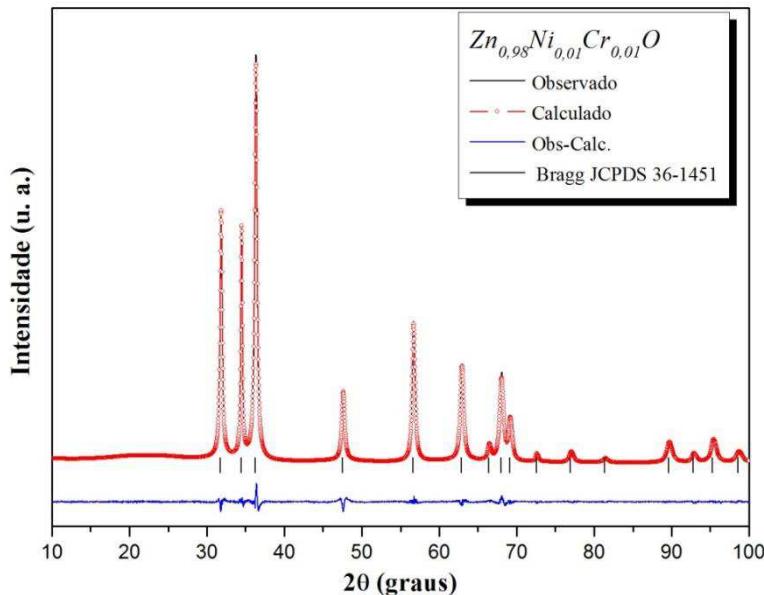


Fonte: Dados da Pesquisa.

As Figuras 25 e 26 apresentam os refinamentos estruturais realizados com base no método de Rietveld para as amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que $x=0,01$, $x=0,02$ obtidos por meio do programa GSAS (*General Structure Analysis System*). Nas Figuras são destacados o perfil obtido experimentalmente, o perfil calculado, a curva residual e as posições de Bragg das fases presentes.

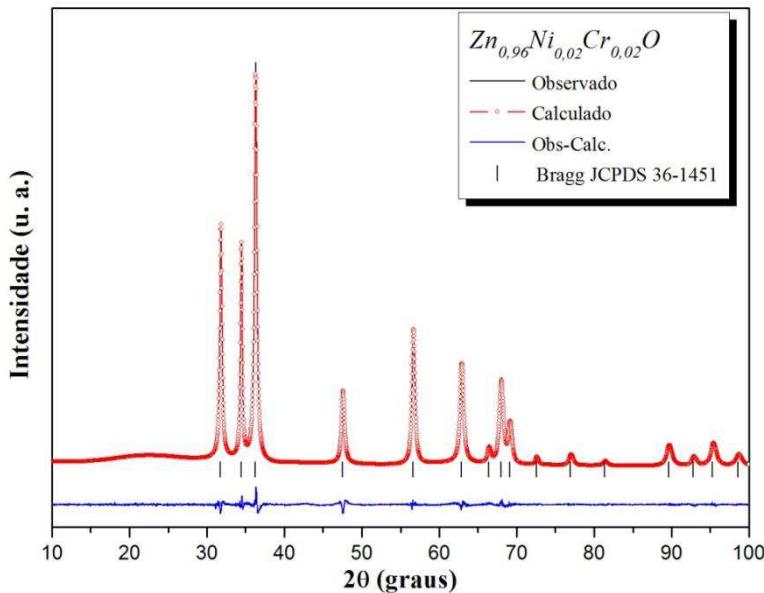
Os índices de concordância R_{Bragg} , R_{WP} , R_{exp} e para o fator de precisão do ajuste χ^2 obtidos estão listados na Tabela 6. A fase considerada neste refinamento foi de estrutura hexagonal do óxido de zinco com ficha JCPDS n° 36-1451. De acordo com os valores encontrados, verifica-se uma boa aproximação entre o perfil observado e o perfil calculado.

Figura 25: Refinamento Rietveld da amostra de amostras de $Zn_{0,98}Ni_{0,01}Cr_{0,01}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Figura 26: Refinamento Rietveld da amostra de amostras de $Zn_{0,96}Ni_{0,02}Cr_{0,02}O$ obtida pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 6: Parâmetros de confiabilidade do refinamento Rietveld para as amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

$Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$	χ^2	$R_{WP}\text{ (%)}$	$R_{exp}\text{ (%)}$	$R_{Bragg}\text{ (%)}$
$x=0,00$	1,671	4,82	3,49	0,88
$x=0,01$	2,002	5,34	3,89	0,39
$x=0,02$	1,818	5,11	3,73	0,83

Fonte: Dados da Pesquisa.

Tabela 7: Parâmetros de rede e volume da célula obtidos pelo refinamento Rietveld das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

$Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$	$a=b\text{ (\AA)}$	$c\text{ (\AA)}$	$Vol.\text{ (\AA}^3)$
$x=0,00$	3,2524(2)	5,2135(3)	47,763(9)
$x=0,010$	3,2493	5,2082	47,624(1)
$x=0,020$	3,2490(1)	5,2072(2)	47,607(6)

Fonte: Dados da Pesquisa.

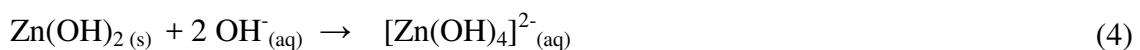
Os resultados do refinamento listados na Tabela 7 mostraram que inserção das espécies dopantes levou a diminuição nos parâmetros de rede e volume comparados a estrutura de ZnO puro. Os raios iônicos de Ni^{2+} (0,69 Å) e de Cr^{3+} (0,615 Å) são menores do que o raio iônico de Zn^{2+} (0,74 Å). Logo, a diminuição dos parâmetros de rede com a co-dopagem indica que ocorreu a substituição de íons Zn^{2+} por Ni^{2+} e Cr^{3+} na rede cristalina do óxido, este mesmo comportamento foi descrito por Zhong *et al.*, 2015.

Verificou-se que os parâmetros de rede diminuíram com inserção dos dopantes na estrutura. Entretanto, as modificações não foram muito significativas comparadas à estrutura pura. Esses resultados sugerem que os íons também podem estar ocupando sítios intersticiais de coordenação octaédrica, que é uma configuração mais favorável para íons Cr^{3+} .

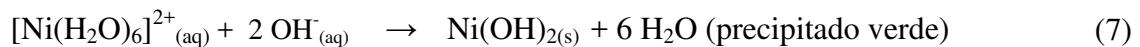
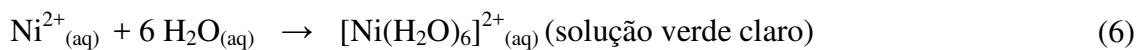
No processo de obtenção dos materiais são formadas inicialmente as espécies Zn^{2+} e CH_3COO^- pela dissolução de acetato de zinco em água. Na presença de um meio alcalino, ajustado pela adição de KOH, o íon Zn^{2+} reage com os grupos hidroxilas para formar precipitado de $Zn(OH)_2$. Logo, quando OH^- em excesso leva a uma dissolução do precipitado formado para obter o hidróxido $[Zn(OH)_4]^{2-}$ estável em soluções

concentradas de bases. As micro-ondas atuam nas ligações polares das moléculas de água enfraquecendo as esferas de hidratação dos íons Zn^{2+} . Isso permite que ocorra a hidrólise do hidróxido de $[Zn(OH)_4]^{2-}$ iniciando o processo de formação de ZnO e crescimento dos cristais (OLIVEIRA, A. L. M., 2009).

As reações que possivelmente estão ocorrendo no sistema hidrotérmico de micro-ondas para a obtenção da amostra de ZnO estão apresentadas nas equações (3) a (5):



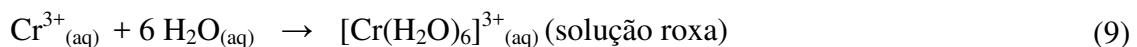
Para as amostras dopadas com Ni^{2+} o esquema de reações a partir do precursor $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ envolve as seguintes reações adicionais nas equações (6) e (7):

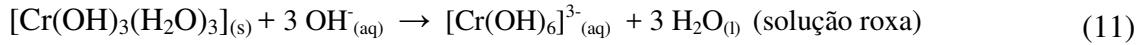
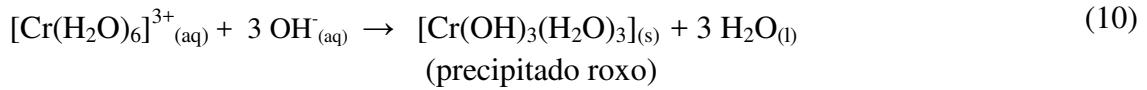


A partir do aquecimento por micro-ondas, os hidróxidos levam a formação de compostos de ZnO dopados com níquel de acordo com a eq. (8) (PARSONARE, M., 2001). Durante o aquecimento por micro-ondas ocorre o processo de redissolução e recristalização responsável por dissolver o precipitado de hidróxido de níquel (DE MOURA *et al.*, 2011):



Nas amostras dopadas com Cr^{3+} o mecanismo de reação envolve as seguintes reações adicionais a partir do precursor $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (PARSONARE, M., 2001), eq. (9) a (11):

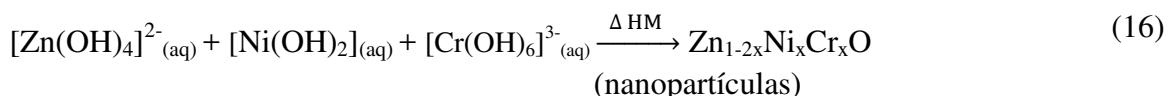
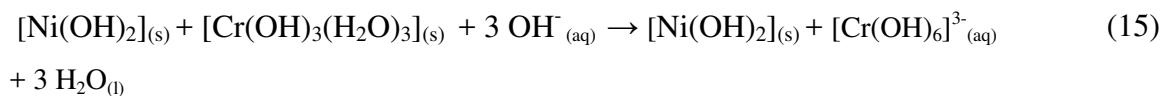
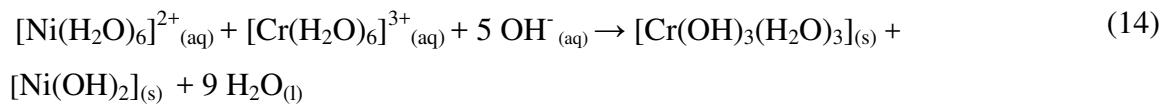
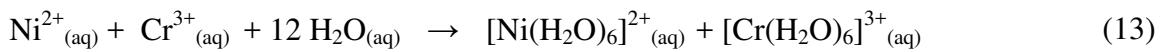




A partir do aquecimento por micro-ondas, os hidróxidos levam a formação de materiais de ZnO dopado com cromo, conforme eq. (12):



Para obtenção das amostras co-dopadas com Ni^{2+} e Cr^{3+} o mecanismo de reação a partir dos precursores $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ envolve as seguintes reações (13) a (16):



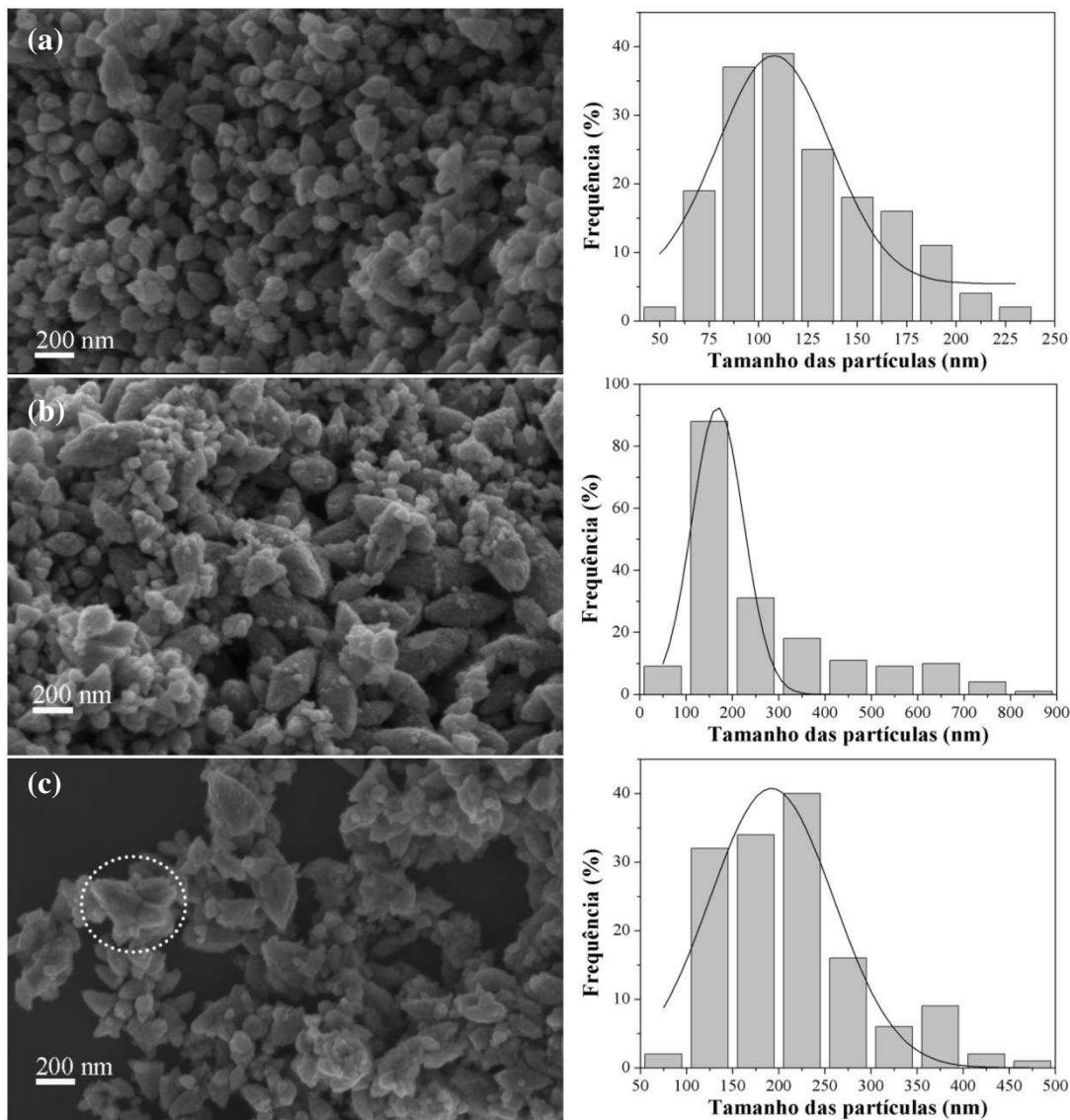
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo (MEV-FEG)

Foram obtidas imagens das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$ ($\text{M} = \text{Ni}^{2+}, \text{Cr}^{3+}$) e $\text{Zn}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Cr}_x\text{O}$ ($x = \text{quantidade em mol de M}$) por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV-FEG). Na contagem do tamanho médio das partículas foram consideradas aproximadamente 100 partículas a partir das imagens e foram construídos histogramas que estão apresentados com as respectivas micrografias.

Na Figura 27 são apresentadas as imagens de MEV-FEG e os histogramas para as amostras de ZnO puro e $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ ($x = \text{quantidade em mol de Ni}^{2+}$). Observa-se que

as partículas não apresentam formas muito definidas e que a incorporação de íons Ni²⁺ influencia na morfologia dos materiais. Além disso, a incorporação do dopante na estrutura e as condições de síntese empregadas colaboram para variações no tamanho das partículas.

Figura 27: Imagens obtidas por MEV-FEG e os respectivos histogramas das amostras de Zn_{1-x}Ni_xO em que (a) x=0,00; (b) x=0,01; (c) x=0,04.



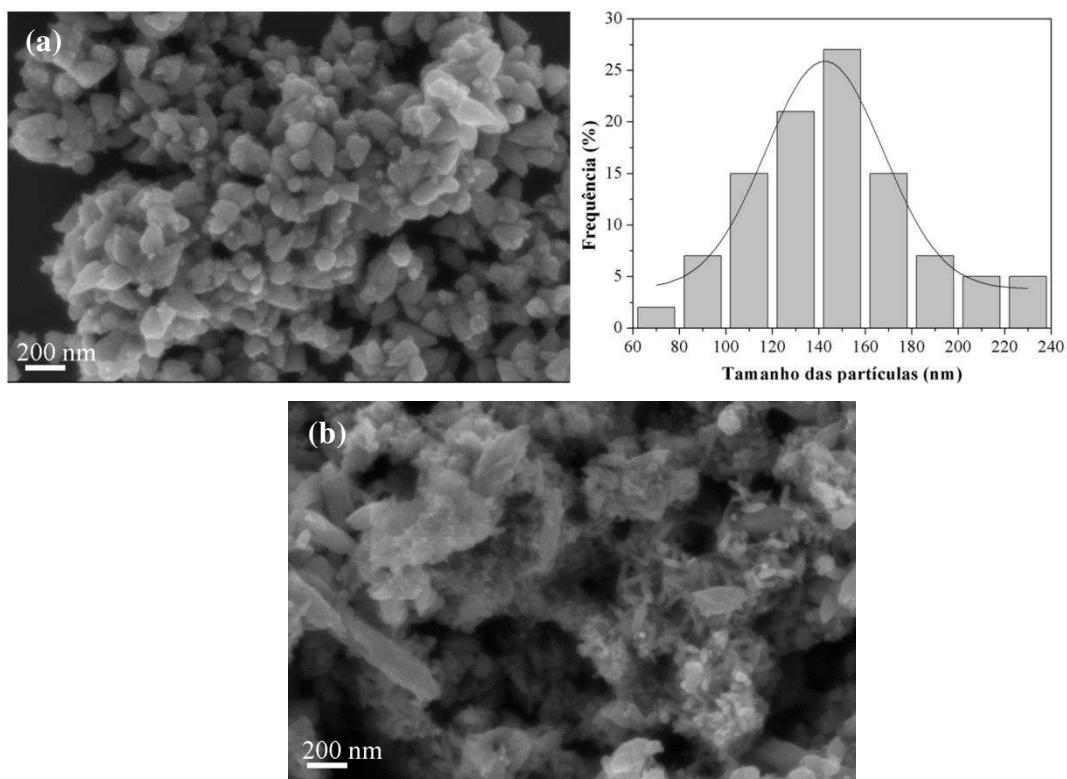
Fonte: Dados da pesquisa.

Para a amostra de ZnO puro foi observada uma ampla faixa de distribuição das partículas entre 70 e 170 nm e valor médio de partículas de 115 nm. As partículas apresentaram formas levemente arredondadas à triangulares. A amostra dopada com 0,01 em mol de Ni²⁺ apresentou partículas mais alongadas e distribuição de tamanho entre 50 e 250 nm, sendo que o valor médio do tamanho de partícula foi 109 nm. Para a

amostra dopada com maior quantidade em mol de Ni^{2+} (0,04) observou-se distribuição de tamanho das partículas entre 125 e 275 nm e o valor médio do tamanho das partículas obtido foi de 191 nm, com início de formação de morfologia do tipo “flor” (Figura 27 (c)). Portanto, foi observado que a incorporação de íons níquel na estrutura causou modificações morfológicas nas amostras (ZUO *et al.*, 2009; XU *et al.*, 2014; SINGH *et al.*, 2015).

As imagens de MEV-FEG para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}) e o histograma referente a amostra dopada com menor quantidade em mol de Cr^{3+} (0,01) são apresentados na Figura 28. A contagem do número de partículas da amostra de ZnO dopado com 0,04 mol de Cr^{3+} não foi suficiente para a construção do histograma.

Figura 28: Imagens obtidas por MEV-FEG das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}$ em que (a) $x=0,01$ e histograma; (b) $x=0,04$.



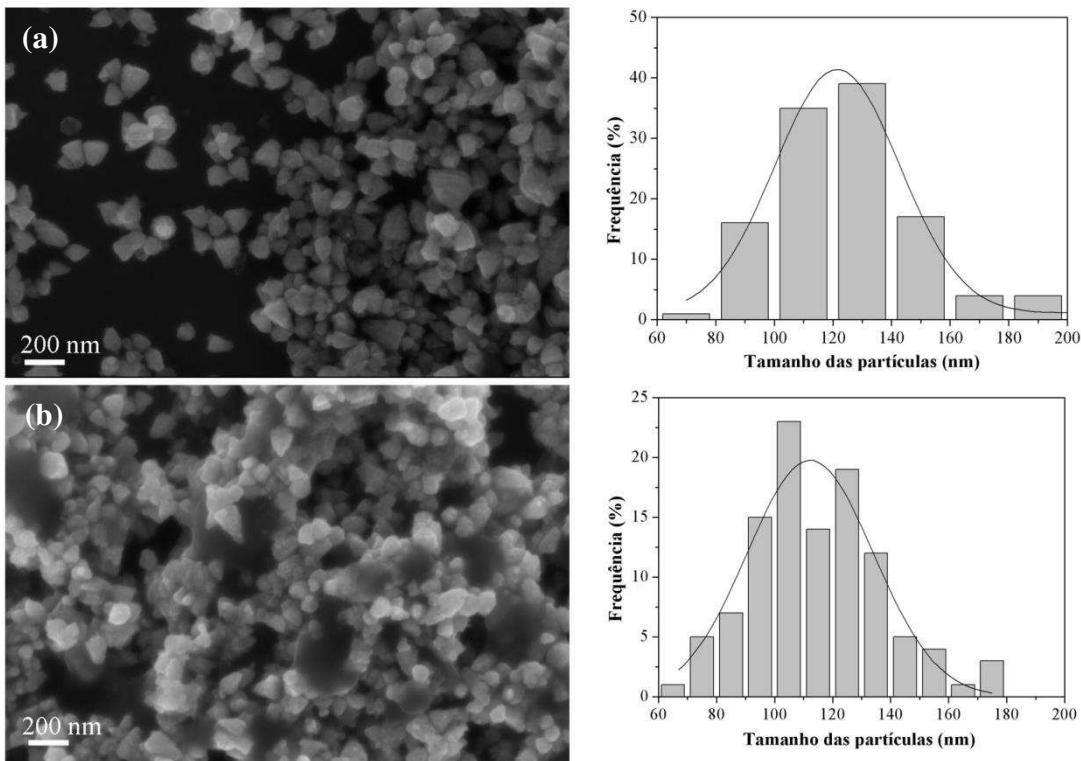
Fonte: Dados da pesquisa.

Semelhante ao observado em ZnO puro, a amostra dopada com 0,01 em mol de Cr^{3+} apresentou partículas de formas arredondadas a triangulares com distribuição de tamanho entre 110 e 170 nm. O valor médio do tamanho de partícula observado foi de 147 nm. Para a amostra dopada com 0,04 em mol de Ni^{2+} observou-se que as partículas

apresentaram formas bastante alongadas iniciando a formação de nanobastões com tamanhos bastante variados. O crescimento alongado nesse material é coerente com os resultados obtidos por DRX que indicaram direcionamento de crescimento no eixo *c* para essas amostras. Os resultados obtidos para as amostras de ZnO dopado com cromo mostraram que a concentração de cromo presente na estrutura influencia diretamente na morfologia das amostras.

As imagens de MEV-FEG para $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) e os respectivos histogramas das amostras são apresentados na Figura 29.

Figura 29: Imagens obtidas por MEV-FEG e os respectivos histogramas das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que (a) $x=0,01$; (b) $x=0,02$.



Fonte: Dados da pesquisa.

A amostra co-dopada com 0,01 em mol de Ni^{2+} e 0,01 em mol de Cr^{3+} apresentou formas arredondadas a triangulares com distribuição de tamanho entre 100 e 160 nm. Foi observado um valor médio de tamanho das partículas de 134 nm. Para amostra co-dopada com 0,02 em mol de Ni^{2+} e 0,02 em mol de Cr^{3+} foram observadas partículas aglomeradas com formas semelhantes à imagem apresentada na Figura 29 (a).

A amostra apresentou distribuição de tamanho entre 90 nm e 140 nm e o valor médio do tamanho das partículas foi 120 nm.

5.3. Espectroscopia Raman

Os modos vibracionais no ponto de central da zona de Brillouin para o óxido de zinco na estrutura wurtzita são representados por: $\Gamma = A_1 + A_2 + B_1 + B_2 + 2E_1 + 2E_2$. No espalhamento Raman os modos B_1 são silenciosos enquanto os modos A_1 e E_1 são polares e apresentam frequências diferentes para modos ópticos transversais (TO) e longitudinais (LO). O modo E_2 não é polar e possui duas frequências, E_2 (*High*)- E_{2H} e E_2 (*Low*)- E_{2L} (GAO *et al.*, 2006).

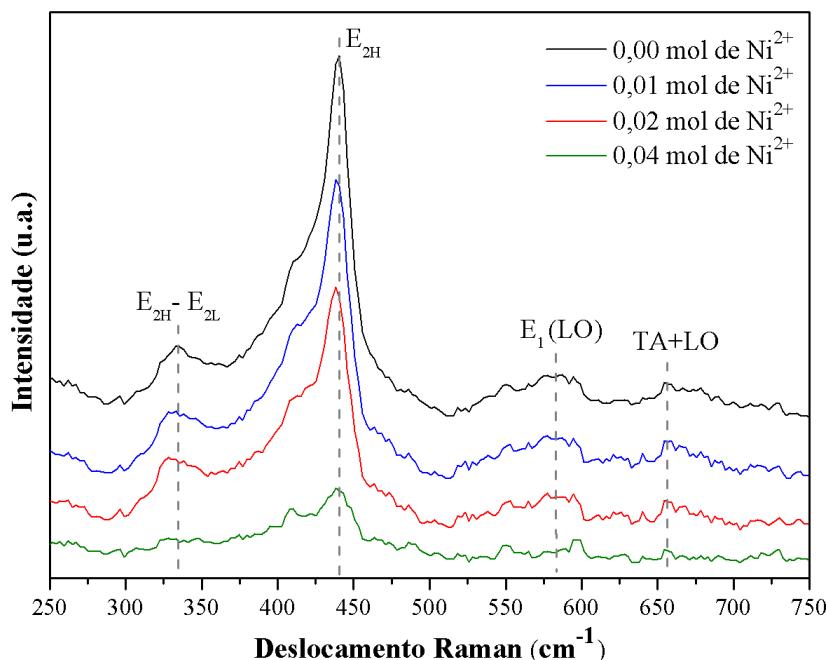
Espectros Raman foram obtidos para as amostras de ZnO puro, $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ni^{2+}, Cr^{3+}$) e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) a fim de avaliar a influência do dopante na estrutura do óxido de zinco. As bandas pertencentes ao ZnO foram previamente identificadas de acordo com o espectro de ZnO puro numa região entre 250 cm^{-1} e 750 cm^{-1} .

Foi observada uma banda bastante fina e intensa em 438 cm^{-1} atribuída ao modo E_{2H} que é característico da estrutura hexagonal wurtzita. A banda em 584 cm^{-1} representa o modo vibracional E_1 (LO) causada pela presença de defeitos estruturais na rede do ZnO como vacâncias de oxigênio, zinco intersticial e portadores de carga livres, os defeitos são portanto intrínsecos do material. As duas bandas em 337 e 667 cm^{-1} são referentes aos processos E_{2H} - E_{2L} e TA+LO intrínseco do ZnO, respectivamente. O modo vibracional A_1 (TO) em 380 cm^{-1} referente a ordem-desordem estrutural não foi observado. Além disso, parte da banda referente ao modo E_1 (TO) em 410 cm^{-1} ficou encoberta pela banda em 437 cm^{-1} do modo vibracional E_{2H} , formando uma única banda larga (CUSCÓ *et al.*, 2007).

De acordo com a Figura 30, verifica-se que os espectros Raman das amostras dopadas com íons Ni^{2+} apresentam o modo vibracional E_{2H} que caracteriza a formação da estrutura wurtzita do ZnO.

Observou-se que com o aumento da concentração do íon dopante a intensidade dessa banda diminuiu indicando um menor grau de cristalinidade dos materiais. Não foram observadas bandas adicionais referentes à formação de segunda fase na estrutura, esse resultado concorda com as análises de DRX obtidas para essas amostras.

Figura 30: Espectros Raman das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} .

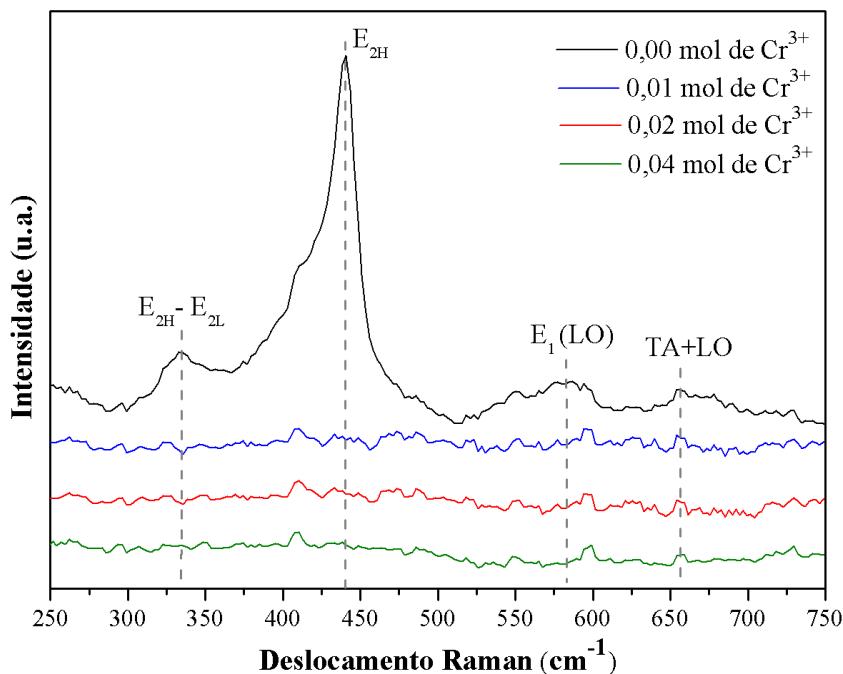


Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 31 apresenta os espectros Raman das amostras dopadas com íons Cr^{3+} obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Para as amostras dopadas com cromo foi observada uma supressão no modo vibracional E_{2H} , indicando que a incorporação do íon dopante causa significativa desordem estrutural a curto alcance devido à presença de distorções e defeitos na rede cristalina. Os resultados de DRX mostrados anteriormente para estas amostras confirmam que estrutura wurtzita do ZnO foi formada. A diminuição na intensidade da banda principal também indica que ocorreu uma redução no grau de cristalinidade nos materiais dopados com os íons Cr^{3+} .

Figura 31: Espectros Raman das amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$, em que x = quantidade em mol de Cr^{3+} .



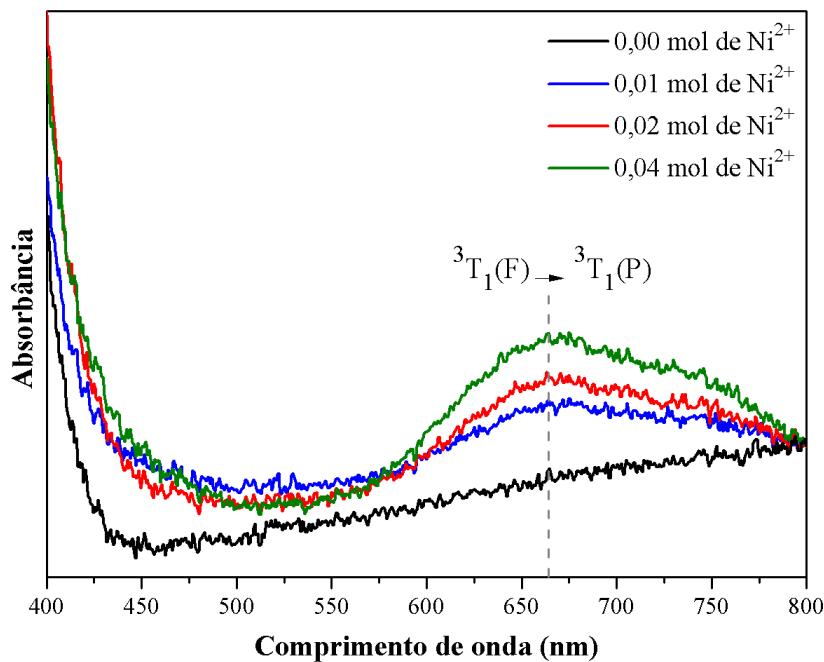
Fonte: Dados da pesquisa.

Wang *et al.*, 2013, observaram que a banda em 437 cm^{-1} é sensível a tensões no cristal, enquanto a banda em 580 cm^{-1} apresentou alterações devido à mudança na quantidade de portadores de carga livres na estrutura cristalina provenientes do dopante, semelhante aos resultados observados neste trabalho. Nenhuma das amostras apresentou fase secundária, pois foram identificados apenas modos vibracionais referentes ao ZnO.

5.4. Espectroscopia no Ultravioleta-Visível (UV-Vis)

Os espectros no UV-Vis para as amostras de ZnO puro e $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x =quantidade em mol de Ni^{2+}) são apresentados na Figura 32. Foi observada uma banda larga em aproximadamente 660 nm relacionada com a eficiente incorporação dos íons Ni^{2+} na estrutura cristalina do óxido de zinco. Essa banda está associada à transição $^3T_1(F) \rightarrow ^3T_1(P)$ de Ni^{2+} em coordenação tetraédrica, comprovando que os íons Ni^{2+} estão substituindo Zn^{2+} na estrutura do óxido (ELILARASSI *et al.*, 2010; RADOVANOVIC *et al.*, 2003).

Figura 32: Espectros no UV-Vis das amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} .



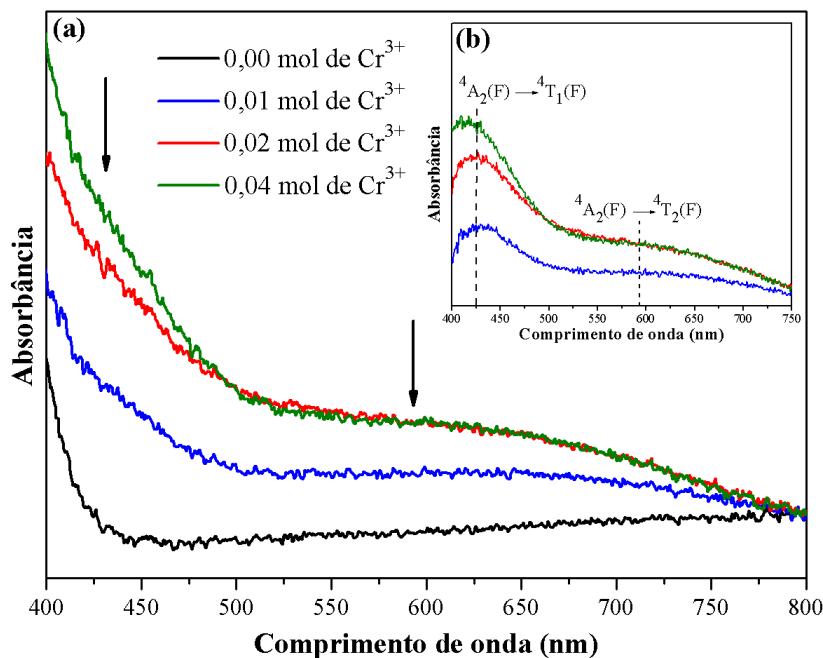
Fonte: Dados da pesquisa.

A Figura 33 (a) apresenta os espectros no UV-Vis para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}). Os espectros das amostras de ZnO dopado com Cr^{3+} foram subtraídos do espectro de ZnO puro para melhor visualização das bandas (Figura 33 (b)). Foram observadas duas bandas largas e pouco intensas em torno 430 nm e 580 nm associadas às transições permitidas por spin $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_1(F)$ e $^4A_2(F) \rightarrow ^4T_2(F)$,

respectivamente. Essas bandas estão relacionadas à presença de íons Cr³⁺ em coordenação octaédrica, indicando que parte dos íons Cr³⁺ estão ocupando posições intersticiais na estrutura do ZnO (MASOUD *et al.*, 2015; BERAN, A., 2004).

Sviridov e Sviridova (1981) descreveram que Cr³⁺ em coordenação tetraédrica apresenta absorções principalmente nas regiões em torno de 429 nm e 738 nm.

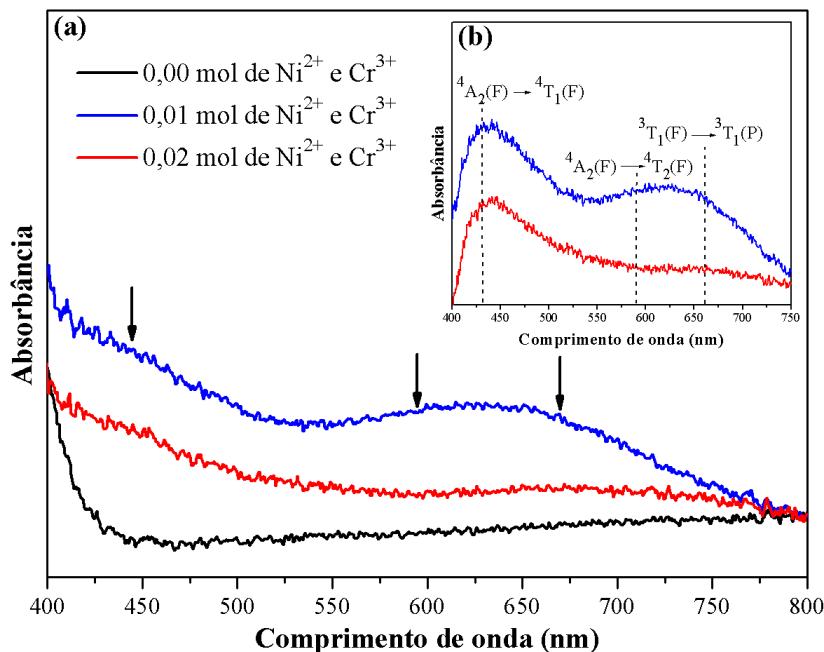
Figura 33: (a) Espectros no UV-Vis das amostras de Zn_{1-x}Cr_xO em que x= quantidade em mol de Cr³⁺, (b) Resultado da subtração dos espectros das amostras dopadas com Cr³⁺ em relação ao espectro do ZnO puro.



Fonte: Dados da pesquisa.

Os espectros no UV-Vis das amostras de Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO (x = quantidade em mol de Ni²⁺ e Cr³⁺) são apresentados na Figura 34 (a). Os espectros das amostras de ZnO co-dopado com Ni²⁺ e Cr³⁺ foram subtraídos do espectro de ZnO puro para melhor visualização das bandas (Figura 34 (b)). De acordo com os resultados de espectroscopia no UV-Vis foi possível identificar a presença das bandas características de Cr³⁺ (430 nm e 580 nm) e a banda em torno de 660 nm que corresponde aos íons Ni²⁺ incorporados na rede cristalina do óxido.

Figura 34: (a) Espectros no UV-Vis das amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+} , (b) Resultado da subtração dos espectros das amostras co-dopadas com em relação ao espectro do ZnO puro.



Fonte: Dados da pesquisa.

Para determinação dos valores de *gap* dos materiais sintetizados foi utilizado o método de Kubelka-Munk (KUBELKA *et al.*, 1931) por meio de um ajuste linear e extração da parte linear da curva das medidas de espectroscopia no UV-Vis no modo reflectância difusa. Os valores de *gap* calculados são apresentados na Tabela 8.

Para todas as amostras, a inserção de um dopante na estrutura do óxido de zinco promoveu uma redução no *gap* dos materiais. A diminuição do *gap* observada para as amostras de ZnO dopado com Ni^{2+} ocorre com base na criação de níveis de energia logo abaixo da banda de condução (ELILARASSI *et al.*, 2010).

Enquanto a redução da energia de *gap* para as amostras dopadas com cromo deve-se as interações de troca que ocorrem entre elétrons com caráter *s* ou *p* dos átomos de zinco e oxigênio, respectivamente com elétrons de caráter *d* do cromo (ANSARI *et al.*, 2012; HASSAN *et al.*, 2015).

Tabela 8: Valores obtidos para o *gap* das nanopartículas de ZnO, $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ni^{2+}$, Cr^{3+}) e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$, em que x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+} .

Amostra	Gap (eV)
ZnO	3,29
$Zn_{0,99}Ni_{0,01}O$	3,27
$Zn_{0,98}Ni_{0,02}O$	3,25
$Zn_{0,96}Ni_{0,04}O$	3,24
$Zn_{0,99}Cr_{0,01}O$	3,26
$Zn_{0,98}Cr_{0,02}O$	3,25
$Zn_{0,96}Cr_{0,04}O$	3,23
$Zn_{0,98}Cr_{0,01}Ni_{0,01}O$	3,24
$Zn_{0,96}Cr_{0,02}Ni_{0,02}O$	3,27

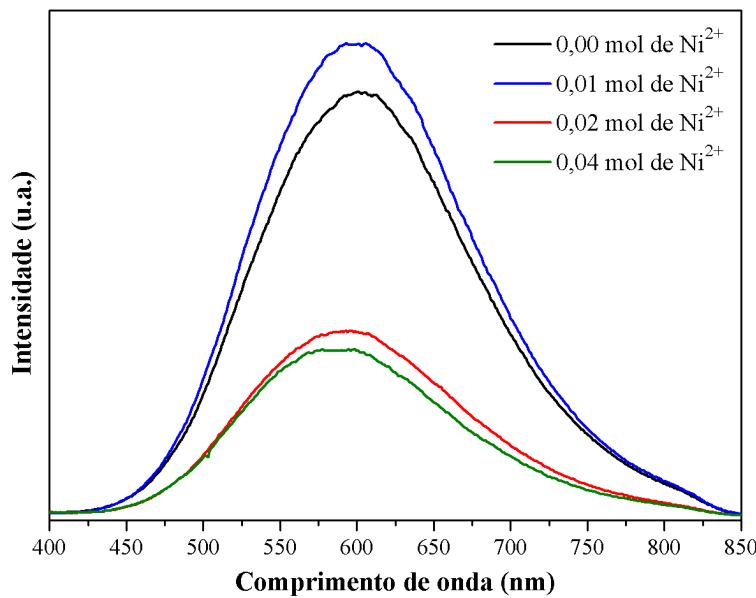
Fonte: Dados da Pesquisa.

5.5. Fotoluminescência

Foram realizadas medidas de fotoluminescência para as amostras de ZnO puro dopado e co-dopado com íons Ni^{2+} e Cr^{3+} . As amostras apresentaram ampla faixa de emissão fotoluminescente abrangendo as regiões do espectro visível. A banda larga consiste da soma de diferentes emissões na região do visível oriundas da soma radiativa do par eletrón-buraco nos níveis presentes na região do *gap* associados a defeitos na rede cristalina.

A alta intensidade fotoluminescente para o óxido de zinco puro indica que o material apresenta uma boa relação ordem-desordem estrutural a curto alcance, conforme os resultados de Raman discutidos anteriormente. Todas as amostras apresentam o máximo da banda larga em torno de (603 nm) que corresponde às contribuições de emissões no verde e no laranja. Emissões no verde estão associadas a vacâncias de oxigênio e defeitos intrínsecos do ZnO (VANHEUSDEN *et al.*, 1996). Enquanto emissões na região do laranja são provavelmente relacionadas a presença de oxigênio intersticial (STUDENIKIN *et al.*, 1998). Os espectros de fotoluminescência obtidos à temperatura ambiente para as amostras de ZnO dopado com Ni^{2+} são apresentados na Figura 35.

Figura 35: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$) para as amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

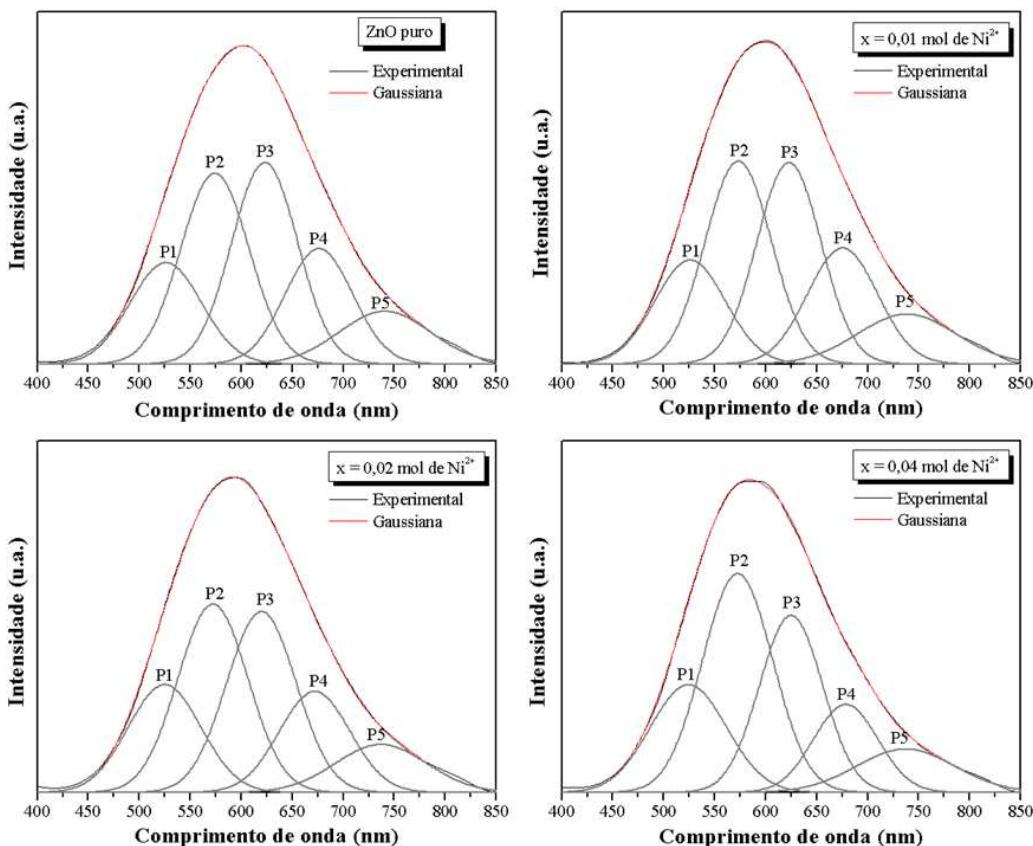


Fonte: Dados da pesquisa.

A intensidade de emissão fotoluminescente diminui para maiores concentrações de Ni^{2+} incorporados na estrutura do óxido. Esse comportamento se deve ao fato de que dopantes reduzem a quantidade de oxigênio intersticial na rede e aumentam as vacâncias de oxigênio (ZUO *et al.*, 2009). A presença do Ni^{2+} também pode armadilhar elétrons evitando a recombinação de elétrons e lacunas (ZHAO *et al.*, 2012).

As bandas de emissão fotoluminescente foram decompostas em cinco componentes empregando uma função gaussiana, que possui dois componentes na região do verde (526 e 574 nm), uma componente na região do laranja (623 nm) e dois componentes na região do vermelho (676 e 741 nm). A Figura 36 apresenta as decomposições para as amostras de ZnO dopado com Ni^{2+} em diferentes concentrações. A partir dos resultados foi possível atribuir o quanto cada cor contribui para a emissão.

Figura 36: Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 9 são apresentados os valores máximos do pico para cada componente e a sua porcentagem de área correspondente. Verifica-se que as bandas de emissão abrangem a região do espectro visível. De acordo com os resultados, observou-se que a emissão máxima para as amostras de ZnO dopado com Ni^{2+} está na região do verde. A amostra de ZnO dopada com 0,04 mol de íons Ni^{2+} apresentou maior porcentagem de área relacionada a emissão no verde, por meio da soma das contribuições dos picos P1 e P2. A maior porcentagem de emissão na região do verde, de acordo com o aumento da quantidade do dopante na estrutura está associada à presença de defeitos estruturais que resultam em diferentes processos de recombinação na região do *gap*.

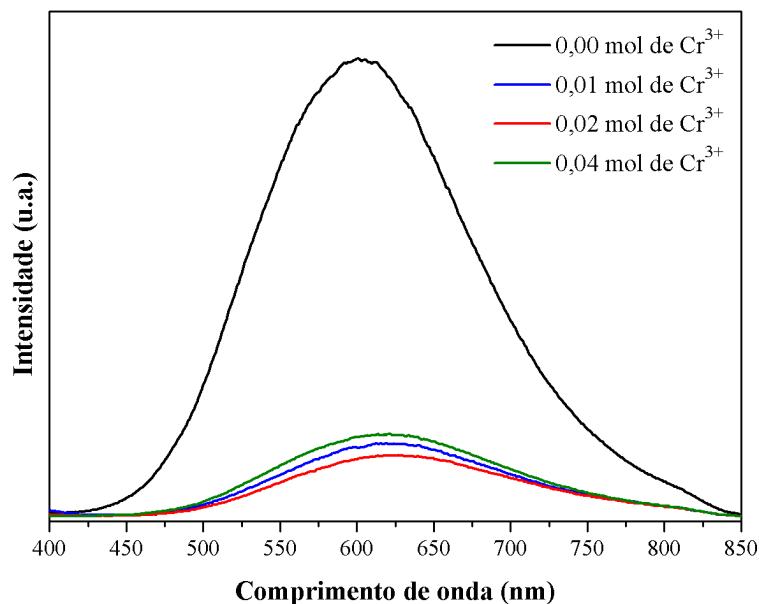
Tabela 9: Comprimentos de onda (nm) e os respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de $Zn_{1-x}Ni_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Picos de fotoluminescência	Centro (nm)	$Zn_{1-x}Ni_xO$ (x =mol de Ni^{2+})			
		$x=0,00$	$x=0,01$	$x=0,02$	$x=0,04$
		Área (%)			
P1 (verde)	526	15,7	15,7	17,4	18,4
P2 (verde)	574	28,2	28,7	29,1	34,3
P3 (laranja)	623	28,7	27,6	27,8	25,0
P4 (vermelho)	676	16,9	17,4	15,8	12,7
P5 (vermelho)	741	10,5	10,5	9,7	9,6

Fonte: Dados da Pesquisa.

A Figura 37 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras de ZnO dopado com Cr^{3+} , observam-se bandas de emissão largas que abrangem a região visível.

Figura 37: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{exc} = 350,7$ nm) para as amostras de $Zn_{1-x}Cr_xO$ (x = quantidade em mol de Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

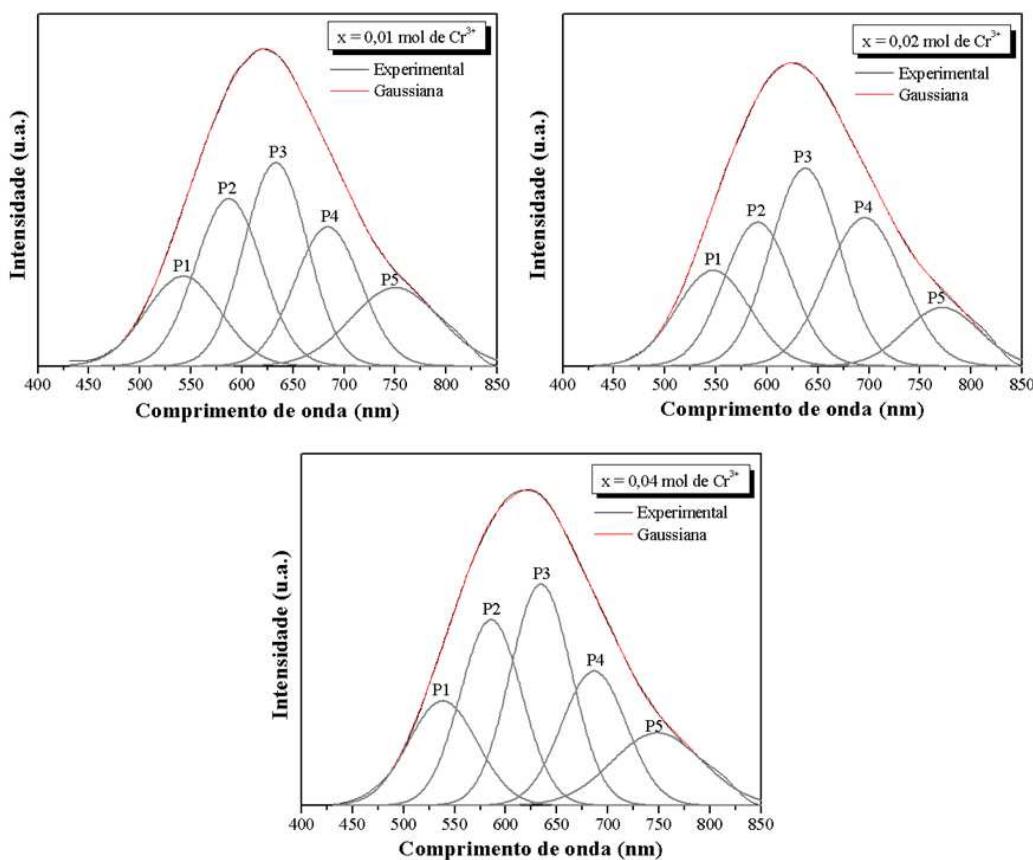


Fonte: Dados da pesquisa.

As amostras de ZnO dopado com Cr³⁺ apresentaram baixa intensidade fotoluminescente o que indica maior desordem estrutural conforme observado por espectroscopia Raman. A inserção de íons de metais de transição na rede de ZnO aumentam os processos de decaimento não-radiativos que levam a uma diminuição da emissão fotoluminescente (ZHAO *et al.*, 2012).

Uma função gaussiana foi empregada na decomposição das bandas de emissão fotoluminescente em cinco componentes: dois na região do verde (526 e 574 nm), uma componente na região do laranja (623 nm) e dois componentes na região do vermelho (676 e 741 nm). A Figura 38 apresenta as decomposições para as amostras de ZnO dopado com Cr³⁺ em diferentes quantidades. A partir dos resultados foi possível atribuir o quanto cada cor contribui para a emissão.

Figura 38: Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de Zn_{1-x}Cr_xO (x =quantidade em mol de Cr³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 10 são apresentados os valores máximos dos picos para cada componente e a sua porcentagem de área correspondente na região do espectro visível. De acordo com os resultados observou-se que a região máxima de emissão fotoluminescente está na região do verde conforme os resultados de ZnO dopado com Ni²⁺. A amostra de ZnO dopado com 0,04 mol de íons Cr³⁺ apresentou maior porcentagem de área relacionada a emissão no verde, por meio da soma das contribuições dos picos P1 e P2. Para as amostras dopadas com íons Cr³⁺ foi observado um pequeno deslocamento para menor energia com emissão máxima em torno de 615 nm. Deslocamentos para o vermelho estão relacionados a interações *sp-d* de elétrons da banda com elétrons localizados pertencentes ao metal de transição. Essas interações podem causar redução no *gap* do material (AHMED *et al.*, 2012).

Tabela 10: Comprimentos de onda (nm) e os respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de Zn_{1-x}Cr_xO (x= quantidade em mol de Cr³⁺) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Picos de fotoluminescência	Centro (nm)	Zn _{1-x} Cr _x O (x=mol de Cr ³⁺)			
		x=0,00	x=0,01	x=0,02	x=0,04
		Área (%)			
P1 (verde)	526	15,7	14,4	15,3	15,2
P2 (verde)	574	28,2	23,7	21,0	23,9
P3 (laranja)	623	28,7	27,3	29,6	28,5
P4 (vermelho)	676	16,9	19,6	24,6	18,3
P5 (vermelho)	741	10,5	14,9	9,5	13,9

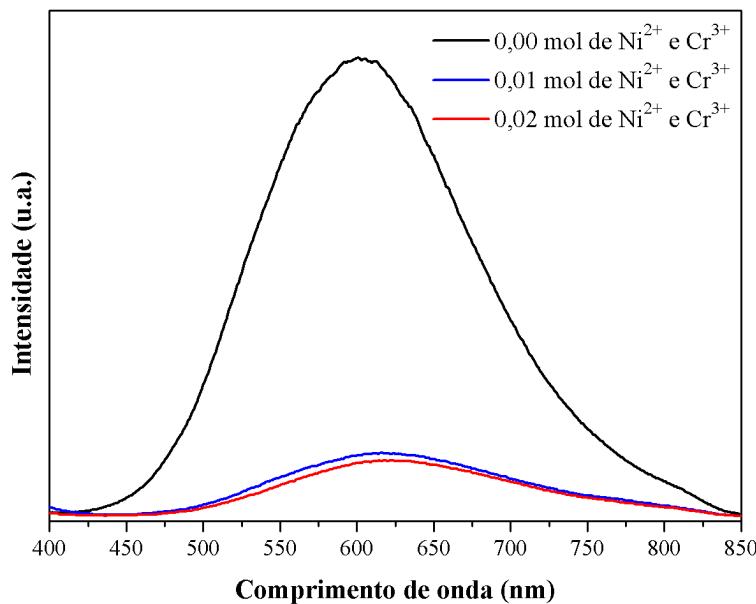
Fonte: Dados da Pesquisa.

A Figura 39 mostra os espectros de fotoluminescência das amostras de ZnO co-dopado com íons Ni²⁺ e Cr³⁺. Bandas de emissão largas que abrangem a região visível foram observadas.

As amostras co-dopadas apresentaram significativa redução na intensidade de emissão fotoluminescente semelhante ao observado para as amostras dopadas com cromo, que indica maior desordem estrutural à curto alcance. A presença de diferentes processos de recombinação podem ocorrer devido a presença dos dois dopantes

simultaneamente na estrutura além de processos de decaimento não-radiativo explicam a diminuição da intensidade fotoluminescente com a co-dopagem.

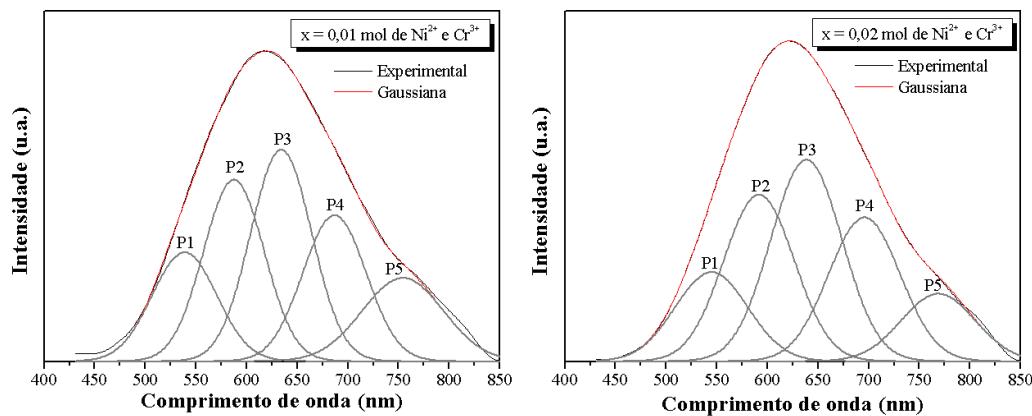
Figura 39: Espectros de emissão fotoluminescente ($\lambda_{\text{exc}} = 350,7 \text{ nm}$) para as amostras de $\text{Zn}_{1-2x}\text{Ni}_x\text{Cr}_x\text{O}$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

As bandas de emissão fotoluminescente foram decompostas em cinco componentes empregando uma função gaussiana, que possui dois componentes na região do verde (526 e 574 nm), uma componente na região do laranja (623 nm) e dois componentes na região do vermelho (676 e 741 nm). A Figura 40 apresenta as decomposições para as amostras de ZnO co-dopado com Ni^{2+} e Cr^{3+} em diferentes quantidades. A partir dos resultados foi possível atribuir o quanto cada cor contribui para a emissão.

Figura 40: Decomposição das bandas de emissão fotoluminescente para as amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.



Fonte: Dados da pesquisa.

Na Tabela 11 são apresentados os valores máximos dos picos para cada componente e a sua porcentagem de área correspondente. Verifica-se que as bandas de emissão abrangem a região do espectro visível do verde ao vermelho.

Tabela 11: Comprimentos de onda (nm) e os respectivos valores de porcentagem de área para as bandas largas de fotoluminescência decompostas para as amostras de $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x =quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas.

Picos de fotoluminescência	Centro (nm)	$Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x =mol de Ni^{2+} e Cr^{3+})		
		$x=0,00$	$x=0,01$	$x=0,02$
		Área (%)		
P1 (verde)	526	15,7	14,5	13,6
P2 (verde)	574	28,2	23,4	24,5
P3 (laranja)	623	28,7	27,5	29,9
P4 (vermelho)	676	16,9	20,2	21,5
P5 (vermelho)	741	10,5	14,4	10,4

Fonte: Dados da Pesquisa.

De acordo com os resultados observou-se que a maior parte de emissão fotoluminescente para as amostras de ZnO co-dopado com Ni^{2+} e Cr^{3+} está na região do verde. A amostra de ZnO co-dopada com 0,02 em mol de íons Ni^{2+} e 0,02 em mol de íons Cr^{3+} apresentou maior porcentagem de área relacionada a emissão no verde, por meio da soma das contribuições dos picos P1 e P2. Foi observado também um pequeno deslocamento para menor energia com pico máximo de emissão em torno de 615 nm, na região do laranja do espectro visível, assim como observado para as amostras de ZnO dopado com íons Cr^{3+} discutidas anteriormente.

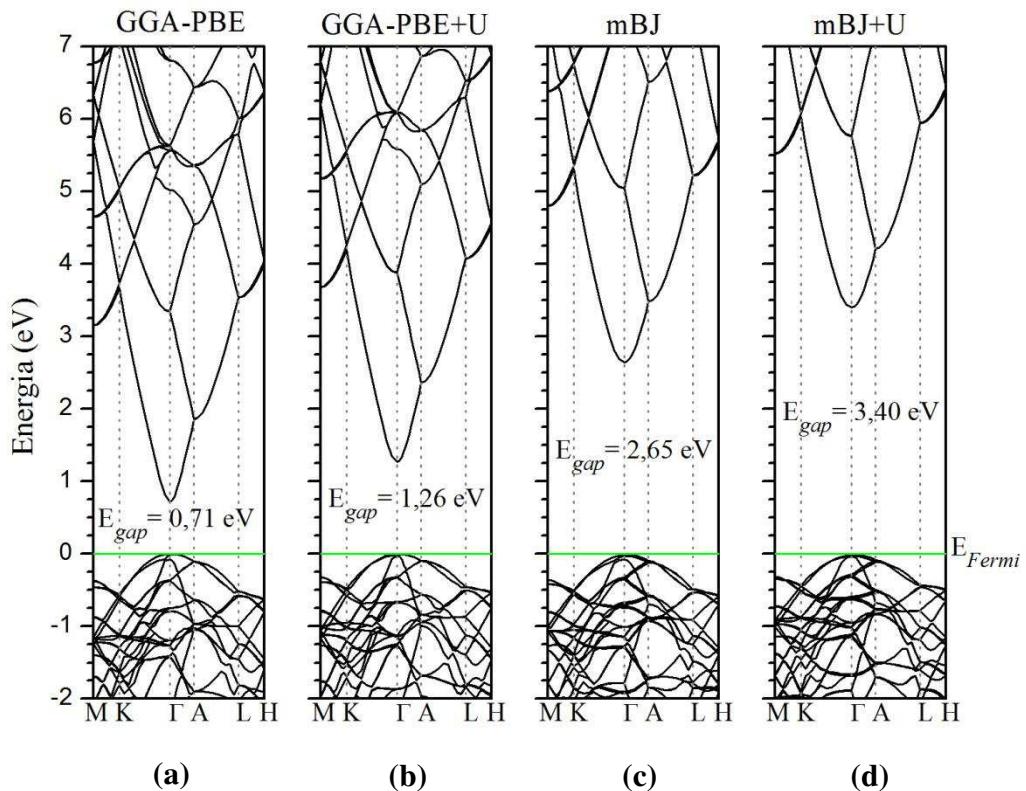
5.6. Resultados Teóricos

5.6.1. Sistema ZnO puro

O sistema de óxido de zinco puro foi simulado por meio do esquema de supercélula empregando diferentes abordagens para o termo de troca-correlação (E_{exc}) e a correção de Hubbard para o orbital d do zinco ($U_{Zn} = 4,82$). Foram obtidas quatro estruturas de bandas diferentes para o óxido de zinco puro utilizando: GGA-PBE, GGA-PBE+ U_{Zn} , mBJ e mBJ+ U_{Zn} , apresentadas na Figura 41.

A energia de Fermi (E_{Fermi}) corresponde a energia do último nível ocupado que para o ZnO puro coincide com o topo da banda de valência (TBV) no sistema de ZnO puro. Além disso, o *gap* desse material possui transição direta no ponto Γ - Γ da zona de Brillouin.

Figura 41: Estrutura de bandas ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, empregando as aproximações (a) GGA-PBE; (b) GGA-PBE+ U_{Zn} ; (c) mBJ; (d) mBJ+ U_{Zn} .



Fonte: Dados da pesquisa.

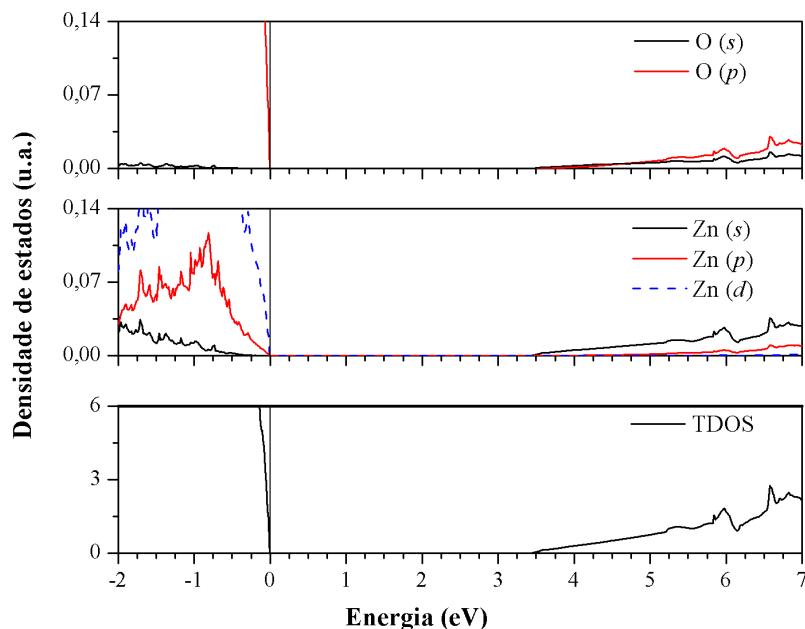
As diferentes abordagens empregadas na simulação do ZnO puro permitiram avaliar qual metodologia descreve melhor a estrutura eletrônica do óxido. Os sistemas que adotam a aproximação GGA-PBE (Figura 41 (a) e (b)) estão entre os mais utilizados atualmente em cálculos envolvendo DFT. Entretanto, fornecem resultados subestimados nos valores de *gap* por descrevem bem apenas o estado fundamental e não estados excitados (BAKHTIAR *et al.*, 2013; PAUDEL *et al.*, 2008).

A abordagem mBJ (Figura 41 (c)) proporcionou uma boa previsão teórica para o *gap* do ZnO puro (2,65 eV) comparada a cálculos empregando a aproximação GGA, o que concorda com resultados descritos na literatura (MOKADEM *et al.*, 2014; HAQ *et al.*, 2013; KOLLER *et al.*, 2011). Outros funcionais, como os HSE (Heyd-Scuseria-Ernzerhof) obtém valores de *gap* muito semelhantes aos observados empregando mBJ, entretanto exigem maior tempo computacional (UDDIN, *et al.*, 2006; WRÓBEL *et al.*, 2009).

O sistema que aliou a abordagem mBJ com a correção de *Hubbard* (mBJ+ U_{Zn}) para o orbital *d* do zinco permitiu determinar de forma mais precisa o *gap* do óxido de zinco (Figura 41 (d)). Foi obtido um valor de 3,40 eV, semelhante aos valores de *gap* medidos experimentalmente (REYNOLDS *et al.*, 1999; CHEN *et al.*, 1998). O sistema mBJ+ U_{Zn} propiciou melhores resultados teóricos e será, portanto, empregado nas próximas simulações que envolverão a inserção de íons dopantes na estrutura do óxido de zinco.

A densidade de estados foi obtida para o sistema mBJ+ U_{Zn} e está apresentada na Figura 42. Verificou-se que o topo da banda de valência (TBV) é composto majoritariamente por orbitais de caráter (*p*) do oxigênio, enquanto o fundo da banda de condução (FBC) possui em sua maior parte orbitais com caráter (*s*) do Zn.

Figura 42: Densidade de estados Total (TDOS) e Parcial (PDOS) dos átomos de zinco e oxigênio para o sistema ZnO puro.



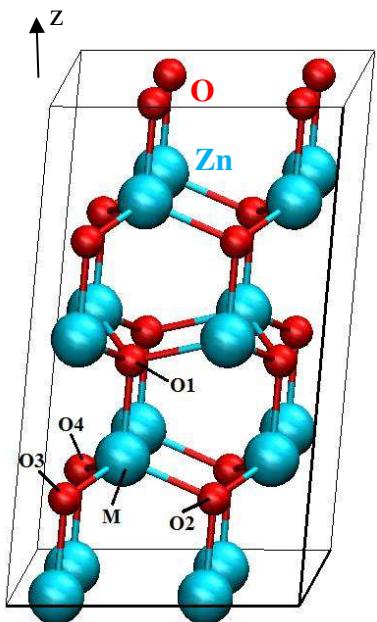
Fonte: Dados da pesquisa.

5.6.2. Sistema $Zn_{1-x}M_xO$

Serão apresentados os resultados teóricos para os materiais de $Zn_{1-x}Ni_xO$ e $Zn_{1-x}Cr_xO$. Os sistemas foram construídos a partir da supercélula de 32 átomos, onde um átomo de zinco foi substituído pela espécie dopante gerando uma concentração de $\sim 6\%$ ($1/16=0,0625$) de impureza. Nos cálculos foi utilizada a abordagem mBJ+ U .

Para o sistema $Zn_{1-x}Ni_xO$ foram estudadas inicialmente as modificações estruturais causadas pela inserção do íon dopante na rede. A Figura 43 mostra o sítio na supercélula onde um átomo de zinco foi substituído pela impureza. Os comprimentos de ligação entre o dopante e oxigênios primeiros vizinhos foram determinados e comparados ao sistema de ZnO puro. A Tabela 12 detalha os resultados estruturais obtidos para esse sistema.

Figura 43: Região da supercélula onde houve a substituição de um átomo de zinco por níquel ou cromo.



Fonte: Dados da pesquisa.

Tabela 12: Comprimento de ligação para ZnO puro e dopado com níquel.

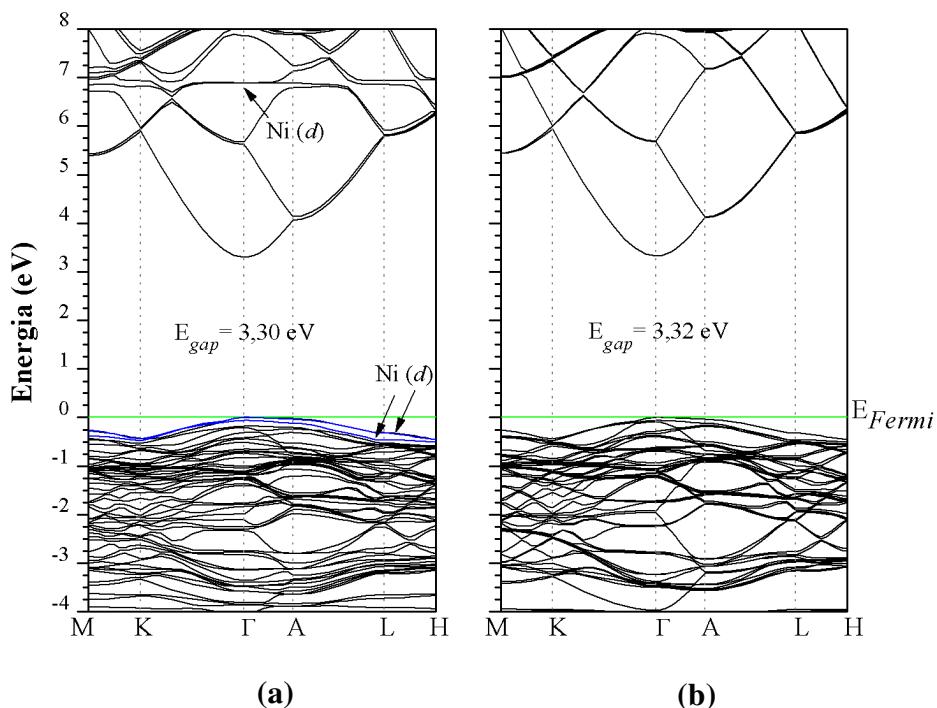
Distâncias de ligação	ZnO puro (M=Zn)	Zn _{1-x} Ni _x O (M=Ni)
M-O1 (Å)	2,01	2,02 (+0,50 %)
M-O2 (Å)	2,01	2,03 (+1,00 %)
M-O3 (Å)	2,01	2,01 (0,00 %)
M-O4 (Å)	2,01	2,01 (0,00 %)
Média (Å)	2,01	2,02 (+0,37 %)

Fonte: Dados da Pesquisa.

Com a introdução de níquel na rede do óxido de zinco ocorreram modificações nos comprimentos de ligação entre o átomo dopante e os oxigênios primeiros vizinhos a ele. Para os comprimentos de ligação M-O1 e M-O2, foram observados aumentos de 0,5 % e 1,0 %, respectivamente. Enquanto que para M-O3 e M-O4 não ocorreram mudanças. Houve em média um aumento de 0,37 % nos comprimentos de ligação. Os comprimentos de ligação de Zn-O e Ni-O são similares e por isso foram observadas pequenas modificações estruturais com a dopagem, semelhante aos resultados estruturais obtidos por refinamento Rietveld (RAO *et al.*, 2014).

Para avaliar as propriedades eletrônicas do material de ZnO dopado com níquel foram realizados cálculos empregando as aproximações mBJ+ $U_{Zn}U_{Ni}$ ($U_{Zn} = 4,82$; $U_{Ni} = 4,53$) e polarização de spin para o sistema. Foi observado que a aproximação mBJ juntamente com a correção de *Hubbard* para os orbitais *d* de zinco e níquel permitiu boas previsões teóricas para o *gap*. A Figura 44 apresenta a estrutura de bandas para os spins majoritários (a) e minoritários (b) de ZnO dopado com níquel utilizando mBJ+ $U_{Zn}U_{Ni}$.

Figura 44: Estrutura de bandas para $Zn_{0,94}Ni_{0,06}O$ ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, (a) spin majoritário; (b) spin minoritário.



Fonte: Dados da pesquisa.

A dopagem com níquel na concentração de ~ 6 % introduz níveis 3d no TBV e acima da FBC para o spin majoritário. A inserção de níveis próximos a região do *gap* (destacados em azul na Figura 44 (a)) promove modificações no sistema dopado. Foi observado um valor de *gap* de 3,30 eV e equivale a uma redução de 2,85 % comparado ao sistema puro. A determinação teórica do valor de *gap* para ZnO dopado com níquel está de bom acordo com os resultados experimentais de *gap* óptico obtidos por medidas de UV-Vis realizadas neste trabalho. Foi observada uma redução de 1,45 % para a amostra dopada com 4 % de Ni^{2+} em relação à amostra pura.

As propriedades magnéticas de $Zn_{1-x}Ni_xO$ também foram investigadas. A magnetização observada para a liga foi de $2 \mu_B$ /célula, proveniente da espécie dopante. A partir deste resultado é possível determinar o número de oxidação que o íon está assumindo na estrutura. O átomo de níquel possui configuração $[Ar] 3d^84s^2$, considerando que dois elétrons são utilizados nas ligações será produzido o íon Ni^{2+} com configuração final $[Ar] 3d^8$. Como o sistema apresentou magnetização final de $2 \mu_B$ /célula a configuração de spin possível será $5e_{Ni}^{(\uparrow)}3e_{Ni}^{(\downarrow)}$. Portanto, observou-se que o átomo de níquel ao substituir zinco na estrutura wurtzita do ZnO apresenta estado de oxidação mais favorável sendo Ni^{2+} , coerente com os resultados de UV-Vis.

As propriedades estruturais do material $Zn_{1-x}Cr_xO$ foram determinadas por meio das distâncias de ligação do sítio em que ocorreu a substituição de zinco por cromo e seus oxigênios primeiros vizinhos. Os resultados estão apresentados na Tabela 13. Após a dopagem ocorreram alterações nos comprimentos de ligação entre Cr-O comparado ao sistema puro. Para a ligação M-O1 observou-se o aumento de 1 % no comprimento, enquanto para M-O2, M-O3 e M-O4 ocorreram aumentos de 5 %. Esses resultados mostram que a impureza de cromo causa maiores deformações estruturais no ZnO comparado ao sistema dopado com níquel. A desordem estrutural a curto alcance devido à dopagem com íons cromo foi observada pelos resultados de espectroscopia Raman descritos anteriormente. As maiores modificações estruturais causadas pela dopagem com íons cromo também foi observada nos resultados de refinamento Rietveld.

Tabela 13: Comprimento de ligação para ZnO puro e dopado com cromo.

Distâncias de ligação	ZnO puro (M=Zn)	$Zn_{1-x}Cr_xO$ (M=Cr)
M-O1 (Å)	2,01	2,03 (+1,0 %)
M-O2 (Å)	2,01	2,11 (+5,0 %)
M-O3 (Å)	2,01	2,11 (+5,0 %)
M-O4 (Å)	2,01	2,11 (+5,0 %)
Média (Å)	2,01	2,09 (+4,0 %)

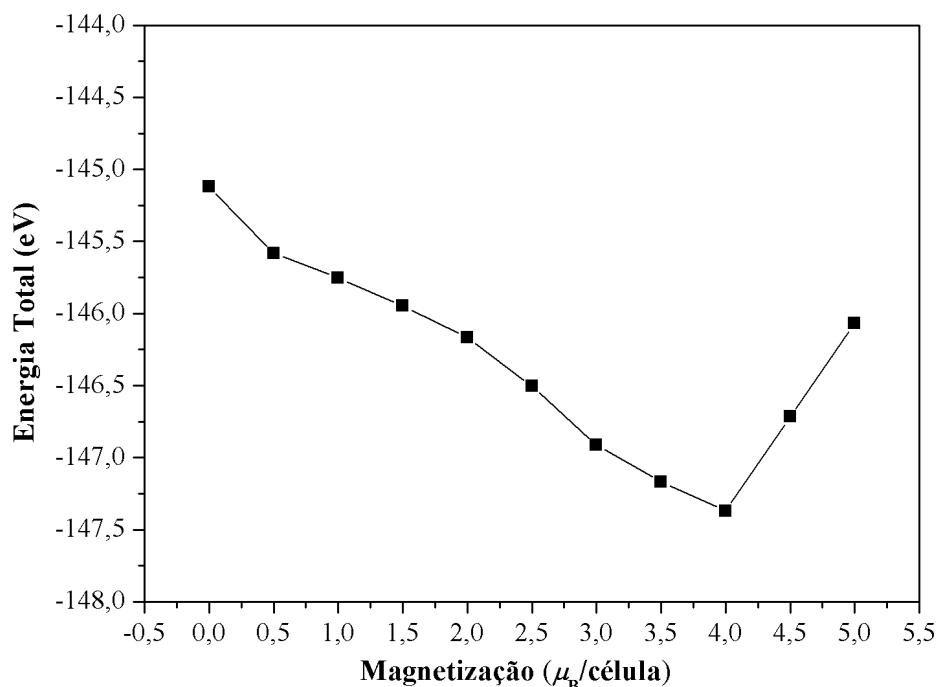
Fonte: Dados da Pesquisa.

Para avaliar as propriedades eletrônicas de ZnO dopado com cromo foi necessário introduzir nos cálculos a tag NUPDOWN=4, que mostra ao sistema qual

momento magnético ele deve se configurar. Esse procedimento foi necessário porque os cálculos iniciais não estavam convergindo para a configuração mais estável possível.

Esses ajustes foram realizados com base em um estudo prévio de metaestabilidade magnética, onde verificou-se que o estado de magnetização $4 \mu_B/\text{célula}$ é o mais estável energeticamente para o material. A Figura 45 apresenta estes resultados de metaestabilidade magnética.

Figura 45: Metaestabilidade magnética para ZnO dopado com cromo.



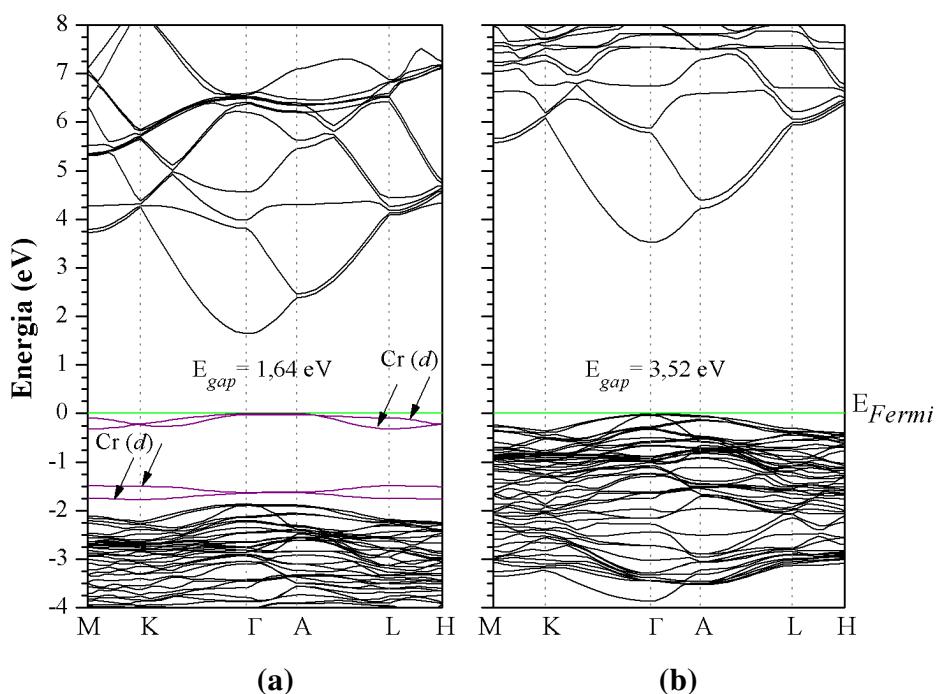
Fonte: Dados da pesquisa.

Os cálculos eletrônicos para $Zn_{1-x}Cr_xO$ foram realizados empregando as aproximações mBJ+ $U_{Zn}U_{Cr}$ ($U_{Zn} = 4,82$; $U_{Cr} = 3,46$) e polarização de spin para o sistema. A Figura 46 apresenta a estrutura de bandas para o spin majoritário (a) e minoritário (b) de ZnO dopado com cromo utilizando mBJ+ $U_{Zn}U_{Cr}$.

De acordo com os resultados de estrutura de bandas verifica-se que a dopagem cromo na concentração de ~ 6 % promove a inserção de níveis $3d$ na região *gap* para o spin majoritário. Os níveis provenientes da impureza foram destacados em roxo na Figura 46 (a). Foi observado um valor de *gap* de 1,64 eV e equivale a uma redução de 46,37 % comparado ao sistema puro. Enquanto o *gap* experimental apresentou redução

de 1,71 % para o sistema mais dopado (4 % de cromo), de acordo com medidas de reflectância difusa no UV-Vis.

Figura 46: Estrutura de bandas para $Zn_{0,94}Cr_{0,06}O$ ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, (a) spin majoritário; (b) spin minoritário.



Fonte: Dados da pesquisa.

As propriedades magnéticas de $Zn_{1-x}Cr_xO$ também foram investigadas. A magnetização obtida para sistema foi de $4 \mu_B/\text{célula}$, proveniente da espécie dopante. O número de oxidação do íon na estrutura foi determinado com base nos resultados magnéticos.

O átomo de cromo possui configuração $[\text{Ar}] 3d^54s^1$, considerando que dois elétrons são utilizados nas ligações será produzido o íon Cr^{2+} , com configuração final $[\text{Ar}] 3d^4$. Como o sistema apresentou magnetização final de $4 \mu_B/\text{célula}$, a configuração de spin possível será $4e_{\text{Cr}}^{(\uparrow)}$. Portanto, quando o átomo de cromo substitui zinco na estrutura wurtzita do ZnO , ele apresenta o estado de oxidação mais favorável sendo Cr^{2+} em coordenação tetraédrica.

Entretanto, íons Cr^{2+} não estão presentes nos materiais sintetizados, pois o meio reacional não possui qualquer condição que favoreça a redução dos íons Cr^{3+} . Além

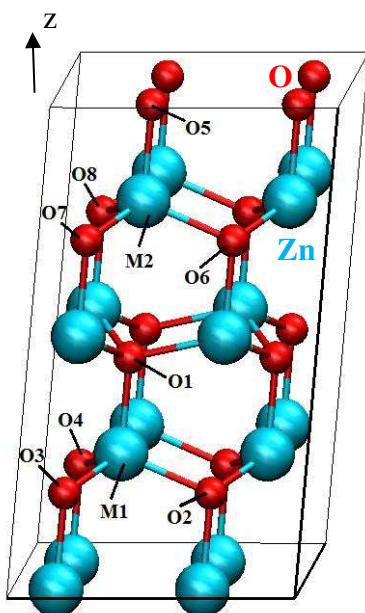
disso, os íons cromo no estado de oxidação +2 são instáveis em solução e tendem a se oxidar para formar Cr³⁺ (BROWN, T. L., 2008).

Os resultados sugerem que a incorporação de íons Cr³⁺ na estrutura ZnO deve causar o aparecimento de defeitos estruturais próximos a impureza que permitam compensar a preferência dos íons Cr³⁺ por sítios de coordenação octaédrica ou que estejam ocupando sítios intersticiais como evidenciado pelas medidas de espectroscopia no UV-Vis. Sendo assim, no sistema real a presença de defeitos e distorções na rede cristalina são possíveis causadores dos processos de recombinação que explicam a diferença entre o *gap* determinado experimentalmente e o *gap* teórico. A desordem estrutural a curto alcance causada pela inserção de cromo na estrutura do óxido de zinco foi discutida nos resultados de Raman nos quais foi observada a supressão do modo vibracional referente à estrutura wurtzita (430 cm⁻¹).

5.6.4. Sistema Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO

O sistema de ZnO co-dopado com níquel e cromo foi obtido pela substituição de dois sítios distintos de Zn na supercélula de 32 átomos por átomos de níquel e cromo. Foi obtida uma concentração de ~ 6 % (1/16= 6,25 %) para cada dopante na estrutura. A Figura 47 apresenta os sítios onde houve a substituição.

Figura 47: Região da supercélula onde houve a substituição de um átomo de zinco por cromo no sítio M1 e zinco por níquel no sítio M2.



Fonte: Dados da pesquisa.

No sistema de ZnO co-dopado foram estudadas as modificações estruturais causadas pela inserção dos íons dopantes níquel e cromo no sistema. Os comprimentos de ligação entre o dopante e oxigênios primeiros vizinhos foram determinados e comparados ao sistema de ZnO puro. A Tabela 14 detalha os resultados estruturais obtidos para esse sistema.

Observa-se que após a co-dopagem ocorrem alterações mais significativas nos comprimentos de ligação entre Cr-O e Ni-O comparado aos sistemas dopados com cromo ou níquel. A introdução de impurezas de cromo ou níquel no sítio de Zn leva a um aumento nos comprimentos de ligação metal-oxigênio, assim como foi verificado em cada sistema dopado. A dopagem com íons cromo causa maior deformação estrutural na rede de ZnO, com média de 4,22 % de aumento nos comprimentos de ligação.

Tabela 14: Comprimento de ligação para ZnO puro e co-dopado com níquel e cromo.

Distâncias de ligação	ZnO puro	Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO
	(M1=M2=Zn)	(M1=Cr); (M2=Ni)
M1-O1 (Å)	2,01	2,04 (+1,5 %)
M1-O2 (Å)	2,01	2,11 (+5,0 %)
M1-O3 (Å)	2,01	2,12 (+5,5 %)
M1-O4 (Å)	2,01	2,11 (+5,0 %)
M2-O5 (Å)	2,01	2,03 (+1,0 %)
M2-O6 (Å)	2,01	2,02 (+0,5 %)
M2-O7 (Å)	2,01	2,02 (+0,5 %)
M2-O8 (Å)	2,01	2,02 (+0,5 %)
Média (Å)	2,01	M1= 2,09 (+4,22 %); M2= 2,02 (+0,62 %)

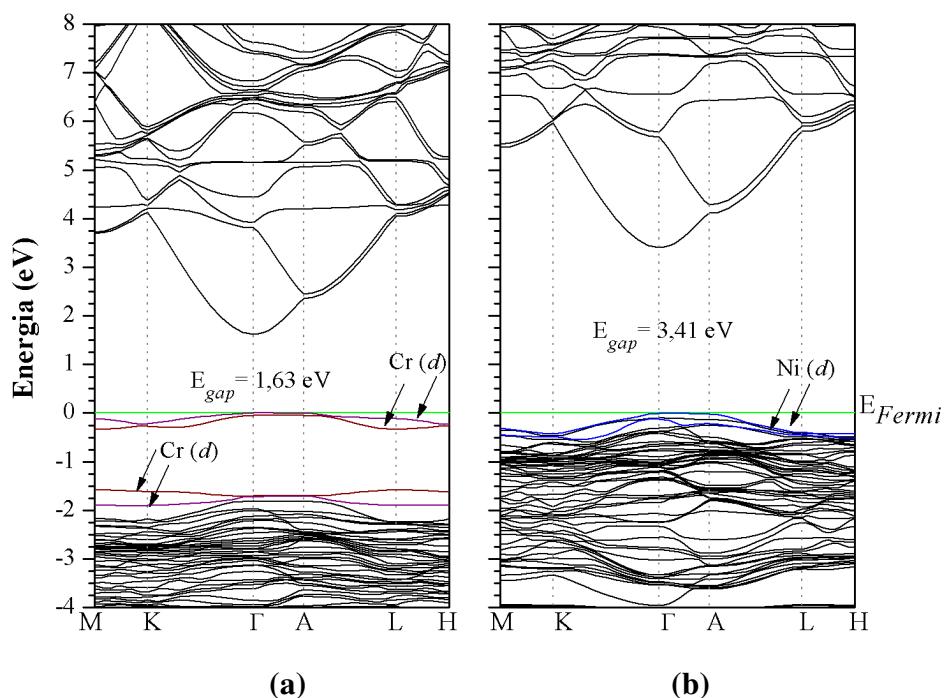
Fonte: Dados da Pesquisa.

Os cálculos eletrônicos para a liga co-dopada foram realizados empregando as aproximações mBJ+U_{Zn}U_{Cr}U_{Ni} ($U_{Zn} = 4,82$; $U_{Cr} = 3,46$; $U_{Ni} = 4,53$) e polarização de spin para o sistema. A Figura 48 apresenta a estrutura de bandas para o spin majoritário (a) e minoritário (b) de ZnO co-dopado com níquel e cromo utilizando mBJ+U_{Zn}U_{Cr}U_{Ni}.

Para o spin majoritário (Figura 48 (a)), verifica-se a presença de níveis $3d$ pertencentes a impureza de cromo na região do *gap* e alguns mais próximos a TBV, destacados em roxo. O comportamento dos níveis provenientes do cromo para o sistema co-dopado é semelhante ao observado para o sistema dopado apenas com cromo.

Os níveis pertencentes a impureza de níquel são observados no TBV para o spin minoritário e foram destacados na Figura 48 (b) em azul. O *gap* observado para o material co-dopado foi de 1,63 eV e corresponde a uma redução de 50 % em relação ao sistema puro. Os níveis de cromo inseridos na região do *gap* após a co-dopagem são os principais responsáveis pela redução na energia do *gap*.

Figura 48: Estrutura de bandas para $Zn_{0,88}Ni_{0,06}Cr_{0,06}O$ ao longo dos pontos de alta simetria da ZB, (a) spin majoritário; (b) spin minoritário.



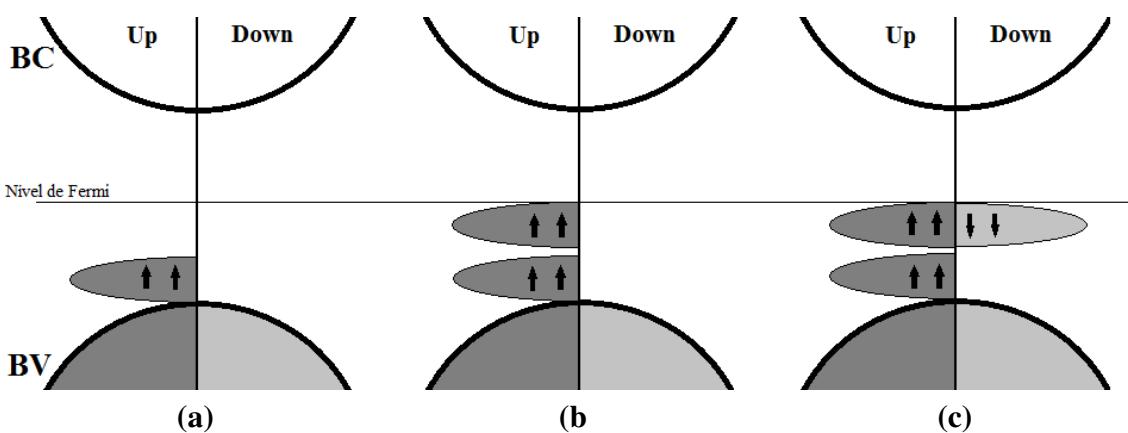
Fonte: Dados da pesquisa.

A magnetização total observada para o sistema de ZnO co-dopado com cromo e níquel foi de $2 \mu_B/\text{célula}$. Verifica-se que cromo e níquel assumem número de oxidação +2 na estrutura. A espécie de cromo contribui com $4 \mu_B/\text{célula}$ e a impureza de níquel contribui com $-2 \mu_B/\text{célula}$ (negativo porque compõe os spins minoritários) para a magnetização. Portanto, quando os dopantes cromo e níquel estão juntos estrutura de

óxido de zinco, os níveis $3d$ provenientes de níquel “cancelam” parte da magnetização oriunda dos níveis $3d$ de cromo e a magnetização total do sistema diminui.

A Figura 49 ilustra a região do *gap* e os níveis inseridos pelos dopantes para os sistemas de ZnO dopado e co-dopado com níquel e cromo. A presença de níquel na estrutura leva a inserção de níveis no TBV enquanto a dopagem com cromo promove a inserção de níveis $3d$ no *gap* responsáveis por diminuir o valor do *gap*. A co-dopagem mostrou um efeito redutor do momento magnético total do sistema, pois os níveis de níquel presentes para o spin minoritário “cancelam” parte dos níveis presentes no spin majoritário inseridos pela impureza de cromo.

Figura 49: Região do *gap* destacando os níveis introduzidos pelas impurezas de níquel e cromo para os sistemas (a) $Zn_{1-x}Ni_xO$; (b) $Zn_{1-x}Cr_xO$; (c) $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$.



Fonte: A autora.

6. CONCLUSÕES

As nanoestruturas de $Zn_{1-x}M_xO$ ($M= Ni^{2+}$ e Cr^{3+}) e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ (x = quantidade em mol de Ni^{2+} e Cr^{3+}) foram obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas sob baixa temperatura e em curto período de tempo. De acordo com resultados de DRX e refinamento Rietveld todas as amostras apresentaram como fase única a estrutura wurtzita do ZnO. Por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo MEV-FEG verificou-se que o óxido de zinco puro apresentou ampla faixa de distribuição e partículas com formas arredondadas a triangulares. A presença dos íons Ni^{2+} e Cr^{3+} principalmente em maiores quantidades promoveram modificações na morfologia e no tamanho das partículas. A dopagem com Ni^{2+} produziu materiais com forma alongada e tendência a formar nanoflores. Enquanto as amostras de ZnO dopado com íons Cr^{3+} formaram nanopartículas bastante alongadas de tamanhos variados. Pela análise dos espectros Raman foram observadas as bandas características da fase hexagonal wurtzita do ZnO puro. A inserção dos íons dopantes de níquel e cromo causou uma desordem estrutural a curto alcance observada pela diminuição da banda principal Raman E_{2H} em 430 cm^{-1} . Por espectroscopia no UV-vis foi possível observar bandas de absorção referentes às transições dos íons Ni^{2+} e Cr^{3+} presentes nas amostras. Todas as amostras apresentaram propriedades fotoluminescentes com banda larga e emissão máxima na região do verde-laranja do espectro eletromagnético. A inserção dos íons dopantes na estrutura causou uma maior porcentagem de emissão na região do verde que indica a presença de defeitos e novos estados intermediários nos materiais. Os estudos teóricos mostraram que a estrutura eletrônica do óxido de zinco pode ser muito bem descrita quando se utiliza a abordagem $mBJ+U_{Zn}$. Foi observado um valor de *gap* semelhante ao obtido por medidas experimentais. A dopagem e co-dopagem com níquel e cromo causam modificações estruturais na região onde ocorreu substituição. A inserção de níquel e cromo na rede cristalina do óxido leva a diminuição do *gap* devido a introdução de níveis $3d$ no *gap* ou em regiões próximas a ele. A substituição de Zn^{2+} por Cr^{3+} provavelmente causa o aparecimento de defeitos estruturais próximos à impureza que permitam compensar a forte preferência de íons Cr^{3+} por sítios de coordenação octaédrica. A co-dopagem de ZnO mostrou um sinergismo entre níquel e cromo causador da redução no momento magnético total do sistema. Portanto, este trabalho mostra que a inserção de níquel e cromo na estrutura do óxido de zinco promovem

modificações nas propriedades estruturais, morfológicas, eletrônicas, ópticas e magnéticas no material.

7. PERSPECTIVAS

Para as amostras $Zn_{1-x}M_xO$ ($M = Ni^{2+}$ e Cr^{3+}) e $Zn_{1-2x}Ni_xCr_xO$ obtidas pelo método hidrotérmico de micro-ondas, pretende-se:

- Investigar experimentalmente as possíveis propriedades magnéticas dos materiais obtidos.
- Variar os parâmetros de síntese buscando a incorporação de maiores quantidades de íons de metais de transição na estrutura do óxido.
- Simular os materiais dopados com a presença de defeitos estruturais intrínsecos do ZnO tais como vacância de oxigênio, zinco intersticial, oxigênio intersticial e dopante no interstício para avaliar a influência deles nas propriedades do óxido.
- Realizar novas sínteses para obtenção de outros óxidos semicondutores, como SnO_2 , por meio do método hidrotérmico de micro-ondas.

8. REFERÊNCIAS

- AHMED, F., ARSHI, N., ANWAR, M. S., KOO, B. H. Improving functional properties of ZnO nanostructures by transition-metal doping: role of aspect ratio. **Journal Sol-Gel Science Technology**, v. 72, p. 1–7, 2014.
- AHMED, F., KUMAR, S., ARSHI, N., ANWAR, M. S., HEO, S. N., KOO, B. H. Direct relationship between lattice volume, bandgap, morphology and magnetization of transition metals (Cr, Mn and Fe)-doped ZnO nanostructures. **Acta Materialia**, v. 60, p. 5190–5196, 2012.
- AHMED, F., KUMAR, S., ARSHI, N., ANWAR, M. S., KOO, B. H. Morphological evolution between nanorods to nanosheets and room temperature ferromagnetism of Fe-doped ZnO nanostructures. **CrystEngComm**, v. 14, p. 4016-4026, 2012.
- AKHTAR, M. S., MALIK, M. A., RIAZ, S., NASEEM, S. Room temperature ferromagnetism and half metallicity in nickel doped ZnS: Experimental and DFT studies. **Materials Chemistry and Physics**, v. 160, p. 440-446, 2015.
- 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.
- ANISIMOV, V. I., ZAANEN, J., ANDERSEN, O. K. Band theory and Mott insulators: Hubbard U instead of Stoner I . **Physical Review B**, v. 44, p. 943-954, 1991.
- ANSARI, S. A., ALAM, F., KHAN, A., KHAN, W., CHAMAN, M., MUNNER, M., NAQVI, A. H. Influence of Cr Doping on the Microstructural, Optical and Photocatalytic Properties of ZnO Synthesized by Sol-Gel Method. **Current Nanoscience**, v. 8, p. 581-586, 2012.

ARBIOL, J. XIONG, Q. **Semiconductor Nanowires-Materials, Synthesis, Characterization, and Applications.** Technology & Engineering, 572 p., 2015.

BAKHTIAR, U. H., AHMED, R., KHENATA, R., AHMED, M., HUSSAIN, R. A first-principles comparative study of exchange and correlation potentials for ZnO. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 16, p. 1162–1169, 2013.

BANDOPADHYAY, K., MITRA, J. Zn interstitials and O vacancies responsible for n-type ZnO: what do the emission spectra reveal? **RSC Advances**, v. 5, p. 23540-23547, 2015.

BHARGAVA, R., SHARMA, P. K., KUMAR, S., PANDEY, A. C., KUMAR, N. Consequence of doping mediated strain and the activation energy on the structural and optical properties of ZnO:Cr nanoparticles. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 183, p. 1400–1408, 2010.

BECKE, A. D., JOHNSON, E. R. A simple effective potential for Exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 124, p. 221101, 2006.

BERAN, A., LIBOWITZKY, E. **Spectroscopic methods in mineralogy.** The Mineralogical Society of Great Britain and Ireland, 662 p., 2004.

BIAN, H., MA, S., SUN, A., XU, X., YANG, G., YAN, S., GAO, J., ZHANG, Z., ZHU, H. Improvement of acetone gas sensing performance of ZnO Nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 658, p. 629-635, 2016.

BIE, X., WANG, C., EHRENBERG, H., WEI, Y., CHEN, G., MENG, X., ZOU, G., DU, F., Room-temperature ferromagnetism in pure ZnO nanoflowers. **Solid State Sciences**, v. 12, p. 1364-1367, 2010.

BIENER, J., WITTSTOCK, A., BAUMANN, T. F., WEISSMÜLLER, J., BÄUMER, M., HAMZA, A. V. Surface Chemistry in Nanoscale Materials. **Materials**, v. 2, p. 2404-2428, 2009.

BLASSE, G., GRABMAIER, B.C. **Luminescent Materials**, Berlin, Springer-Verlag, p. 1-77, 1994.

BLÖCHL, P.E. Projector augmented-wave method. **Physical Review B**, v. 50, p. 17 953- 17 979, 1994.

BORGES, P. D., SILVA, D. E. S., CASTRO, N. S., FERREIRA, C. R., PINTO, F. G., TRONTO, J., SCOLFARO, L. *Ab initio* study of thermoelectric properties of doped SnO₂superlattices. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 231, p. 123-131, 2015.

BROWN, T. L., LEMAY, H. E., BURSTEN, B. E. **Química - A Ciência Central**. Prentice Hall Brasil, 992 p., 2008.

CALIL, V. L. **Desenvolvimento de substratos poliméricos avançados para aplicação em dispositivos orgânicos flexíveis**. Rio de Janeiro, 2010. 109p. (Dissertação de Mestrado).

CAVALCANTE, L. S., GURGEL, M. F. C., SIMÕES, A. Z., LONGO, E., VARELA, J. A., JOYA, M. R., PIZANI, P. S. Intense visible photoluminescence in Ba(Zn_{0,25}Ti_{0,75})O³ thin films. **Applied Physics Letters**, vol. 90, p. 011901, 2007.

CHANG, C. J., YANG, T. L., WENG, Y. C. Synthesis and characterization of Cr-doped ZnO nanorod-array photocatalysts with improved activity. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 214, p. 101–107, 2014.

CHEN, K., DONAHOE, A. C., NOH, Y. D., LI, K., KOMARNENI, S., XUE, D.. Conventional-and microwave-hydrothermal synthesis of LiMn₂O₄: Effect of synthesis on electrochemical energy storage performances. **Ceramics International**, v. 40, p. 3155-3163, 2014.

CHEN, Y., BAGNALL, D. M., KOH, H. J., PARK, K. T., HIRAGA, K., ZHU, Z., YAO, T. Plasma assisted molecular beam epitaxy of ZnO on c -plane sapphire: Growth and Characterization. **Journal of Applied Physics**, v. 84, p. 3912-3918, 1998.

CHENG, C., XU, G., ZHANG, H., LUO, Y. Hydrothermal synthesis Ni-doped ZnO nanorods with room-temperature ferromagnetism. **Materials Letters**, v. 62, p. 1617-1620, 2008.

CUSCÓ, R., ALARCÓN-LLADÓ, E., IBAÑEZ, J., ARTÚZ, L. Temperature dependence of Raman scattering in ZnO, **Physical Review B**, v. 75, p. 1-11, 2007.

DA COSTA, C. D. **Hematita: um novo método de síntese para a indústria**. São Carlos, 2011. 88p. (Dissertação de mestrado profissional).

DE MOURA, A. P., LIMA, R. C., PARIS, E. C., LI, M. S., VARELA, J. A., LONGO, E. Formation of β -nickel hydroxide plate-like structures under mild conditions and their optical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 2818-2823, 2011.

DOBROTVORSKII, A. M., EVARESTOV, R. A. The Quasi-molecular large unit cell model in the theory of deep levels in imperfect crystals: Point defects in graphitic boron nitride. **Physica Status Solidi (b)**, v. 66, p. 83-92, 1974.

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

DUAN, L. B., ZHAO, X. R., LIU, J. M., WANG, T., RAO, G. H. Room-temperature ferromagnetism in lightly Cr-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics A: Materials Science & Processing**, v. 99, p. 679-683, 2010.

ELILARASSI, R., CHANDRASEKARAN, G. Structural, optical and magnetic properties of nanoparticles of ZnO:Ni—DMS prepared by sol-gel method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 123, p. 450–455, 2010.

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 B**, v. 110, p. 15847-15852, 2006.

GAO, X., ZHAO, H., WANG, J., SU, X., XIAO, F. Morphological evolution of flower-like ZnO microstructures and their gas sensing properties. **Ceramics International**, v. 39, p. 8629–8632, 2013.

GAWANDE, A. B., SONEKAR, R. P., OMANWAR, S. K. Synthesis and Photoluminescence Study of Bi^{3+} and Pb^{2+} Activated $\text{Ca}_3(\text{BO}_3)_2$. **International Journal of Optics**, v. 2014, p. 1-6, 2014.

GUPTA, M. K., SINHA, N., KUMAR, B. Dielectric studies and band gap tuning of ferroelectric Cr-doped ZnO nanorods. **Journal of Applied Physics**, v. 112, p.1-4, 2012.

HAFNER, J. *Ab-Initio* Simulations of Materials Using VASP: Density-Functional Theory and Beyond. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, p. 2044–2078, 2008.

HAQ, B. U., AHMED, R., SAID, S. G.-, SHAARI, A., AFAQ, A. Electronic structure engineering of ZnO with the modified Becke–Johnson exchange versus the classical correlation potential approaches. **Phase Transitions**, v. 86, p. 1167-1177, 2013.

HASSAN, M. M., KHAN, W., AZAM, A., NAQVI, A. H. Influence of Cr incorporation on structural, dielectric and optical properties of ZnO nanoparticles. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 21, p. 283–291, 2015.

HE, R., HOCKING, R. K., TSUZUKI, T. Co-doped ZnO nanopowders: Location of cobalt and reduction in photocatalytic Activity. **Materials Chemistry and Physics**, v. 132, p. 1035-1040, 2012.

HOHENBERG, P., KOHN, W. Inhomogeneous Electron Gas. **Physical Review**, v. 136, p. 864-871, 1964.

HUSAIN, S., ALKHTABY, L. A., GIORGETTI, E., ZOPPI, A., MIRANDA, M. M. Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol gel derived ZnO nanoparticles. **Journal of Luminescence**, v. 145, p. 132–137, 2014.

IIJIMA, S. Helical microtubules of graphitic carbono. **Nature**, v. 354, p. 56-58, 1991.

JANOTTI, A., SEGEV D., VAN DE WALLE, C. G. Effects of cation *d* states on the structural and electronic properties of III-nitride and II-oxide wide-band-gap semiconductors. **Physical Review B**, v. 74, p. 045202, 2006.

JAPPOR, H. R., SALEH, Z. A., ABDULSATTAR, M. A. Simulation of Electronic Structure of Aluminum Phosphide Nanocrystals Using Ab Initio Large Unit Cell Method. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2012, p.1-6, 2012.

KIM, T. Y., KIM, J. Y., KUMAR, M. S., SUH, E. -K., NAHM, K. S., Influence of ambient gases on the morphology and photoluminescence of ZnO nanostructures synthesized with nickel oxide catalyst. **Journal of Crystal Growth**, v. 270, p. 491–497, 2004.

KOHN, W. Nobel Lecture: Electronic structure of matter-wave functions and density functionals. **Reviews of Modern Physics**, v. 71, p. 1253-1266, 1999.

KOHN, W., SHAM, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. **Physical Review**, v. 140, p. 1133-1138, 1965.

KOLLER, D., TRAN, F., BLAHA, P. Merits and limits of the modified Becke-Johnson exchange potential. **Physical Review B**, v. 83, p. 1-10, 2011.

KOMARNENI, S., ROY, R., LI, Q. H. Microwave-Hydrothermal synthesis of ceramic powders, **Materials Research Bulletin**, v. 27, p. 1393-1405, 1992.

KOMARNENI, S., RAJHA, R. K., KATSUKI, H. Microwave-hydrothermal processing of titanium dioxide. **Materials Chemistry and Physics**, v. 61, p. 50-54, 1999.

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.

KRESSE, G., FURTHMÜLLER, J. *VASP the GUIDE. Institut für Materialphysik, Universität Wien*, Sensengasse 8, A-1130 Wien, Austria, 2007.

KUBELKA, P., MUNK-AUSSIG, F. “Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche” Zeit. Fur. Tech. Physik. Vol. 12, p. 593-601, 1931.

LEE, J. D. **Química inorgânica não tão concisa**. Tradução da 5^a ed. inglesa. Editora Edgard Blücher Ltda. pp. 24, 217, 360-370. **1999**.

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, W. Z., XIE, S. S., QIAN, L. X., CHANG, B. H., ZOU, B. S., ZHOU, W. Y., ZHAO, R. A., WANG, G. Large-Scale Synthesis of Aligned Carbon Nanotubes. **Science**, v. 274, p.1701-1703, 1996.

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

LIMA, R. C., ESPINOSA, J. W. M., GURGEL, M. F. C., PARIS, E. C., LEITE, E. R., JOYA, M. R., PIZANI, P. S., VARELA, J. A., LONGO, E. Photoluminescence in disordered Sm-doped PbTiO₃: Experimental and theoretical approach. **Journal of applied physics**, v. 100, p. 1-8, 2006.

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., ANDRÉS, 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**, v. 112, 8970–8978, 2008.

LIU, X., WANG, G., NG,A., LIU, F., NG, Y. H., LEUNG, Y. H., DJURISIĆ, A. B., CHAN, W. K. Towards low temperature processed ZnO dye-sensitized solar cells. **Applied Surface Science**, v. 357, 2169–2175, 2015.

LIU, Y., LIU, H., CHEN, Z., KADASALA, N., MAO, C., WANG, Y., ZHANG, Y., LIU, H., LIU, Y., YANG, J., YAN, Y. Effects of Ni concentration on structural, magnetic and optical properties of Ni-doped ZnO nanoparticles. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 604, p. 281–285, 2014.

LIU, Y., YANG, Y., YANG, J., GUAN, Q., LIU, H., YANG, L., ZHANG, Y., WANG, Y., WEI, M., LIU, X., FEI, L., CHENG, X. Intrinsic ferromagnetic properties in Cr-doped ZnO diluted magnetic semiconductors. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 184, p. 1273-1278, 2011.

LONGO, V. M., FIGUEIREDO, A., LÁZARO, S. D., GURGEL, M. F., COSTA, M. G., SANTOS, C. O., VARELA, J. A., LONGO, E., MASTELARO, V. R., DE VICENTE, F. S., HERNANDES , A. C., FRANCO, R. W. A. Structural conditions that leads to photoluminescence emission in SrTiO₃: An experimental and theoretical approach. **Journal of Applied Physics**, v. 104, p.1-11, 2008.

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.

MARANA, N. L., SAMBRANO, J. R., SOUZA, A. R. Propriedades eletrônicas, estruturais e constantes elásticas do ZnO. **Química Nova**, v. 33, p. 810-815, 2010.

MARINHO, J. Z. **Estudo estrutural e morfológico do óxido de zinco preparado pelo método hidotérmico**. Uberlândia, 2013. 80p. (Dissertação de Mestrado).

MASOUD, M. S., ABDOU, A. E. H., AHMED, W. M. Synthesis and characterization of some transition metals polymer Complexes. **Journal of Molecular Structure**, v. 1095, p. 135–143, 2015.

MENG, A., XING, J., LI, Z., LI, Q. Cr-Doped ZnO Nanoparticles: Synthesis, Characterization, Adsorption Property, and Recyclability. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 7, p. 27449-27457, 2015.

MIESSLER, G. L., TARR, D. A., **Inorganic Chemistry**. St. Olaf College, Northfield, Minnesota, Third Edition, p.406.

MOHAPATRA, J., MISHRA, D. K., KAMILLA, S. K., MEDICHERLA, V. R. R., PHASE, D. M., BERMA, V., SINGH, S. K. Ni-doped ZnO: Studies on structural and magnetic properties. **Physica Status Solidi B**, v. 248, p. 1352–1359, 2011.

MOKADEM, A., BOUSLAMA, M., BENHELAL, O., ASSALI, A., GHAFFOUR, M., CHIKR, Z. C., BOULENOUAR, K., BOUBAIA, A. Investigation of the electron structure of ZnO by the GGA and mBJ calculations associated with the characterization techniques AES and EELS. **International Journal of Modern Physics B**, v. 28, p. 1-11, 2014.

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

OLIVEIRA, A. L. M. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Micro-ondas Doméstico. João Pessoa, 2009. 68 p. (Dissertação de Mestrado)

PARSONARE, M. Chemistry. Facts & Practice for a Level. Oxford University Press, 134 p., 2001.

PATHAK, T. K., KUMAR, V., PUROHIT, L. P., Sputtered Al–N codoped p-type transparent ZnO thin films suitablefor optoelectronic devices. **Optik**, v. 127, p. 603–607, 2016.

PAUDEL, T. R., LAMBRECHT, W. R. L. First-principles calculation of the O vacancy in ZnO: A self-consistent gap-corrected approach. **Physical Review B**, v. 77, p. 1-9, 2008.

PERDEW, J. P., BURKE, K., ERNZERHOF, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. **Physical Review Letters**, v. 77, p. 3865-3868, 1996.

PINATTI, I. M. Síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas do CaTiO₃ puro e dopado com Samário e sua caracterização óptica e morfológica. São Carlos, 2014. 103 p. (Dissertação de Mestrado)

RADOVANOVIC, P. V., GAMELIN, D. R. High-Temperature Ferromagnetism in Ni²⁺-Doped ZnO Aggregates Prepared from Colloidal Diluted Magnetic Semiconductor Quantum Dots. **Physical Review Letters**, v. 91, p.1-4, 2003.

RAO, M. S. R., OKADA, T. ZnO Nanocrystals and allied Materials. Springer Series in Materials Science, 370 p., 2014.

REYNOLDS, D. C., LOOK, D. C., JOGAI, B. Fine structure on the green band in ZnO. **Journal of Applied Physics**, v. 89, p. 6189-6191, 2001.

REYNOLDS, D. C., LOOK, D. C., JOGAI, B. Valence-band ordering in ZnO. **Physical Review B**, v. 60, p. 2340-2344, 1999.

RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, Copenhagen, v. 2, p. 65-71, 1969.

ROMEIRO, F. C., MARINHO, J. Z., A. SILVA, A. C., CANO, N. F., DANTAS, N. O., LIMA, R. C. Photoluminescence and magnetism in Mn²⁺-doped ZnO nanostructures grown rapidly by the microwave hydrothermal method. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, p. 26222-26227, 2013.

ROMEIRO, F. C., MARINHO, J. Z., LEMOS, S. C. S., MOURA, A. P., FREIRE, P. G., SILVA, L. F., LONGO, E., MUÑOZ, R. A. A., LIMA, R. C. Rapid synthesis of Co, Ni co-doped ZnO nanoparticles: Optical and electrochemical properties. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 230, p. 343–349, 2015.

SANNA, V., PALA, N., ALZARI, V., NUVOLE, D., CARCELLI, M. ZnO nanoparticles with high degradation efficiency of organic dyes under sunlight irradiation. **Materials Letters**, v. 162, p. 257–260, 2016.

SANTONEN, T., ZITTING, A., RIIHIMÄKI, V. **Inorganic Chromium (III) compounds**. World Health, 91 p., 2009.

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

SHANNON, R. D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. **Acta Crystallographica A**, v. 32, p. 751-767, 1976.

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

SHINGANGE, K., MHLONGO, G.H., MOTAUENG, D.E., NTWAEABORWA, O.M. Tailoring the sensing properties of microwave-assisted grown ZnO nanorods: Effect of

irradiation time on luminescence and magnetic behaviour. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 657, 917-926, 2016.

SINGH, B., KAUSHAL, A., BDIKIN, I., SARAVANAN, K. V., FERREIRA, J. M. F. Effect of Ni doping on structural and optical properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanopowder synthesized via low cost sono-chemical method. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 430–435, 2015.

SRINET, G., KUMAR, R., SAJAL, V., Structural, optical, vibrational, and magnetic properties of sol-gel derived Ni doped ZnO Nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 114, p. 1-5, 2013.

STUDENIKIN S. A., COCIVERA, M. Time-resolved luminescence and photoconductivity of polycrystalline ZnO films. **Journal of Applied Physics**, v. 91, p. 5060-5065, 2002.

STUDENIKIN S. A., GOLEGO, N., COCIVERA, M. Fabrication of green and orange photoluminescent, undoped ZnO films using spray pyrolysis. **Journal of Applied Physics**, v. 84, 1998.

SVIRIDOV, D. T., SVIRIDOVA, R. K. Optical spectra of Cr^{3+} ions in tetrahedral coordination in an inverted spinel $LiGa_5O_8$. **Journal of Applied Spectroscopy**, v. 34, p. 431-433, 1981.

TRANQUILIN, R. L., **Estudo das propriedades micro estruturais e ópticas do BaMoO₄ processado em hidrotermal assistido por micro-ondas**. Araraquara, 2009. 89p. Dissertação (Mestre em Ciência e Tecnologia de Materiais).

UDDIN, J., SCUSERIA, G. E. Theoretical study of ZnO phases using a screened hybrid density functional. **Physical Review B**, v. 74, p. 1-7, 2006.

VANHEUSDEN, K., WARREN, W. L., SEAGER, C. H., TALLANT, D. R., VOIGT, J. A., GNADÉ, B. E. Mechanisms behind green photoluminescence in ZnO phosphor powders. **Journal of Applied Physics**, vol. 79, 1996.

VIJAYAPRASATH, G., MURUGAN, R., MAHALINGAM, T., RAVI, G. Comparative study of structural and magnetic properties of transition metal (Co, Ni) doped ZnO nanoparticles. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, vol. 26, p. 7205-7213, 2015.

WANG, B., IQBAL, J., SHAN, X., HUANG, G., FU, H., YU, R., YU, D. Effects of Cr-doping on the photoluminescence and ferromagnetism at room temperature in ZnO nanomaterials prepared by soft chemistry route. **Materials Chemistry and Physics**, v. 113, p. 103–106, 2009.

WANG, S., BO, W., ZHONG, M., LIU, C., LI, Y., ZHU, M., HU, Y., JIN, H. Effect of Cr Content on the Properties of Magnetic Field Processed Cr-Doped ZnO-DilutedMagnetic Semiconductors. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1-7, 2012.

WANG, S., ZHONG, M., LIU, C., LI, Y., ZHU, M., JIN, H., HU, Y. Effects of Temperature on the Microstructure and Magnetic Property of Cr-doped ZnO DMS Prepared by Hydrothermal Route Assisted by Pulsed Magnetic Fields. **Journal of Chemistry**, v. 2013, p. 1-7, 2013.

WANG, Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, p. 829-858, 2004.

WENG, Z. Z., HUANG, Z. G., LIN, W. X. . Magnetism of Cr-doped ZnO with intrinsic defects. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 113915, 2012.

WRÓBEL, J., KURZYDŁOWSKI, K. J., HUMMER, K., KRESSE, G., PIECHOTA, J. Calculations of ZnO properties using the Heyd-Scuseria-Ernzerhof screened hybrid density Functional. **Physical Review B**, v. 80, p. 1-8, 2009.

WU, C., SHEN, L., ZHANG, Y. C., HUANG, Q., Solvothermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible light-driven photocatalytic activity. **Materials Letters**, v. 65, p. 1794–1796, 2011.

XIA, C., WANG, F., HU, C. Theoretical and experimental studies on electronic structure and optical properties of Cu-doped ZnO. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 589, p. 604-608, 2014.

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

XU, S., WANG, Z., L. One-Dimensional ZnO Nanostructures: Solution Growth and Functional Properties. **Nano Research**, v. 4, p. 1013-1098, 2011.

YAN, X., MICHAEL, E., KOMARNEI, S., BROWNSON, J. R., YAN, Z. F. Microwave-and conventional-hydrothermal synthesis of CuS, SnS and ZnS: optical properties. **Ceramics International**, v. 39, p. 4757-4763, 2013.

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

ZHAO, J. H., LIU, C.J., LV, Z. H., Photoluminescence of ZnO nanoparticles and nanorods. **Optik**, v. 127, 1421-1423, 2016.

ZHAO, S., LI, P., WEI, Y. Effects of Ni doping on the luminescent and magnetic behaviors of ZnO nanocrystals. **Powder Technology**, v. 224, p. 390–394, 2012.

ZHONG, M., WANG, S., Li, Y., HU, Y., ZHU, M., JIN, H., LI, Y., ZHANG, H., ZHAO, H. Room temperature ferromagnetic Cr-Ni codoped ZnO diluted magnetic semiconductors synthesized by hydrothermal method under high pulsed magnetic field. **Ceramics International**, v. 41, p. 451-457, 2015.

ZUO, Y., GE, S., CHEN, Z., ZHANG, L., ZHOU, X., YAN, S. Morphology, optical and magnetic properties of $Zn_{1-x}Ni_xO$ nanorod arrays fabricated by hydrothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, V. 470, P. 47–50, 2009.

