UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INDUSTRIAL

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DE DOPAGEM COM Ag NA ESTRUTURA DE ZnO (WURTZITA)

THAÍS KARINE DE LIMA

UBERLÂNDIA/MG, 2018

THAÍS KARINE DE LIMA

ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DE DOPAGEM COM Ag NA ESTRUTURA DE ZnO (WURTZITA)

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial.
Área de concentração: Físico Química

Orientador: Prof. Dr. Eduardo de Faria Franca

UBERLÂNDIA/MG, 2018

THAÍS KARINE DE LIMA

ESTUDO TEÓRICO DO EFEITO DE DOPAGEM COM Ag NA ESTRUTURA DE ZnO (WURTZITA)

Trabalho de conclusão de curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Química Industrial. Área de concentração: Físico Química

Thaís Karine de Lima

THAÍS KARINE DE LIMA

Aprovado em: 14 / junho / 2018.

BANCA EXAMINADORA

Eduardo de Faria Franca

Prof. Dr Eduardo de Faria Franca

Prof.Dra Anielle Christine Almeida Silva

Doutorando Roberto Ribeiro Faria

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ser quem ele é e por me fazer ser quem eu sou. Agradeço infinitamente por que seu amor é incondicional e sua misericórdia dura para sempre. Louvo a Ele por que a Sua vontade é boa, perfeita e agradável, e isso é mais real que tudo que já vivi e ainda vou viver. Eu poderia falar a língua dos anjos e dos homens, poderia ter todo o conhecimento, entender todos os segredos, mas sem o Seu Amor eu nada seria.

Agradeço aos meus pais, irmão e toda a família por não me deixarem desistir e por me apoiarem tanto em absolutamente tudo que eu fiz. Eu amo muito vocês.

Agradeço também aos professores que colaboraram para o meu crescimento profissional e pessoal, em especial ao Professor Dr. Eduardo de Faria Franca.

Enfim, agradeço imensamente aos meus amigos. Sem vocês eu não conseguiria nada do que tenho, e a todo pessoal do Laboratório de Cristalografia e Química Computacional (LCQC) por me ajudarem nesse trabalho e a todos que torceram por mim.

"...e o segredo de Deus é Cristo

Jesus, no qual estão escondidos

TODOS os tesouros da Sabedoria e da Ciência. "

Colossenses 2:2

Resumo

Este trabalho visa utilizar a metodologia mecânica quântica semi-empírica, com o hamiltoniano PM7, para descrever o os efeitos da dopagem do óxido de zinco (ZnO) wurtzita com prata (Ag). Para tal, comparam-se as propriedades eletrônicas e estruturais do óxido de zinco wurtzita puro e de suas estruturas dopadas. Foram consideradas as estruturas referentes a ZnO puro para início de cálculos e reajustes e, posteriormente, partindo da célula gerada, foram feitas dopagens com Ag substituindo alguns átomos de Zinco superficiais. Foram inseridas 01, 03, 06 e átomos 09 pratas na estrutura de ZnO. O estudo teórico demonstrou tendências coerentes com a literatura, como o aumento do calor de formação. Foi mostrada também a distribuição do momento de dipolo elétrico, que foi aumentando devido a inserção de pratas que resultaram em assimetria espacial e que depois passou a ser redistribuído por toda a estrutura conforme a dopagem aumentava. Além disso, foi estudada a repulsão núcleo-núcleo, que aumentou pela troca de zinco por prata, como esperado pelo aumento do número de prótons em todo o sistema.

***Palavras chaves*:** óxido de zinco; prata; ZnO; Ag; dopagem; semi-empírico; hamiltoniano PM7.

Abstract

This undergraduate thesis exams the semiempirical quantum chemistry simulation with PM7 hamiltonianto describe some doping effects of silver (Ag)-doped wurtzite zinc oxide (ZnO). The electronic and structural properties of a pure wurtziteZnO is compared to its compounds after doping. The pure ZnO initial structures were used to begin the calculations and adjustments and then, from the starting cell, some superficial Zn atoms were substituted to Ag atoms to simulate the doping environment. The number of Ag atoms introduced to the system was 01, 03, 06 and 09. The theoretical study showed some tendencies expected by the literature, as the morphology preservation as showed by the increasing of the heat of formation. Another result is the electric dipole distribution that increased and rearranged itself among the whole structure as the amount of Ag increased. In addition, the core-core repulsion was also studied, showing increase, as expected, after the doping process since the replacement of Zn for Ag atoms decreases significantly the general atomic charges of the system.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Tipos de estruturas do óxido de zinco. 12
Figura 2- Estrutura cristalina da cela unitária do óxido de zinco wurtzita. .....
Figura 3 - Prata Metálica. .....
Figura 4 - Representação das bandas de condução e valência para m
condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores. 14
Figura 5 - Tipos de Dopagem 15
Figura 6 - Representação do efeito de dopagem tipo-n (a) e tipo-p (b)..... 16
Figura 7 – Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de ZnO wurtzita (a) puro, (b) 0,5%Ag, (c) 1,0%Ag, e (d) 2,0%Ag..... 17
Figura 8 - Base de dados Cristalográficos do ZnO 22
Figura 9 - Estruturas Geradas no programa Mercury após o término do cálculo, sendo: (a) Estrutura sem perspectiva e (b) perspectiva 23
Figura 10 - Estrutura de ZnO após o corte na estrutura expandida. 23
Figura 11 - Estruturas geradas após o corte e dopagens com átomos de prata, sendo: (a) ZnO puro, (b) ZnO:1Ag, (c) ZnO:3Ag, (d) ZnO:6Ag, (e) ZnO:9Ag 24
Figura 12 - Cabeçalho feito antes do início do Cálculo Computacional. 25
Figura 13 – Resumo geral dos resultados obtidos 26
Figura 14 – Representação do potencial eletrostático das estruturas:: (a) ZnO puro, (b) ZnO:1Ag, (c) ZnO:3Ag, (d) ZnO:6Ag, (e) ZnO:9Ag. A cor azul representa distribuição de carga positiva, a verde neutra e a vermelha negativa. 29

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos semi-empíricos 20
Tabela 2 – Momento dipolar total /DEBYE 26
Tabela 3 - Energia Total do operador hamiltonian do sistema.. 29
Tabela 4 - Calor de Formação 30
Tabela 5 - Repulsão Core-Core 32

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 9

2 OBJETIVOS 10

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA 11

3.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS 11

3.2 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO) 11

3.3 PRATA (Ag) 13

3.4 DOPAGEM E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA 13

3.5 MÉTODO SEMI-EMPÍRICO 17

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL 22

5 RESUTALDOS E DISCUSSÃO 26

5.1 Dipolo\DEBYE 26

5.2 Energia Total 29

5.3 Calor de Formação 30

5.4 Repulsão Core-Core 32

6 CONCLUSÕES 33

7 REFERÊNCIAS 34

1 INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a ciência que envolve o desenvolvimento e estudo de materiais, em tamanhos nanométricos. Quando um material é reduzido a este tamanho, observam-se variações em suas propriedades, tais como o aumento da área de superfície, melhoria na condutividade elétrica, dureza e outros (ZARBIN, A J.G., 2007, BIERNER et al., 2009). Sendo assim, materiais com diferentes tamanhos e morfologias são estudados com o intuito de obtenção de diferentes características e aplicações (XU et al., 2011).

O óxido de zinco é um pó branco, semicondutor, e que dependendo da síntese, pode apresentar três estruturas: sal rocha, blenda de zinco e wurtzita, sendo que essa última é a única termodinamicamente estável em condições ambientes. (OZGUR et al., 2005)

O ZnO tem sido um grande alvo de estudos devido suas propriedades ópticas, eletrônicas e estruturais, além de vasta gama de aplicações, tornando-o um material de grande relevância industrial e tecnológica, resultando em uma vasta possiblidade de propriedades como a fotoluminescência (ZHAO et al, 2016), uso como filtro solar inorgânico, aplicações antibacterianas, células solares (LIU et al, 2015), entre outros.

Os materiais semicondutores, por serem intermediários aos isolantes e condutores, são maleáveis no que diz respeito à manipulação de propriedades de condutividade elétrica. Para essas modificações, são feitas as dopagens eletrônicas. Estas podem ser feitas por substituição do metal ou por incorporação no retículo cristalino, a depender de características como proximidade de raio iônico, meio reacional, tensão da estrutura e outros. Neste presente trabalho, o átomo dopante escolhido foi a prata, que quando incorporada no óxido de zinco, aumenta a carga negativa da banda de condução em relação aos buracos presentes na banda de valência, o que contribui com o aumento da condutividade do material, aumento do dipolo elétrico, e desloca a região de absorção infravermelha (JOHN C. BAILAR, JR, 1944).

Como um auxílio à Química Experimental, podemos citar os estudos em nível teórico, os quais são importantes por permitem o entendimento e propriedades que não tão facilmente acessíveis a nível experimental. Com uso da química computacional, torna-se possível avaliar propriedades físicas e químicas de uma ampla faixa de amostras (WENG et, al., 2012).

O desenvolvimento das técnicas computacionais permitiu que sejam realizados cálculos que seriam inviáveis há uns dez anos (LASCHUK, 2005). Dentre tantos métodos, estão os semi-empíricos, que são parametrizados para reproduzir vários resultados experimentais, como a geometria molecular e energia (Calor de Formação) do sistema de interesse. Além dessas informações, algumas específicas como momentos de dipolo, polarizabilidade e potencial de ionização são descritas no conjunto de parametrização. Alguns métodos têm sido parametrizados para reproduzir uma propriedade específica, tais como espectro eletrônico ou desvios químicos em ressonância magnética nuclear.

Os métodos semi-empíricos visam basicamente a redução do esforço computacional, menor tempo de cálculo e alta precisão, principalmente em sistemas com estruturas maiores.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

O presente trabalho visa a utilização do método semi-empírico para realizar o cálculo da estrutura eletrônica do ZnO dopado com várias concentrações de prata.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Estudar o efeito da dopagem do ZnO wurtzita com Ag na estrutura eletrônica do semicondutor;
- Calcular o potencial eletrostático e momento de dipolo das diferentes estruturas;
- Obter propriedades termodinâmica das diferentes estruturas dopadas de ZnO.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 NANOTECNOLOGIA E NANOMATERIAIS

Com a descoberta dos nano tubos de carbono por Sumio Iijima em 1991 (IIJIMA, S. 1991) o termo nanotecnologia começou a ser utilizado por vários pesquisadores. (DREXLER, K.E 1986; FEYNMAN, R.P., 1992)

A nanotecnologia é a ciência que envolve desenvolvimento e estudo de materiais, novos ou não, na faixa de 10^{-9}m ou um nanômetro. Quando um material é reduzido a este tamanho, observam-se variações em suas propriedades, tais como o aumento da área de superfície, implicando em uma maior quantidade de átomos, uma vez que comparados com o mesmo volume em outras escalas. (ZARBIN, A J.G., 2007, BIERNER et al., 2009).

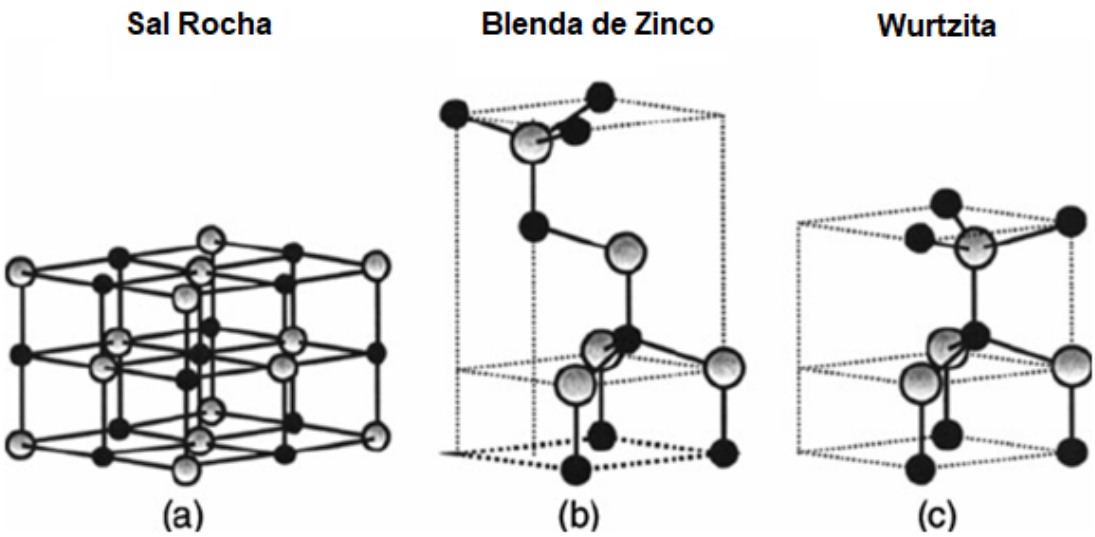
Dessa forma, materiais com diferentes tamanhos e morfologias são estudados com o intuito de obtenção de diferentes características e aplicações. Além do tamanho, algumas características das nano partículas estão diretamente ligadas à forma, e por isso, uma grande importância é dada às rotas de sínteses reprodutíveis que garantam a maior homogeneidade possível. (XU et al., 2011)

Atualmente, vários métodos têm sido devolvidos e os mais utilizados são: hidrotérmico convencional (SHI et al., 2013), hidrotérmico assistido por micro-ondas (MOURA et al., 2010), método sol-gel (HUSAIN et al., 2014), solvo termal (WU et al., 2011) e co-precipitação. (HE et al., 2012)

3.2 ÓXIDO DE ZINCO (ZnO)

O ZnO pode apresentar três estruturas, de acordo com a Figura 1: sal rocha (a), blenda de zinco (b) e wurtzita (c), sendo que essa última é a única termodinamicamente estável em condições ambientes e, portanto, a sua síntese não necessita de condições especiais. A estrutura sal rocha é obtida a elevadas pressões, e o tipo blenda de zinco somente se estabiliza por crescimento em substratos cúbicos (OZGUR et al., 2005)

Figura 1 – Tipos de estruturas do óxido de zinco.

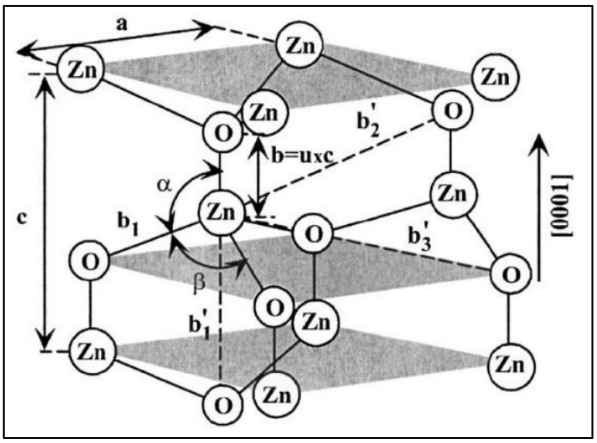


Fonte: ÖZGÜR et al, 2005.

A estrutura hexagonal do óxido de zinco pertence ao grupo espacial C64V ou P63MC, com parâmetros a=b≠c, sendo $\frac{c}{a} = 1{,}633$ a razão para a cela hexagonal do tipo wurtzita ideal e os 16 ângulos $\alpha = \beta = 90°$ e $\gamma = 120°$. Além disso, possui um *gap* direto em torno de 3,37V (WANG, Z, 2004). Sabe-se também que essa estrutura, em especial, é relativamente aberta, possibilitando a dopagem à estrutura. (OZGUR et al., 2005).

A cela unitária, esquematizada na Figura 2, é formada por dois átomos de Zn e dois de O, sendo que todos ocupam sítios de coordenação tetraédrica.

Figura 2 – Estrutura cristalina da cela unitária do óxido de zinco wurtzita.



Fonte: ÖZGÜR et al, 2005.

A eletronegatividade do oxigênio gera um considerável grau de polaridade, mas ainda assim, as ligações formadas, por atração eletrostática, entre os íons de Zn^{2+}e O^{2-} são predominantemente de caráter covalente (ARBIOL ET al, 2015).

3.3 PRATA (Ag)

Figura 3 - Prata Metálica.

Fonte: **Tabela Periódica Completa**.

O elemento prata pertence ao grupo 11 da tabela periódica, e possui distribuição eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^1$. Pode ser encontrada nos estados de oxidação (+I), (+II) e (+III), sendo o (+I) o mais comum. (JOHN C. BAILAR, JR, 1944).

Considerando o estado de oxidação +1, e por possuir muito elétrons na camada de valência, quando incorporada no óxido de zinco, a prata aumenta a carga negativa da banda de condução em relação aos buracos presentes na banda de valência. Sendo então, nesse sistema, a prata considerada um ligante do tipo-n.

3.4 DOPAGEM E CONDUTIVIDADE ELÉTRICA

Os materiais podem ser classificados em condutores, isolantes e semicondutores. O que os classificam é o tamanho entre as bandas de condução e de valência, denominado como gap-região proibida, e com suas configurações.

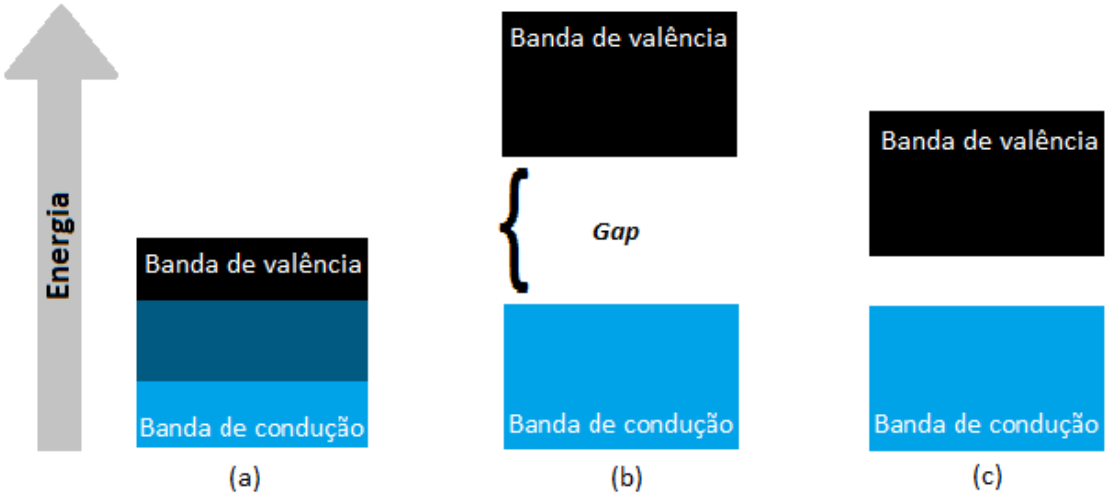
A condução elétrica se dá pela transferência de elétrons da banda de valência para a banda de condução, sendo maior quanto menor a separação (gap) entre elas. Para

que essa transferência ocorra é necessário que o material possua elétrons na banda de valência, e vacâncias (buracos) na banda de condução.

Os materiais condutores (Figura 4(a)) apresentam uma sobreposição dessas bandas, demandando pouca energia, tornando favorável a migração das cargas negativas, a qual gera grande condutividade.

Tanto os materiais isolantes (Figura (b)) quanto os semicondutores (Figura 4(c)) possuem a banda de valência totalmente preenchida e a banda de condução totalmente vazia, além disso, os dois possuem um gap que impede a transferência de elétrons. Porém, os isolantes possuem uma separação tão grande, que impedem totalmente o acesso dos elétrons à banda de condução. Já os semicondutores, por apresentarem gap intermediário com relação a isolantes e condutores, podem se comportar como qualquer um deles, em condições específicas.

Figura 4 – Representação das bandas de condução e valência para materiais (a) condutores, (b) isolantes e (c) semicondutores.

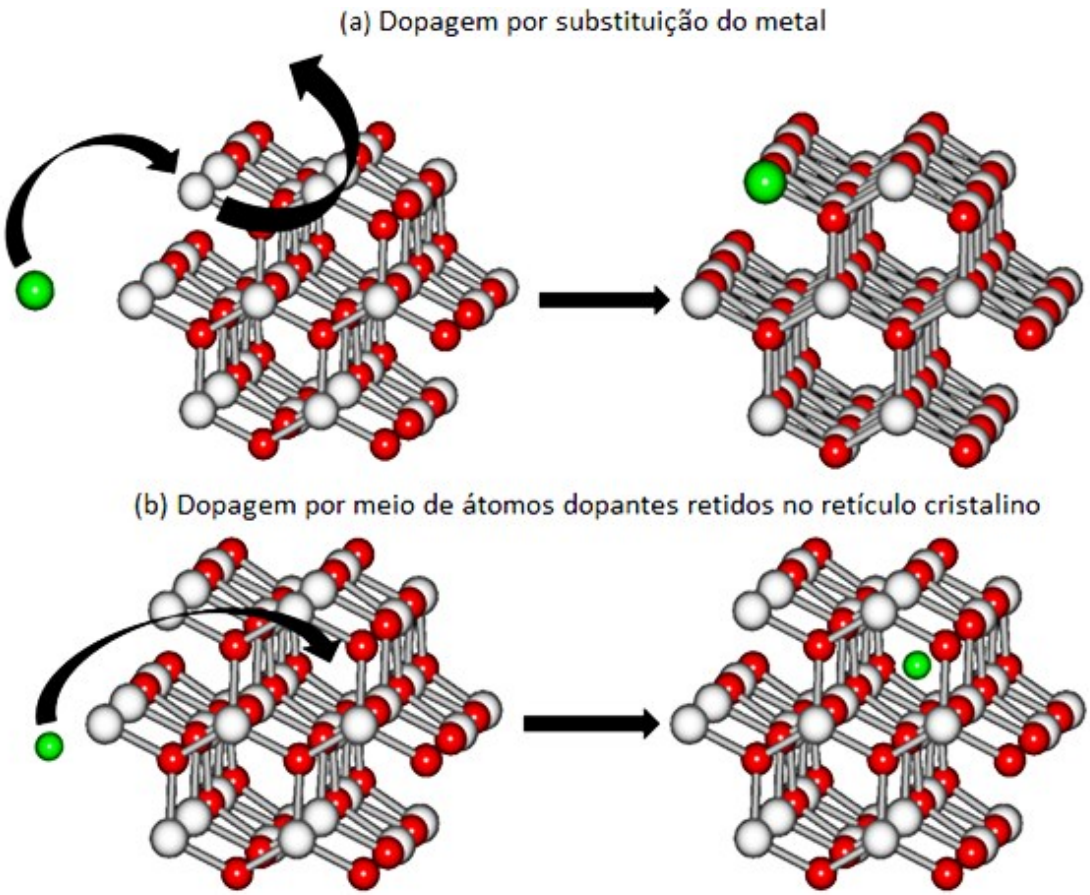


Fonte: Autora.

Os semicondutores, como o óxido de zinco, podem ser diferenciados em intrínsecos por não possuírem impurezas no retículo cristalino, ou como extrínsecos, por terem impurezas ou dopantes, que mesmo que em pequenas quantidades podem alterar características e propriedades do material dopado.

Essa dopagem pode acontecer de duas maneiras: por substituição do metal– dopagem intrínseca - (Figura 5), quando os raios iônicos são próximos, ou por meio de átomos dopantes retidos no retículo cristalino– dopagem extrínseca - (Figura 6). As duas formas podem ser detectadas por Difração de Raios X, e geram resultados diferentes (BLEICHER; SASAKI, 2000).

Figura 5 - Tipos de Dopagem

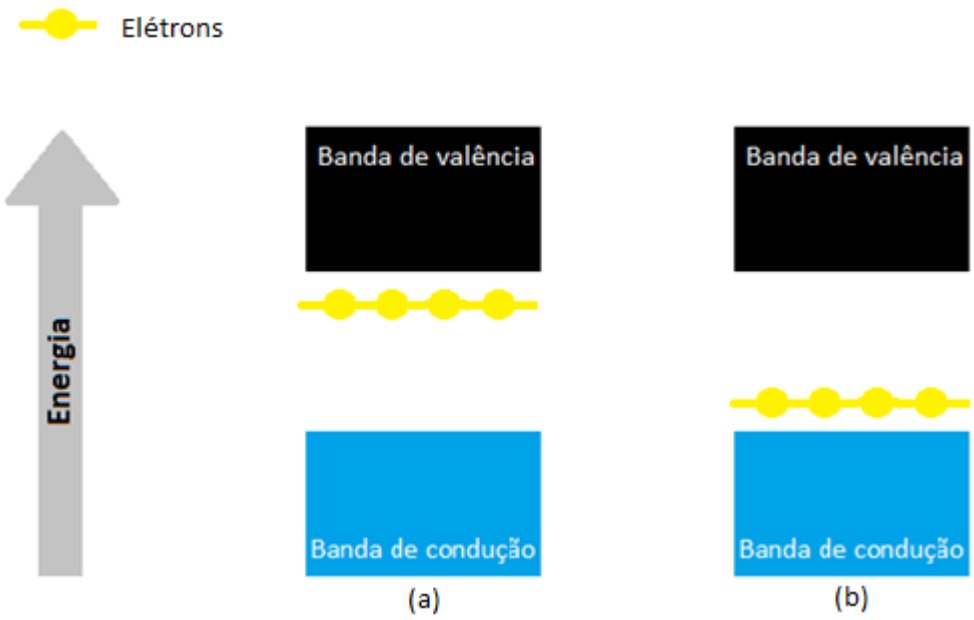


Fonte: Autora.

De uma forma ou de outra, ao serem inseridos no material podem contribuir de duas formas: dopantes tipo-n (Figura 6 - Representação do efeito de dopagem tipo-n (a) e tipo-p (b) que, comparado com o material a ser dopado, possuem excesso de carga negativa próximo a banda de condução e, portanto, tem facilidade de doação de elétrons para a banda de valência; ou dopantes tipo-p (Figura 6 - Representação do efeito de dopagem tipo-n (a) e tipo-p (b), que possuem deficiência de cargas negativas, gerando um nível aceptor adicional ao material dopado. Os dois tipos favorecem a condução

quando aplicados adequadamente (CASTRO, 2016; HOUSECROFT, 2001). As duas formas de dopagem estão representadas na Figura 6.

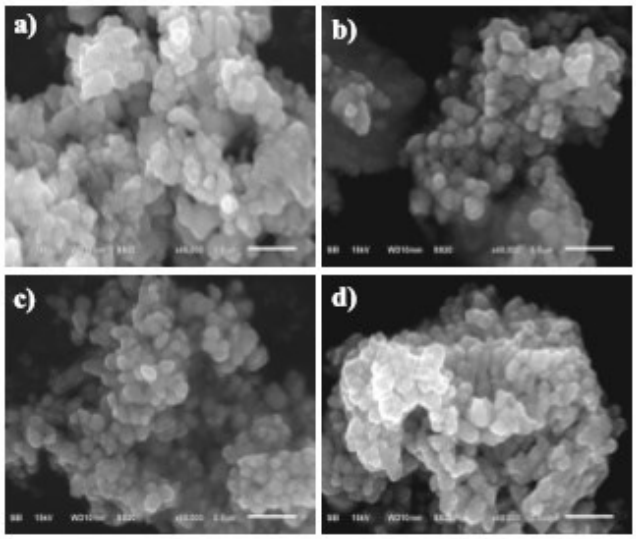
Figura 6 - Representação do efeito de dopagem tipo-n (a) e tipo-p (b)



Fonte: Autora.

O ZnO por si só é classificado como um semicondutor intrínseco tipo-n,por apresentar um grande número de cargas negativas e que resultam na presença de vacâncias de oxigênio. Além disso, a condução desse tipo pode ser considerada também pelo excesso de íons Zn^{2+} intersticiais (BANDOPADHYAY, 2015; FERNANDES, 2006; LEE, 1999).

Figura 7–Imagem de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) de ZnO wurtzita (a) puro, (b) 0,5%Ag, (c) 1,0%Ag, e (d) 2,0%Ag



Fonte: "Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles"

A figura 7 mostra uma dopagem de ZnO com prata em diferentes proporções, sendo que as partículas possuem tamanhos de 100 a 200nm. É notório que pequenas dopagens realmente não geram mudanças significativas na morfologia ou no tamanho dos cristalitos. Isso explica o porquê de a estrutura continuar wurtzita, mesmo com a adição de átomos diferentes.

3.5 MÉTODO SEMI-EMPÍRICO

O desenvolvimento das técnicas computacionais permite que sejam realizados cálculos que seriam inviáveis há uns dez anos atrás. No entanto, mesmo com esse desenvolvimento, cálculos de alto nível são possíveis apenas para sistemas moleculares relativamente pequenos, além das técnicas computacionais não terem alcançado o nível de desenvolvimento que o tratamento da maioria dos sistemas de interesse químico requer (LASCHUK, 2005).

Nesse contexto, para tratamento de sistemas moleculares que contém uma grande quantidade de átomos e exigem grande esforço computacional, surgiram os métodos semi-empíricos com o intuito de reduzir o tempo computacional gasto nesse

processo. Assim, problemas químicos que estão fora da atual capacidade de cálculo, caso fossem tratados por métodos *ab initio,* são passíveis de serem tratados por meio desses métodos (ROCHA; SIMAS).

3.5.1 Métodos semi-empíricos: Uma mesclagem de *ab initio* e empirismo

A equação de Schrödinger é uma equação diferencial e sua resolução via método variacional envolve a resolução de um grande número de integrais na matriz secular. No caso de cálculos com métodos *ab initio*, o número de integrais cresce aproximadamente com a quarta potência do número de funções de base, chegando a alguns milhões, mesmo para moléculas pequenas (ROCHA).

O custo computacional de métodos *ab initio* é geralmente bem elevado. Estes métodos escalam com o número funções bases em altas potências. Hartree-Fock, por exemplo, escala em quarta ordem com o número de funções base ($\sim M^4$). Dessa forma, sistemas com um número muito grande de elétrons podem ser impossíveis de tratar. Para diminuir esse esforço e tornar sistemas grandes tratáveis, temos que recorrer aos métodos semi-empíricos. Nos métodos quânticos semi-empíricos, a negligência de um grande número dessas integrais foi a solução adotada para economizar tempo de máquina e também reduzir a quantidade de memória necessária nos cálculos. Tais métodos são denominados semi-empíricos porque parte de sua estrutura (o esqueleto formal) tem algum grau de fundamentação na teoria *ab initio*, e outra parte é empiricamente determinada. (STEWART, 1989)

Na parametrização pode-se dispensar os dados experimentais de referência, empregando em vez disso, o resultado de cálculos *ab initio* de alto nível, e ainda assim chamar a metodologia produzida de semi-empírica, pois a otimização de parâmetros numéricos e a escolha de funções-tentativa não deixam de ser empirismos. As deficiências encontradas nos métodos semi-empíricos têm sua origem nas aproximações incorporadas em seu formalismo, assim como nas limitações inerentes ao problema da otimização de parâmetros. Também tem ocorrido a incorporação de erros em métodos semi-empíricos por meio do uso de informações experimentais incorretas.

Os métodos semi-empíricos são parametrizados para reproduzir vários resultados. Na maioria das vezes, geometria e energia (normalmente o Calor de

Formação) são utilizados. São incluídos também momentos de dipolo, calores de reação e potencial de ionização no conjunto de parametrização. Alguns métodos têm sido parametrizados para reproduzir uma propriedade específica, tais como espectro eletrônico ou desvios químicos em ressonância magnética nuclear. Cálculos semi-empíricos podem calcular outras propriedades diferentes daquelas no conjunto de parametrização. Dentre os métodos semi-empíricos mais utilizados estão o MNDO (do inglês, Modified Neglect of Diatomic Overlap), AM1(do inglês, Austin Model 1), PM3 (do inglês, Parametric Method 3), e NDDO (Neglect of Diatomic Differential Overlap) A maioria dos métodos semi-empíricos utilizam um conjunto de bases pré-definido. (STEWART, 1989)

O custo computacional dos diversos métodos semi-empíricos existentes é bastante semelhante, mas a qualidade de seus resultados difere consideravelmente. Este fato representa um estímulo ao desenvolvimento de novos métodos e formalismos, que preservem o baixo custo computacional e reproduzam mais corretamente as propriedades moleculares. O caminho natural, no caso, é a busca de uma fundamentação teórica mais sólida para métodos semi-empíricos.

As principais características dos métodos semi-empíricos são: demanda de tempo computacional relativamente curto, um pouco maior do que aqueles envolvidos no tratamento dos mesmos problemas com o uso da mecânica molecular; fornece informações razoáveis sobre a distribuição eletrônica de uma molécula e possui a liberdade de descrever processos envolvendo quebra e/ou formação de ligações químicas.

Hoje os métodos semi-empíricos podem ser utilizados em sistemas com centenas ou até milhares de átomos sem maiores problemas. Além disso, cálculos com átomos pesados não são muito mais custosos do que cálculos com átomos leves, ao contrário do que geralmente ocorre nos métodos *ab initio* (STRUCT, 1999). **A Tabela 1** mostra algumas metodologias para cálculos semi-empíricos já desenvolvidas e classificadas em famílias, subfamílias e aplicações.

Tabela 1 - Métodos semi-empíricos.

Famílias	Subfamílias	Implementações
FEMO		
Hückel		
PCILO		
ZDO	PPP	PPP
	CNDO	CNDO/1, CNDO/2, CNDO/S, CNDO/FK, CNDO/BW, CNDO/S 2
	INDO	INDO, INDO/S, ZINDO, ZINDO/S, SINDO, SINDO1, SPINDO, MINDO/1, MINDO/2, MINDO/2, MINDO/3
	NDDO	MNDO, MNDO/H, MNDO/d, MNDO/C, AM1, AM1*, AM1(d), PM3, PM3 BP , PM3-tm, PM5, SAM1
	PRDDO	PRDDO
	OM	OM2
HAM		HAM/1, HAM/2, HAM/3, HAM/4

Fonte: Autora.

Primeiramente, apenas os elétrons de valência são considerados explicitamente e é utilizado o conjunto mínimo de funções base para acomodá-los. Os elétrons do caroço são contabilizados ou por uma redução da carga nuclear (blindagem) ou pela introdução de funções que levam em combinadamente conta a repulsão do núcleo e dos elétrons do caroço combinadamente.

A aproximação essencial da abordagem semi-empírica é conhecida por Zero Differential Overlap (ZDO). Ela consiste em desconsiderar todos os produtos entre funções base que dependem das coordenadas do mesmo elétron localizados em sítios atômicos distintos, ou seja, representam funções base que dependem das coordenadas do elétron *i* e estão localizadas em átomos distintos. (STEWART, 1989)

Apenas com essa simples definição, muitas das integrais se anulam e existe, portanto, uma perda de informação sobre o sistema o que tenta ser compensada fazendo com que as integrais restantes sejam parametrizadas e seus valores possuam referência a dados experimentais ou a dados previamente calculados.

As deficiências encontradas nos métodos semi-empíricos têm sua origem nas aproximações incorporadas em seu formalismo, assim como nas limitações inerentes ao problema da otimização de parâmetros. Também tem ocorrido a incorporação de erros em métodos semi-empíricos por meio do uso de informações experimentais incorretas. A maioria dos métodos semi-empíricos desenvolvida até hoje baseia-se na aproximação ZDO, como as aproximações CNDO, INDO e NDDO.

Em comum, esta família de métodos semi-empíricos tem a substituição de determinados termos de sobreposição diferencial por zero. Estas simplificações eliminam o problema do cálculo de determinadas integrais que, nas técnicas *ab initio*, são notoriamente dispendiosas. Os métodos semi-empíricos MNDO, AM1, PM3, MNDO/d, INDO/Se ZINDO/S, que estão entre os mais utilizados atualmente, pertencem a esta família. (STRUCT, 1999)

Não existem métodos semi-empíricos de aplicabilidade geral, capazes de produzir resultados úteis para uma gama ampla de propriedades. Como regra geral, os métodos semi-empíricos tendem a apresentar alguns erros pouco sistemáticos, ao passo que os erros dos métodos *ab initio* tendem a ser altamente sistemáticos e previsíveis. Por conseguinte, os erros em cálculos *ab initio* podem ser facilmente controlados e corrigidos, enquanto que os expressivos erros aleatórios de métodos semi-empíricos são inerentes a cada parametrização em particular e não podem ser corrigidos. Assim, a geração de resultados de mais alto nível por meio de métodos semi-empíricos exige o desenvolvimento de novas metodologias.

A aproximação ZDO é a base de todos os métodos semi-empíricos. Outras aproximações também podem ser realizadas para simplificar ainda mais o problema, porém com maior perda de informação. O número de aproximações realizadas e como é feita a parametrização das integrais restantes tem como objetivo corrigir essa perda, e definem os diversos métodos semi-empíricos. (STRUCT, 1999)

O cálculo das integrais do método *ab initio* para dois elétrons são bastante trabalhosas em termos de cálculos. No método semi-empírico as equações simplificadas são suficientes para sistemas dependente de 2 elétrons.

O presente trabalho usou-se o método semi-empírico com a metodologia NDDO, através do programa MOPAC20016, que é de domingo público a fim de diminuir o tempo e custo computacional do cálculo de estruturas supramoleculares como o ZnO.

4 METODOLOGIA COMPUTACIONAL

No banco de dados "American Mineralogist Crystal Structure Database" (American Mineralogist Crystal Structure Database http://rruff.geo.arizona.edu/AMS/amcsd.php. Acesso em 29/10/2017), foi adquirido o arquivo "CIF" dos dados cristalográficos do ZnO, sendo eles separados pelos átomos individuais, conforme a figura abaixo.

Figura 8 - Base de dados Cristalográficos do ZnO

American Mineralogist Crystal Structure Database

8 matching records for this search.

Zincite

Kihara K, Donnay G

The Canadian Mineralogist 23 (1985) 647-654

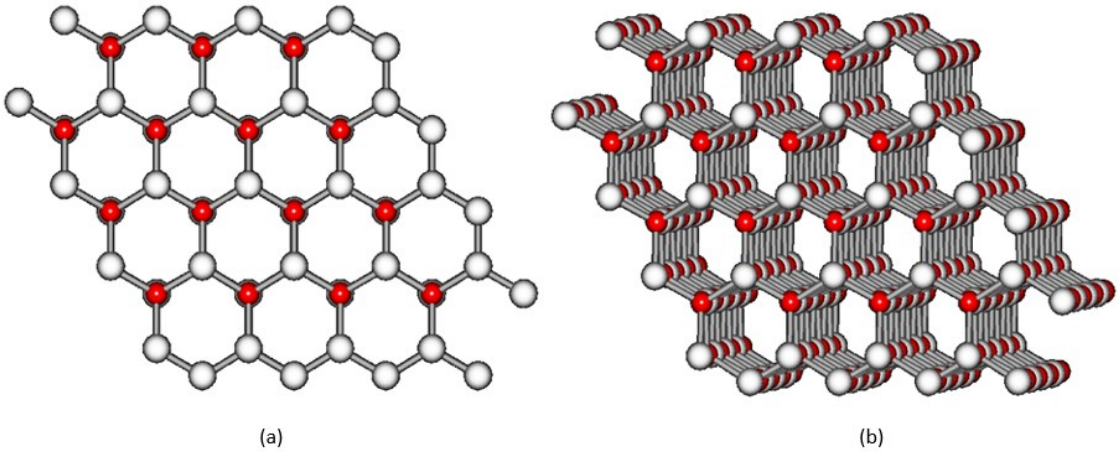
```
Anharmonic thermal vibrations in ZnO
Model: 2-c, at T = 293 K
_database_code_amcsd 0005203
3.2494 3.2494 5.2038 90 90 120 P6_3mc
atom   x   y     z U(1,1) U(2,2) U(3,3) U(1,2) U(1,3) U(2,3)
Zn   1/3 2/3     0  .0182  .0182  .0054  .0091      0      0
O    1/3 2/3 .3821  .0181  .0181  .0054 .00905      0      0
```

Download AMC data (View Text File)
Download CIF data (View Text File)
Download diffraction data (View Text File)
View JMOL 3-D Structure (permalink)

Fonte: "American Mineralogist Crystal Structure Database".

Posteriormente, o arquivo "CIF" foi convertido para ".pdb", utilizando o programa Mercury (referência). Nesse programa é possível visualizar a unidade assimétrica (Zn–O), a cela unitária, a expansão da cela unitária, podendo-se criar uma "super cela" (Figura 9), a partir dos dados cristalográficos (Figura 9).

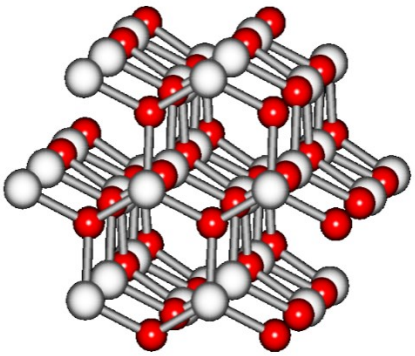
Figura 9 - Estruturas Geradas no programa Mercury após o término do cálculo, sendo: (a) Estrutura sem perspectiva e (b) perspectiva



Fonte: Autora.

Em seguida, foi editado o tamanho da estrutura, a fim de exigir menos dos cálculos e consequentemente do computador (Figura 10).

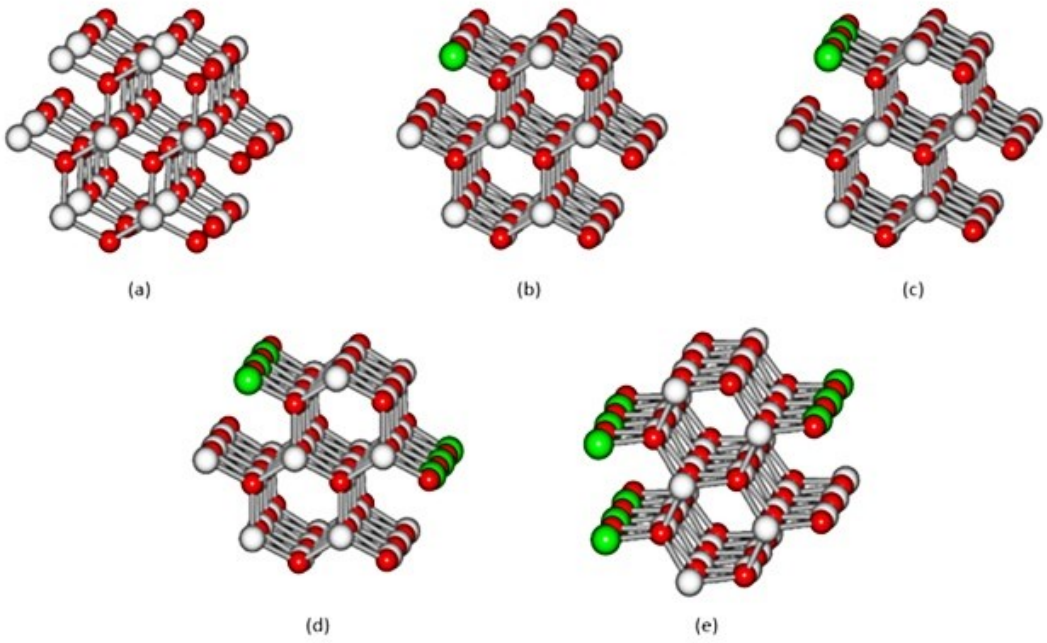
Figura 10 - Estrutura de ZnO após o corte na estrutura expandida.



Fonte: Autora.

Como foi exemplificado na Figura 5 (a), o mecanismo utilizado para as dopagens, foi o de substituição dos átomos de Zinco pelos de Prata. Computacionalmente, a partir da estrutura cortada (Figura 10), essa troca dos átomos de Zinco pelos de Prata (dopagem) foi feita por meio do programa Hyper Chem (Hyper Chem 7 - HSC Chemistry, Software for Process Simulation), nas proporções desejadas. Os resultados estão apresentados na Figura 11.

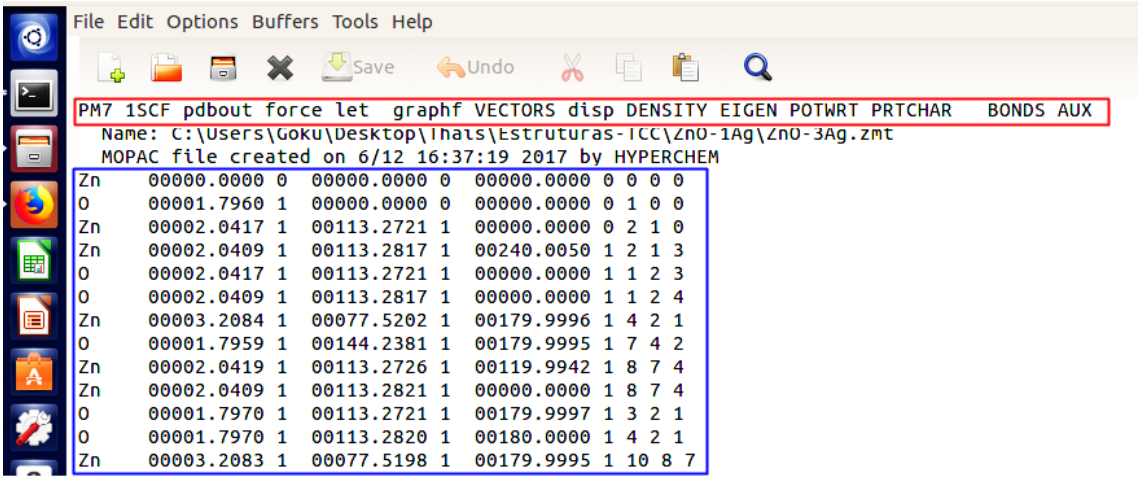
Figura 11 - Estruturas geradas após o corte e dopagens com átomos de prata, sendo: (a) ZnO puro, (b) ZnO:1Ag, (c) ZnO:3Ag, (d) ZnO:6Ag, (e) ZnO:9Ag



Fonte: Autora.

Com as estruturas preparadas e nos devidos formatos necessários, o Cálculo Computacional foi iniciado. Para isso, foi preciso "informar" ao computador quais serão os resultados desejados, sejam vibracionais, conformacionais, entre outros. Isso foi feito colocando-se um cabeçalho, com palavras chaves, referentes aos resultados requeridos. O cabeçalho usado para este trabalho está mostrado na Figura 12, e as palavras chaves estão destacadas em vermelho na mesma. Indicados em azul, estão as coordenadas cartesianas obtidas dos dados cristalográficos.

Figura 12 - Cabeçalho feito antes do início do Cálculo Computacional.



Fonte: Autora.

Vale ressaltar algumas das palavras chaves mostradas na Figura 12. O termo “PM7”, o hamiltoniano, é referente à equação de schrodinger, “1scf” é o cálculo do campo auto consistente (sem mover os núcleos), “Force” é relativo às interações entre os elétrons e núcleos, “Vectors” usa-se para obter os orbitais, “Disp” é o cálculo da dispersão da nuvem eletrônica observada pela criação dos dipolos, “Density” densidade de elétrons, e “Potwrt” o potencial eletrostático.

Assim que os cálculos computacionais foram finalizados, foram gerados os dados estruturais, eletrônicos e vibracionais, que foram escolhidos no início. Os resumos dos resultados estão representados na Figura 13.

Figura 13– Resumo geral dos resultados obtidos

```
                    SUMMARY OF PM7 CALCULATION, Site No: 15960

                                                  MOPAC2016 (Version: 17.101L)
                                                  Fri Dec  8 17:14:36 2017
                                                  No. of days remaining = 204

          Empirical Formula: O42 Zn42  =    84 atoms

PM7 1SCF graphf
  Name: C:\Users\Goku\Desktop\Thais\Estruturas-TCC\ZnO-puro\ZnO-puro.zmt.zmt
  MOPAC file created on 6/12 15:55:4 2017 by HYPERCHEM


     1SCF WAS SPECIFIED, SO BFGS WAS NOT USED
     SCF FIELD WAS ACHIEVED

          HEAT OF FORMATION       =      -1036.19718 KCAL/MOL =   -4335.44901 KJ/MOL
          TOTAL ENERGY            =     -13561.93651 EV
          ELECTRONIC ENERGY       =    -146306.37214 EV
          CORE-CORE REPULSION     =     132744.43563 EV
          DIPOLE                  =         13.75274 DEBYE    POINT GROUP:       Cs
          NO. OF FILLED LEVELS    =         168
          IONIZATION POTENTIAL    =          5.706524 EV
          HOMO LUMO ENERGIES (EV) =         -5.707 -3.751
          MOLECULAR WEIGHT        =        3417.9348
          COSMO AREA              =         665.56 SQUARE ANGSTROMS
          COSMO VOLUME            =        1229.72 CUBIC ANGSTROMS

          MOLECULAR DIMENSIONS (Angstroms)

            Atom       Atom       Distance
           Zn    69   Zn    37    15.37026
            O    59    O    42    13.84532
            O    84   Zn    15     6.70767
          SCF CALCULATIONS        =           1
          WALL-CLOCK TIME         = 12 MINUTES AND 53.477 SECONDS
          COMPUTATION TIME        =  1 HOUR 21 MINUTES AND 55.776 SECONDS


          FINAL GEOMETRY OBTAINED
PM7 1SCF graphf
  Name: C:\Users\Goku\Desktop\Thais\Estruturas-TCC\ZnO-puro\ZnO-puro.zmt.zmt
  MOPAC file created on 6/12 15:55:4 2017 by HYPERCHEM
 Zn     0.00000000 +0    0.0000000 +0    0.0000000 +0     0     0     0
  O     1.79600000 +1    0.0000000 +0    0.0000000 +0     1     0     0
 Zn     2.04200000 +1  113.2723000 +1    0.0000000 +0     2     1     0
 Zn     2.04120000 +1  113.2820000 +1 -119.9950000 +1     2     1     3
  O     2.04200000 +1  113.2723000 +1    0.0000000 +1     1     2     3
"ZnO-puro-so-1scf.arc" [converted] 138L, 7973C
```

Fonte: Autora.

5 RESUTALDOS E DISCUSSÃO

5.1 Dipolo\DEBYE

A partir do cálculo das cargas atômicas parciais, o software calcula o momento dipolar total, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Momento dipolar total /DEBYE

Parâmetro	ZnO-Puro	ZnO:1Ag	ZnO:3Ag	ZnO:6Ag	ZnO:9Ag
Dipolo/DEBYE	13.75274	41.47449	29.30459	24.58489	22.05998

A atração entre átomos é uma força eletrostática e gera dipolos. A combinação vetorial dessas cargas gera um dipolo resultante. Devido a diferença dos tipos de átomos, que embora seja pequena, existe uma assimetria momentânea. Quanto maior assimetria, maior será o dipolo gerado. Sendo assim, à medida que átomos de prata são inseridos, dipolos individuais são gerados, criando forças contrárias umas às outras, sendo a resultante vetorial cada vez menor. Devido a este fato, a concentração de cargas se torna mais "espalhada" ao longo da estrutura, tornando o dipolo total cada vez menor.

A partir do cálculo das cargas atômicas parciais, o software calcula o momento dipolar total, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Momento dipolar total /DEBYE. A partir do cálculo das cargas atômicas parciais, o software calcula o momento dipolar total, como mostrado na Tabela 2.

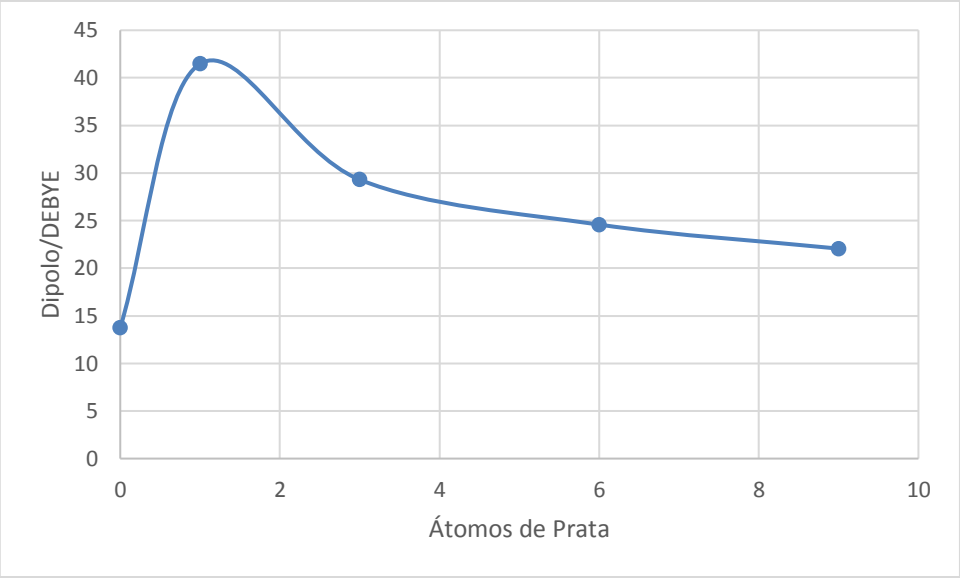
Tabela 2, observa-se que o dipolo aumentou drasticamente do ZnO puro para o dopado com 1 átomo de Ag, porque quando se colocou apenas um átomo de prata o sistema foi perturbado de tal forma que criou um polo principal. É possível observar essa diferença na Gráfico 1.

A medida que são inseridos mais outros átomos de prata, a simetria aumenta, a carga se distribui melhor e os valores de dipolo diminuem. Essa diminuição é notória no

Gráfico 1 – Momento dipolar total em função do número de átomos de pratas adicionadas na estrutura de ZnO.

Gráfico 1.

Gráfico 1 – Momento dipolar total em função do número de átomos de pratas adicionadas na estrutura de ZnO.

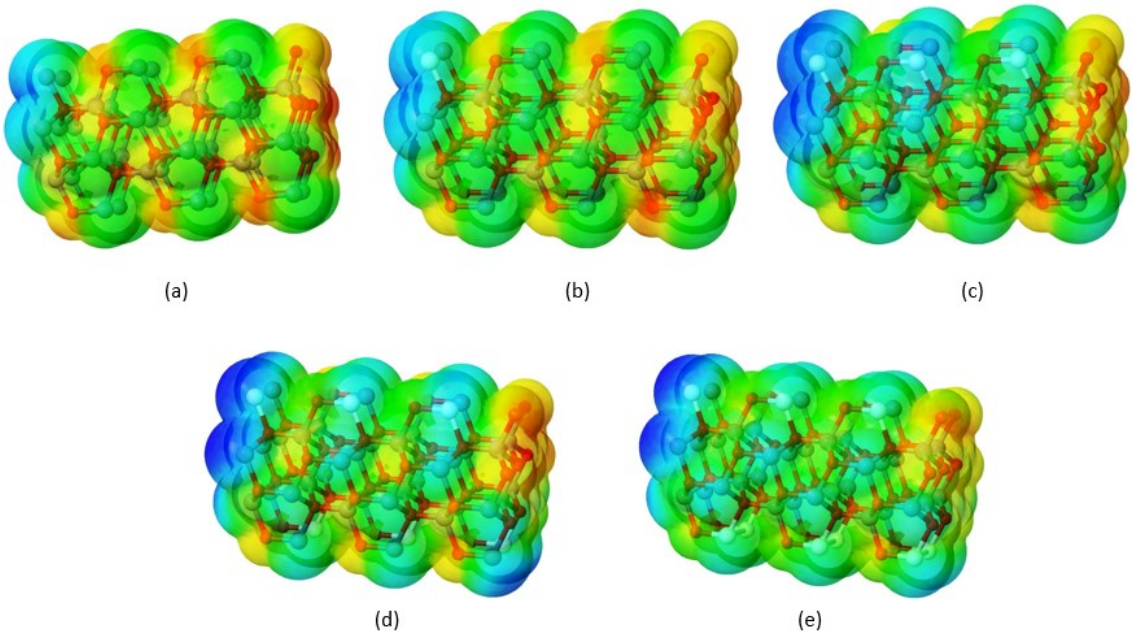


Fonte: Autora.

Ainda assim, mesmo após a diminuição do momento de dipolo com a inserção de átomo de Ag, observa-se que o dipolo final continua sendo maior que o do ZnO puro. Isso acontece, pois, mesmo que a estrutura esteja estabilizada, ainda estão inseridos átomos diferentes, suscitando uma assimetria maior que a inicial.

A Figura 14 representa o potencial eletrostático e reforça o argumento declarado anteriormente, e observa-se que à medida que as cores são mais fortes, a diferença entre as cargas é maior e, consequentemente o dipolo da estrutura.

Figura 14– Representação do potencial eletrostático das estruturas: (a) ZnO puro, (b) ZnO:1Ag, (c) ZnO:3Ag, (d) ZnO:6Ag, (e) ZnO:9Ag. A cor azul representa distribuição de carga positiva, a verde neutra e a vermelha negativa.



Fonte: Autora.

5.2 Energia Total

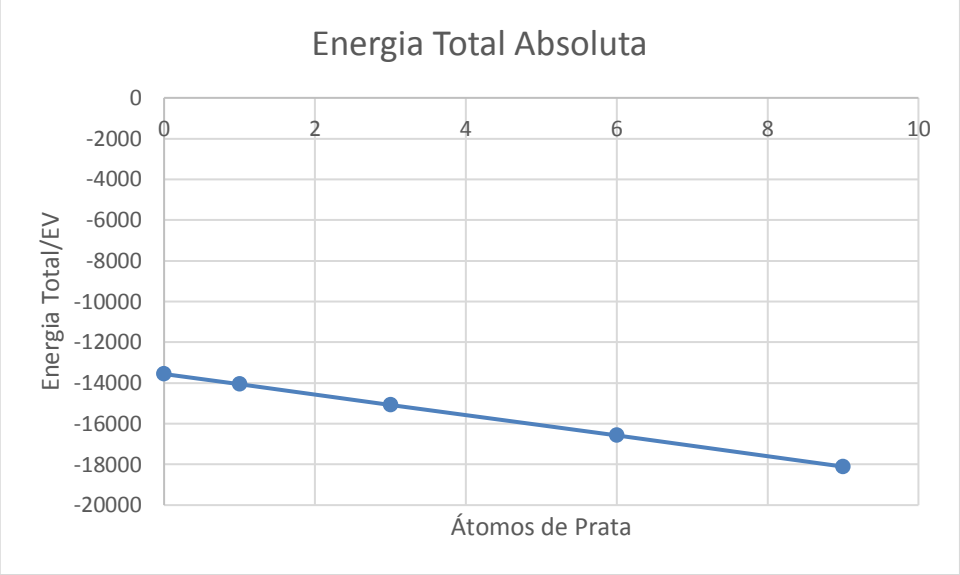
O critério de convergência de um cálculo quântico envolve a aplicação do método variacional em cada ciclo de otimização. A menor energia obtida a partir do hamiltoniano energia total para cada sistema está descrito na Tabela 3

Tabela 3 - Energia Total Absoluta

Parâmetro	ZnO-Puro	ZnO:1Ag	ZnO:3Ag	ZnO:6Ag	ZnO:9Ag
Energia Total/eV	-13561,936	-14071,194	-15083,402	-16575,566	-18109,369

Quando átomos isolados são juntos para formar uma molécula, existe a liberação de uma energia, chamada de energia total. O termo "Absoluta" é referente à temperatura atribuída, no caso, a temperatura do zero absoluto.

Gráfico 2 - Energia Total do sistema em função do número de átomos de prata.



Conforme o*O* termo "Absoluta" é referente à temperatura atribuída, no caso, a temperatura do zero absoluto.

Gráfico *2*, gerado a partir de dados da tabela acima, é possível concluir que a energia total do sistema ficou cada vez mais negativa (mais favorável). Tal fato indica que a estrutura, de uma forma geral, após a inserção do dopante está gerando uma estabilização termodinâmica nas novas estruturas, quando comparadas com o material puro de referência.

5.3 Calor de Formação

Tabela 4 - Calor de Formação

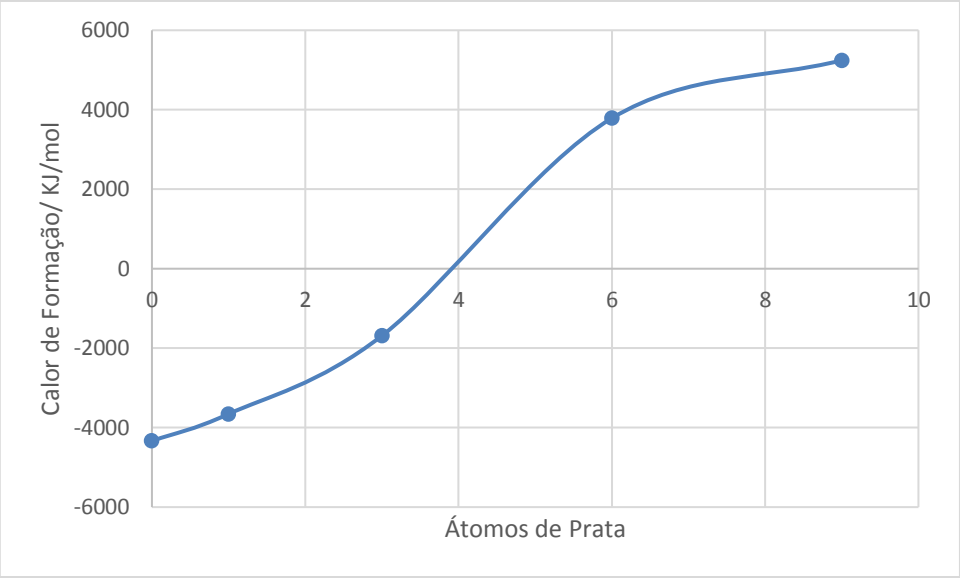
Parâmetro	ZnOPuro	ZnO:1Ag	ZnO:3Ag	ZnO:6Ag	ZnO:9Ag

Calor de Formação/KJ/mol	-4335,45	-3655,78	-1687,81	3786,98	5244,33

O calor de formação é justamente o balanço energético da estabilidade da estrutura. A inserção de prata está desfavorecendo energeticamente a estabilidade do ZnO, uma vez que os valores estão aumentando significativamente. Tal fato é esperado, pois as adições dos átomos de prata modificam a rede cristalina, mas não está havendo a relaxação da estrutura do cristal, e adequação do tamanho do átomo de prata frente a de zinco. Sendo assim, para que a conformação continue wurtzita, é necessário cada vez mais de energia, e por isso os valores tendem a sair de negativos - liberação de energia - para positivos, indicando a necessidade de absorção de energia. A

Figura 7 mostra a morfologia dos cristais, que mesmo após a dopagem, o tamanho e morfologia não sofrem mudanças significativas.

Gráfico 3 - Calor de Formação em função do número de átomos de prata.



Fonte: Autora.

Mesmo que o calor de formação indique a tendência de instabilidade, a energia total ficou mais negativa ao adicionar-se prata, então em termos entrópicos o sistema está compensando o calor de formação, de modo que energeticamente há estabilidade.

Para um estudo mais específico sobre a estabilidade desse sistema, é necessária uma análise energética que envolva Energia livre de Gibbs e outros parâmetros, que poderão ser obtidos a partir de cálculos mais sofisticados (pós-Hartree-Fock) e mais caros computacionalmente.

Com o intuito de tentar explicar de forma mais detalhada os valores do calor de formação ser alto, foi feito o cálculo de energia da repulsão core-core (núcleo-núcleo), no item 5.4.

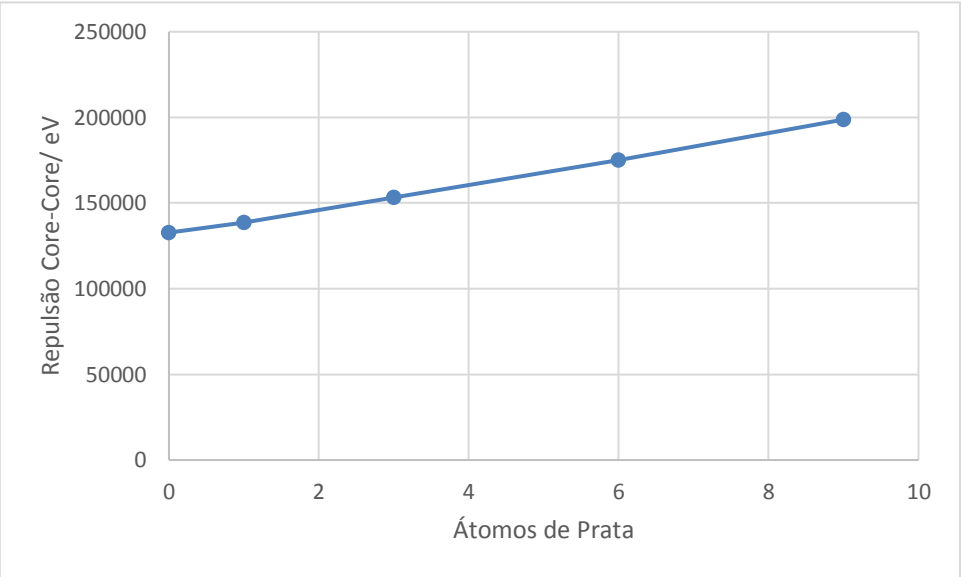
5.4 Repulsão Core-Core

Tabela 5 - Repulsão Core-Core

Parâmetro	ZnOPuro	ZnO:1Ag	ZnO:3Ag	ZnO:6Ag	ZnO:9Ag
Repulsão Core-Core/eV	132744,435	138655,198	153099,534	174930,972	198722,832

Conforme os valores da Tabela 5 e a tendência vista no Gráfico 4, houve um aumento de repulsão. Isso é esperado e explicado pois o zinco apresenta 17 prótons a menos que o átomo de prata, além de possuir carga (2+) enquanto a prata tem, nesse caso, estado de oxidação (+1). Por esses motivos, a carga nuclear efetiva aumenta e consequentemente a repulsão núcleo-núcleo também.

Gráfico 4 - Repulsão Core-Core



A inserção de 17 núcleos na estrutura para cada prata adicionada justifica o aumento da repulsão core-core e pode também justificar o fato do calor de formação aumentar em função do aumento do número de prata na estrutura.

6 CONCLUSÕES

A metodologia semi-empírica, com o hamiltoniano PM7, se mostrou eficiente na simulação de estruturas de óxido de zinco puro e dopado. Apresentou vantagens em relação a outros métodos como tempo computacional, recursos financeiros e facilidade de manuseio.

De forma geral, a medida que átomos de prata são inseridos na estrutura de ZnO, dipolos individuais são gerados, sendo a resultante vetorial cada vez menor. Devido a

este fato, a concentração de cargas se torna mais “espalhada” ao longo da estrutura, tornando o dipolo total cada vez menor. A medida que são inseridos outros átomos de prata, a simetria aumentou, a carga se distribuiu melhor e os valores de dipolo diminuíram, indicando que a otimização de simetria foi eficiente e gerou a estrutura com menor energia possível.

A partir de dados da energia total do sistema, é possível concluir que a energia ficou cada vez mais negativa. Tal fato indica que a estrutura, de uma forma geral, após a inserção do dopante está gerando uma estabilização termodinâmica nas novas estruturas, quando comparadas com o material puro.

Mesmo que o calor de formação tenha indicado a tendência de instabilidade, a energia total ficou mais negativa ao adicionar-se prata, então em termos entrópicos o sistema está compensando o calor de formação, de modo que energeticamente há estabilidade.

A inserção de 17 núcleos na estrutura para cada prata adicionada justifica o aumento da repulsão core-core e pode também justificar o fato do calor de formação aumentar com a adição de prata.

7 TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros, pretende-se estender o estudo para outros resultados como infravermelho, GAP de energia, Difração de Raio-X, e outros. Além disso, espera-se comparar esse estudo teórico com ensaios experimentais

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

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.

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

BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. **Introdução à difração de raios-X em cristais.** Fortaleza: Universidade Federal do Ceará, 2000.

CASTRO, N.S. **Estudo teórico-experimental de nanoestruturas de zno dopado com íons níquel (II) e cromo(III).** 2016. 92 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2016.

Clark, T. J. **Molec. Struct**. (THEOCHEM) 2000, 530, 1.

Dewar, M. J. S.; Thiel, W. J. Am. Chem. Soc. 1977, 99, 4899.

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

FERNANDES, M. **Estudo de vacâncias e falhas de empilhamento em ZnO wurtzita**. Dissertação (Mestrado em Ciência) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2006.

FEYNMAN, R.P. "There'splentyofroomatthebottom (data storage)". **Journal of Micro electromechanical Systems.** Vol. 1, p. 60-66, 1992.

Figura do mev: R. Sánchez Zeferino, M. Barboza Flores, and U. Pal. Photoluminescence and Raman Scattering in Ag-doped ZnO Nanoparticles. J. Appl. Phys. 109, 014308 (2011); doi: 10.1063/1.3530631

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.

HOUSECROFT, C.E.; SHARPE, A.G. **Structures and energetics of metallic and ionic solids**. In: HOUSECROFT, C.E; SHARPE, A.G. Inorganic Chemistry.

Londres: 3ª ed., Pearson Education Limited, 2008. 148-178. LIU, X., WANG, G., NG, A., LIU, F., NG, Y. H., LEUNG, Y. H., DJURSIC, A. B., CHAN, W. K. Towards low temperature processed ZnO dye-sensitized solar cells. **Apllied Surface Science**, v. 357, 2169-2175, 2015.

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 micro tubes of graphitic carbono. **Nature**, v. 254, p. 56-58, 1991.

JOHN C. BAILAR, JR. The Oxidation States of Silver. *J. Chem. Educ.*, 1944, 21 (11), p 523. **DOI:** 10.1021/ed021p523. November1944.

KRESSE, G., FURTHMULLER, J. *VASP the* GUIDE. **Institut fur Material physik, Universitat Wien**

LASCHUK, E. F. **Novo formalismo semi-empírico para cálculos químico-quânticos**. Tese (Doutorado em química) – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Rio Grande do Sul. 2005.

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

LEE, Y-C., LEE, T-Y., JAN, J-H. **Piezoelectric properties and microstructures of ZnO doped Bi0.5Na0.5TiO3 ceramics**, Journal of the European Ceramic Society, Oxford, v. 31, p. 31453152, 2011.

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. AND LONGO, E. **ZnO Architectures Synthesized by a Microwave-Assisted Hydrothermal Method and Their Photoluminescence Properties**. SolidStateIonics, 181, 775-780, 2010.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. I.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHICOV, M. A.; DOGAN, S.; AVRUTIN, V.; CHO, S. J.; MORKOÇ, H. **"A comprehensive review of ZnO devices"**. Journal os AppliedPhysics 98 (2005) 041301.

Panas, I. Chem. Phys. Lett. 1995, 245, 171.

Pople, J.; Beveridge, D. L. **Approximate Molecular-Orbital Theory**; McGraw-Hill: New York, 1970.

Primera, J. R.; Romero, M.; Sánchez, M.; Sierraalta, A.; Ruette, F. J. Molec.

Rembold, S. B.; Pastoriza, M. G.; Bruzual, G. A&A 2005, 436, 57.

ROCHA, G. B. SIMAS, A. M. **Métodos semi-empíricos em química quântica: formalismos, novos desenvolvimentos, aplicações recentes e perspectivas.**

Ruette, F.; Gonzalez, C.; Octavio, A. J. **Molec. Struct**. (THEOCHEM) 2001, 537,

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.

Stewart, J. J. P. J. Comput. Chem. 1989, 10, 209.

Struct. (THEOCHEM) 1999, 469, 177.

Taylor, B. K.; Newman, P. R. J. Chem. Phys. 2003, 118, 8770.

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. Magnetismof Cr-doped ZnO with intrinsic defects. **Journal of Applied Physics**, v. 111, p. 113915, 2012.

WU, C., SHEN, L., ZHANG, Y. C., HUANG, Q., Solvo thermal synthesis of Cr-doped ZnO nanowires with visible ligth-driven photo catalytic activity. **Materials Letters**, v. 65, p. 1794-1796, 2011.

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

YU, JIN & KIM, HYEON-JIN & GO, MI-RAN & BAE, SONG-HWA & CHOI, SOO-JIN. ZnO Interactions with Biomatrices: Effect of Particle Size on ZnO-Protein Corona. Nanomaterials. 7. 377. 10.3390/nano7110377, 2017.

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