

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
*Campus de Rio Claro*

**RODRIGO CURY DE OLIVEIRA**

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES  
NANOESTRUTURADOS DE COMPOSIÇÃO ZnO EM FUNÇÃO DO MÉTODO  
DE SÍNTESE ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE Mg**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, área de Física Aplicada.

Orientador: Prof. Dr. Alexandre Mesquita

Rio Claro - SP

2017

621  
O48c Oliveira, Rodrigo Cury  
Caracterização de materiais luminescentes  
nanoestruturados de composição ZnO em função do método  
de síntese através da incorporação de Mg / Rodrigo Cury  
Oliveira. - Rio Claro, 2017  
64 f. : il., figs., gráfs., forms., tabs.

Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual Paulista,  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Orientador: Alexandre Mesquita

1. Física aplicada. 2. Nanopartículas. 3.  
Fotoluminescência. 4. Difração de raios X. 5. Espectroscopia  
de absorção de raios X. I. Título.

RODRIGO CURY DE OLIVEIRA

**CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS LUMINESCENTES  
NANOESTRUTURADOS DE COMPOSIÇÃO ZnO EM FUNÇÃO DO MÉTODO  
DE SÍNTESE ATRAVÉS DA INCORPORAÇÃO DE Mg**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas do Campus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física, área de Física Aplicada.

Comissão Examinadora

Avaliador (a): Prof. Dr. Alexandre Mesquita (Unesp – Rio Claro)

Avaliador (a): Prof. Dr. Luis Fernando Silva (Ufscar – São Carlos)

Avaliador (a): Prof. Dr. Fabio Simões de Vicente (Unesp – Rio Claro)

Rio Claro, 27 de julho de 2017

Resultado: Aprovado

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao Prof. Dr. Alexandre Mesquita pela excelente orientação, pela paciência, disponibilidade e ensinamentos durante todo esse período, um modelo de professor a ser seguido.

À minha família, por todo apoio e motivação ao longo desta jornada, em especial aos meus pais, Maria e Alcides, meu irmão Bruno e ao meu tio Jorge.

À Dra. Maria Inês Basso Bernardi e equipe do Instituto de Física de São Carlos (IFSC) pela colaboração e trabalho com as amostras.

A todos os professores e funcionários do departamento de Física da UNESP Rio Claro e da Seção Técnica de Pós Graduação do IGCE.

Ao amigo Renan Colucci por todo apoio nos estudos e no meu início em Rio Claro.

A todos os amigos feitos durante as disciplinas do mestrado, em especial a Denis Expedito Martins e a colega de área de pesquisa, Ana Laura Curcio.

Ao Laboratório Nacional Luz Síncroton (LNLS).

Às agências de fomento Capes e Fapesp pelo suporte financeiro.

## RESUMO

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor de tipo n com um largo intervalo de banda proibida que tem recebido bastante atenção por suas propriedades ópticas e aplicações tecnológicas. Diferentes métodos de preparação de amostras, assim como a incorporação de átomos de magnésio, modifica a banda proibida do ZnO, alterando a intensidade da luminescência, sem grandes alterações em sua estrutura cristalina. Neste estudo, foram preparadas amostras nanoestruturadas de ZnO por três diferentes métodos de preparação (precursores poliméricos, solvotermal e co-precipitação) e amostras substituídas com diferentes quantidades de magnésio ( $Zn_{1-x}Mg_xO$ ). Os resultados de difração de raios-X mostram que as amostras de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  cristalizaram completamente sem a presença de fases secundárias (até 20% de magnésio) e os padrões de difração correspondem à estrutura wurtzita hexagonal de grupo espacial  $P63mc$ . A caracterização por microscopia eletrônica de varredura mostrou que as amostras preparadas apresentam dimensões nanométricas e que o aumento da temperatura de calcinação causa um aumento do tamanho das partículas. Resultados obtidos com espectroscopia de fotoluminescência exibem uma emissão centrada na região do verde para todas as amostras, que tem como origem defeitos na estrutura cristalina associado com vacâncias de oxigênio. À medida que a concentração de Mg aumenta, observa-se um aumento desta emissão. Esta técnica ainda mostrou uma emissão na região do laranja em  $\sim 600$  nm para as amostras preparadas por co-precipitação e solvotermal devido a defeitos do tipo Zn intersticial e a formação de  $Zn(OH)_2$  na superfície das nanopartículas de ZnO, cuja existência é comprovada com medidas de espectroscopia Raman. Resultados obtidos com a técnica de espectroscopia de absorção de raios X (XANES e EXAFS) na borda k do zinco exibem a ocorrência de vacâncias de oxigênio e estas vacâncias podem estar relacionadas com a emissão na região do verde dos espectros de fotoluminescência. Ainda, essas técnicas também confirmam que a incorporação de magnésio não gera grandes alterações na estrutura cristalina.

**Palavras-chave:** ZnO, nanopartículas,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , difração de raios X, fotoluminescência, absorção de raios X, XANES, EXAFS, Raman.

## ABSTRACT

Zinc oxide (ZnO) is a n-type semiconductor with a large band gap which has received considerable attention because of its optical properties and technological applications. Different methods of sample preparation, as well as the incorporation of magnesium atoms, modify the ZnO band gap, changing the intensity of the luminescence, without major changes in its crystalline structure. In this study, nanostructured ZnO samples were prepared by three different preparation methods (polymeric precursors, solvothermal and co-precipitation) and with the incorporation of different amounts of magnesium ( $Zn_{1-x}Mg_xO$ ). The X-ray diffraction results show that  $Zn_{1-x}Mg_xO$  samples crystallized completely without the presence of secondary phases (up to 20% of magnesium) and the diffraction patterns correspond to the hexagonal wurtzite structure with space group  $P63mc$ . The characterization by scanning electron microscopy showed that the prepared samples have nanometric dimensions and that the increase of the calcination temperature causes an increase in the particle size. Results obtained with photoluminescence spectroscopy show an emission centered in the green region for all samples, which is caused by defects in the crystalline structure associated with oxygen vacancies. As the concentration of Mg increases, an increase of this emission is observed. This technique also showed an emission in the orange region at  $\sim 600$  nm for samples prepared by co-precipitation and solvothermal due to interstitial Zn-type defects and  $Zn(OH)_2$  formation on the surface of ZnO nanoparticles, whose existence is confirmed with Raman spectroscopy measurements. Results obtained with the X-ray absorption spectroscopy technique (XANES and EXAFS) at the Zn K-edge exhibit the occurrence of oxygen vacancies and these vacancies may be related to the emission in the green region of the photoluminescence spectra. Moreover, these techniques also confirm that the incorporation of magnesium does not generate great changes in the crystalline structure.

**Keywords:** ZnO, nanoparticles,  $Zn_{1-x}Mg_xO$ , X-ray diffraction, photoluminescence, X-ray absorption, XANES, EXAFS, Raman.

## SUMÁRIO

|  |    |
|--|----|
| 1 INTRODUÇÃO .....   | 14 |
| 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....  | 16 |
| 2.1 <i>Propriedades do óxido de zinco</i> .....                          | 16 |
| 2.2 <i>Luminescência</i> .....   | 17 |
| 2.3 <i>Nanomateriais e ZnO nanométrico</i> .....                         | 19 |
| 2.4 <i>Materiais semicondutores</i> .....                                | 21 |
| 2.5 <i>Dopagem de materiais semicondutores</i> .....                     | 22 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS .....  | 24 |
| 3.1 <i>Métodos de preparação das amostras</i> .....                      | 24 |
| 3.1.1 <i>Método dos precursores poliméricos</i> .....                    | 24 |
| 3.1.2 <i>Método de co-precipitação</i> .....                             | 26 |
| 3.1.3 <i>Método solvotermal</i> .....                                    | 26 |
| 3.2 <i>Técnicas de caracterização</i> .....                              | 28 |
| 3.2.1 <i>Difração de raios X</i> .....                                   | 28 |
| 3.2.2 <i>Espectroscopia Raman</i> .....                                  | 29 |
| 3.2.3 <i>Microscópio eletrônico de varredura</i> .....                   | 30 |
| 3.2.4 <i>Espectroscopia de Absorção de raios X (XANES E EXAFS)</i> ..... | 30 |
| 3.2.5 <i>Espectroscopia de Fotoluminescência</i> .....                   | 33 |
| 4 RESULTADOS .....   | 34 |
| 4.1 <i>Difração de raios X</i> .....                                     | 35 |
| 4.2 <i>Espectroscopia Raman</i> .....                                    | 37 |
| 4.3 <i>Microscópio eletrônico de varredura</i> .....                     | 39 |
| 4.4 <i>Espectroscopia de Absorção de raios X (XANES E EXAFS)</i> .....   | 41 |
| 4.5 <i>Fotoluminescência</i> .....                                       | 51 |
| 5 CONCLUSÕES .....   | 56 |
| REFERÊNCIAS .....  | 58 |

## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 - Representação das estruturas cristalinas do ZnO (wurtzita, zinc blend e rocksalt).....   | 16 |
| Figura 2 - Representação da estrutura cristalina do ZnO wurtzita hexagonal com as constantes de rede a e c.....   | 17 |
| Figura 3 - Bandas de Energia em um isolante, condutor e semiconductor.....  | 21 |
| Figura 4 - Representação das bandas de energia para os semicondutores tipo “n” e tipo “p”.....  | 23 |
| Figura 5 – Microondas modificado utilizado no processo Solvotermal .....  | 27 |
| Figura 6 – Esquema representativo de difração em estruturas cristalinas.....  | 29 |
| Figura 7 - Esquematização do processo que ocorre na espectroscopia de absorção de raios x.....  | 31 |
| Figura 8 – Espectroscopia de Absorção de raios X – Região dividida entre XANES e EXAFS.....   | 32 |
| Figura 9 – Difração de Raios X para os três diferentes métodos de preparação (precursores poliméricos, solvotermal e co-precipitação).....  | 35 |
| Figura 10 – Difração de raio X nas amostras de ZnO puro e com diferentes concentrações de Mg (10%,20%,30% e 40%).....   | 36 |
| Figura 11 – Espectroscopia Raman com identificação dos modos vibracionais para as amostras ZnO_PP_500, ZnO_PP_600, ZnO_PP_700, ZnO_ST e ZnO_coop.....   | 38 |
| Figura 12 – Espectroscopia Raman para as amostras ZnO_PP_500, ZnO_PP_600, ZnO_PP_700, ZnO_ST e ZnO_coop.....  | 38 |
| Figura 13. Imagens obtidas pelo Microscópio eletrônico de varredura (MEV). a) Amostras do ZnO_PP nanométrico calcinadas a 500° C. b) Amostras do ZnO_PP nanométrico calcinadas a 600° C. c) Amostras do ZnO_PP nanométricos calcinadas a 700° C. d) Amostra do ZnO_ST. e) Amostra do ZnO_coop . f) Região ampliada das esferas de ZnO_coop..... | 39 |
| Figura 14 – Representação ilustrativa do gráfico obtido estatisticamente do tamanho médio das partículas .....  | 41 |
| Figura 15 – Espectros experimentais de XANES normalizados das amostras de ZnO puro e dopado com Mg.....   | 42 |



|   |    |
|---|----|
| Figura 16 – Região ampliada da Figura 15 – detalhes da linha branca desse espectro.....   | 42 |
| Figura 17 – Espectro de XANES calculado com dados cristalográficos gerando espectros teóricos para as composições: ZnO, Zn <sub>0.75</sub> Mg <sub>0.25</sub> O, Zn <sub>0.75</sub> O e ZnO <sub>0.75</sub> ..... | 43 |
| Figura 18 – Cluster ZnO – XANES de raio 6 Å usado no calculo teórico do espectro teórico.....   | 43 |
| Figura 19 - Espectros experimentais de XANES normalizados das amostras ZnO_PP, ZnO_ST e ZnO_coop.....   | 45 |
| Figura 20 - Região ampliada da Figura 19 – detalhes da linha branca desse espectro.....   | 45 |
| Figura 21 - Módulo das transformadas de Fourier experimentais e ajustadas para as amostras ZnO_PP_700, ZM10 e ZM20.....   | 46 |
| Figura 22 - Espectros EXAFS ajustados e experimentais para as amostras de ZnO_PP_700, ZM10 e ZM20.....  | 47 |
| Figura 23 - Transformada de Fourier experimental e ajustada para as amostras ZnO_padrao_micrométrico, ZnO_PP_700, ZnO_coop e ZnO_ST.....  | 49 |
| Figura 24 - Espectros EXAFS ajustados e experimentais para os diferentes métodos de preparação das amostras: ZnO_padrao_micrométrico, ZnO_PP_700, ZnO_coop e ZnO_ST.....  | 49 |
| Figura 25 Espectro de Fotoluminescência das amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos a diferentes temperaturas de calcinação (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C).....                             | 52 |
| Figura 26 – Espectro de Fotoluminescência das amostras de ZnO puro e dopada com diferentes concentrações de Mg.....   | 53 |
| Figura 27 – Espectro de fotoluminescência das amostras de ZnO preparadas pelos diferentes métodos de preparação (precursores poliméricos, co-precipitação e solvotermal).....                                     | 55 |

## LISTA DE TABELAS

|  |    |
|--|----|
| Tabela 1 – Materiais utilizados nos métodos de preparação das amostras.....  | 25 |
| Tabela 2 - Quantidades de materiais utilizados na produção de amostras do método precursores poliméricos.....  | 25 |
| Tabela 3. Símbolos das amostras utilizadas neste trabalho.....   | 34 |
| Tabela 4 – Tamanho médio das partículas ZnO_PP_500, ZnO_PP_600, ZnO_PP_700, ZnO_ST e Zn_coop.....  | 40 |
| Tabela 5 - Resultados dos ajustes dos espectros EXAFS para amostras ZnO:Mg fator qualidade ( FQ ), o número de coordenação (N), distâncias interatômicas (R) e o fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ )..... | 50 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIMBOLOS

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| Zn                                  | Zinco                                    |
| O                                   | Oxigenio                                 |
| ZnO                                 | Oxido de Zinco                           |
| Zn <sub>1-x</sub> Mg <sub>x</sub> O | Solução sólida óxido de zinco magnésio   |
| Mg                                  | Magnésio                                 |
| Ga                                  | Gálio                                    |
| In                                  | Índio                                    |
| PP                                  | Método dos Precursores Poliméricos       |
| Coop                                | Método de Co-precipitação                |
| ST                                  | Método Solvotermal                       |
| XANES                               | X-Ray Absorption Near Edge Structure     |
| EXAFS                               | Extended X-Ray Absorption Fine Structure |
| FQ                                  | Fator de Qualidade                       |
| N                                   | Número de Coordenação                    |
| R                                   | Distância Interatômica                   |

|            |                                    |
|------------|------------------------------------|
| $\sigma^2$ | Fator de Debye-Waller              |
| Si         | Sílicio                            |
| Ev         | Elétron-Volts                      |
| mEv        | Mili Elétron-Volts                 |
| UV         | UltraVioleta                       |
| Eg         | Energia de gap                     |
| ns         | nanosegundos                       |
| nm         | nanometros                         |
| C          | Carbono                            |
| ZM         | Óxido de Zinco com Magnésio        |
| ZM10       | Óxido de Zinco com 10% de Magnésio |
| ZM20       | Óxido de Zinco com 20% de Magnésio |
| ZM30       | Óxido de Zinco com 30% de Magnésio |
| ZM40       | Óxido de Zinco com 40% de Magnésio |
| mA         | Mili ampére                        |
| A          | Ampére                             |
| Å          | Angstron                           |

|               |   |
|---------------|---|
| KV            | KiloVolts   |
| DRX           | Difração de Raios X                                   |
| MEV           | Miscroscópio Eletrônico de Varredura                  |
| SEM           | Scanning Electron Microscope                          |
| MET           | Miscroscópio Eletrônico de Transmissão                |
| XAS           | X ray Absorption Spectroscopy                         |
| LNLS          | Laboratório Nacional de Luz Síncrotron                |
| $\lambda$     | Comprimento de Onda                                   |
| $\theta$      | Ângulo de difração de Bragg                           |
| h,k,l         | Índices de Miller                                     |
| ZnO_PP        | Amostras de ZnO preparada por Precursores Poliméricos |
| ZnO_ST        | Amostras de ZnO preparada por Solvotermal             |
| ZnO_coop      | Amostras de ZnO preparada por co-precipitação         |
| ZnO_PP_500    | Amostras de ZnO calcinadas a 500° C                   |
| ZnO_PP_600    | Amostras de ZnO calcinadas a 600° C                   |
| ZnO_PP_700    | Amostras de ZnO calcinadas a 700° C                   |
| $\mu\text{m}$ | Micrometros   |

|   |                                   |
|---|-----------------------------------|
| $x(k)$  | Função EXAFS                      |
| $\Delta r$  | Largura do filtro no espaço $R$   |
| $\Delta k$  | Intervalo do ajuste no espaço $k$ |
| $N_{\text{ind}}$  | Número de Pontos Independentes    |
| $a$   | Parâmetro de rede                 |
| $c$   | Parâmetro de rede                 |
| $k$   | Vetor de onda                     |
| LED   | Dispositivo Emissor de Luz        |
| $\text{MgN}_2\text{O}_6$                                  | Nitrato de Magnésio               |
| $\text{N}_2\text{O}_6\text{Zn} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ | Nitrato de Zinco Hexahidratado    |
| $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$                          | Ácido Nítrico                     |
| $\text{HOCH}_2 \cdot \text{CH}_2\text{OH}$                | Etilenoglicol                     |
| $\text{NH}_4\text{OH}$                                    | Hidróxido de Amônio – 30          |
| $\text{NaOH}$   | Hidróxido de Sódio                |
| u.a.  | Unidades Arbitrárias              |
| GeV   | Giga Electrón-Volts               |
| $\sigma g$  | Desvio Padrão Geométrico          |

# 1 INTRODUÇÃO

O óxido de zinco (ZnO) é um material semicondutor multifuncional, que na última década, o número de publicações e o interesse por suas aplicações em desenvolvimento tecnológico aumentaram consideravelmente, não só por novas propriedades e possíveis aplicações tecnológicas, mas também pela busca de uma melhor compreensão dos processos físicos e químicos que causam essas novas propriedades [1 - 3].

A síntese e estudo dos semicondutores nanométricos como o ZnO tem sido de grande importância e vem gerando investigação durante os últimos anos pela ampla gama de aplicações em diversas áreas, como sensores, fotocatalisadores, fotodetectores, detectores de infravermelho, comunicação óptica, televisor colorido, monitor de tela plana, diodos emissores de luz, materiais eletro/foto luminescentes e outros materiais emissores [3].

Os semicondutores em nanoescala têm interessantes propriedades eletrônicas e apresentam uma ampla gama de aplicações. Estes materiais possuem propriedades ópticas que podem ser alteradas modificando-se apenas o tamanho das partículas [27], e uma das propriedades ópticas mais interessantes destes nanomateriais, do ponto de vista de aplicação tecnológica, é a alta emissão fotoluminescente que apresenta, permitindo que sejam utilizados em dispositivos optoeletrônicos, fotovoltaicos e biomédicos [27]. Entre esses materiais, o ZnO é um semicondutor de tipo n com uma energia de gap larga, de aproximadamente 3,37 eV com interessantes propriedades de luminescência.

Os semicondutores de intervalo largo de banda proibida são materiais mais atraentes se puderem exibir emissões visíveis resultantes de níveis de defeito criados no intervalo de banda [25]. No entanto, as emissões relacionadas com defeitos são geralmente sensíveis e sofrem de reprodutibilidade [25]. Embora a luminescência de ZnO tenha sido objeto de estudos por várias décadas, os centros e mecanismos responsáveis por muitas de suas propriedades luminescentes ainda são motivo de controvérsia e certas emissões ainda buscam interpretações científicas [1-5, 25, 29].

Novas propriedades em nanoestruturas de ZnO podem ser alcançadas alterando parâmetros estruturais através de dopagem [26, 52]. A engenharia de

gap do ZnO pode ser melhorada quando passamos a adicionar Mg, resultando no aumento do gap de banda e alteração na emissão de nível profundo de ZnO na região visível [1,29]. Os raios iônicos próximos do  $Mg^{2+}$  no MgO (0.57 Å) e do  $Zn^{2+}$  no ZnO (0.60 Å) são fatores que contribuem para a formação do sistema sólido  $Zn_{1-x}Mg_xO$  [26].

Os métodos de preparação desses materiais tem grande influência nas suas propriedades luminescentes. Modificando o tamanho nanométrico da partícula altera-se o grau do confinamento dos elétrons e afeta a estrutura eletrônica do sólido, em particular a estrutura de banda, que se torna ajustável com o tamanho de partícula [70]. Assim, analisar as novas propriedades luminescentes dessas amostras obtidas por morfologias e tamanhos variados, produzidas por diferentes métodos de preparação é uma das motivações desse trabalho.

O objetivo desse trabalho foi obter amostras, por meio de diferentes métodos de preparação (precursores poliméricos, solvotermal e coprecipitação), e analisá-las através das técnicas de caracterização de difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, espectroscopias Raman, de fotoluminescência e de absorção de raios X. É apresentado um estudo em que são correlacionadas as propriedades estruturais do ZnO puro e ZnO dopado com magnésio nanoestruturado com as propriedades fotoluminescentes.



## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Propriedades do Óxido de Zinco

O óxido de zinco (ZnO) é um semicondutor que tem recebido grande atenção devido às suas interessantes propriedades [1-3]. O interesse no ZnO é decorrente de suas propriedades tais como: alta condutividade térmica, energia de gap de 3,37 eV, apresenta baixo custo, propício para a criação de diodos emissores de luz ultravioleta (UV) e diodos de laser além de ser adequado para vários métodos de preparação nanoestruturais, possuir energia de ligação de éxcitons consideravelmente mais elevada (60 meV), tornando-o um composto com relativa eficiência em emissão de luz e possuir uma vasta gama de utilizações em optoeletrônica, eletrônica transparente, aplicações de laser etc [1,4,5].

O ZnO é um composto de semicondutores da família II-VI com ionicidade entre covalente e iônica. As estruturas cristalinas formadas são: ZnO wurtzita (B4), blendas de zinco (B3), e rocksalt (B1), como esquematicamente ilustrado na Figura 1. Em condições de temperatura ambiente, a fase estável é a wurtzita. A estrutura blenda de ZnO pode ser estabilizada apenas por crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura rocksalt pode ser obtida a altas pressões [6].

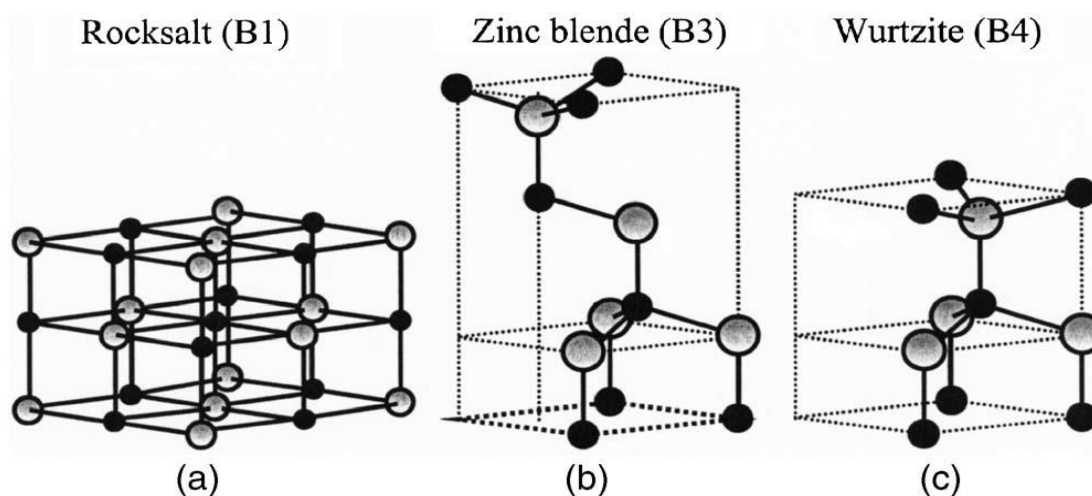


Figura.1 – Representação das estruturas cristalinas do ZnO: (a) rocksalt, (b) blenda de zinco e (c) wurtzita hexagonal. As esferas cinza e preta representam Zn e O respectivamente Reprodução da referência [6].

A estrutura de wurtzita tem uma célula unitária hexagonal com dois parâmetros de rede,  $a$  e  $c$ , na proporção de  $c/a = 8/3 = 1,633$  e pertence ao grupo espacial  $P63mc$ . Uma representação esquemática da estrutura de ZnO wurtzita é ilustrado na Figura 2.

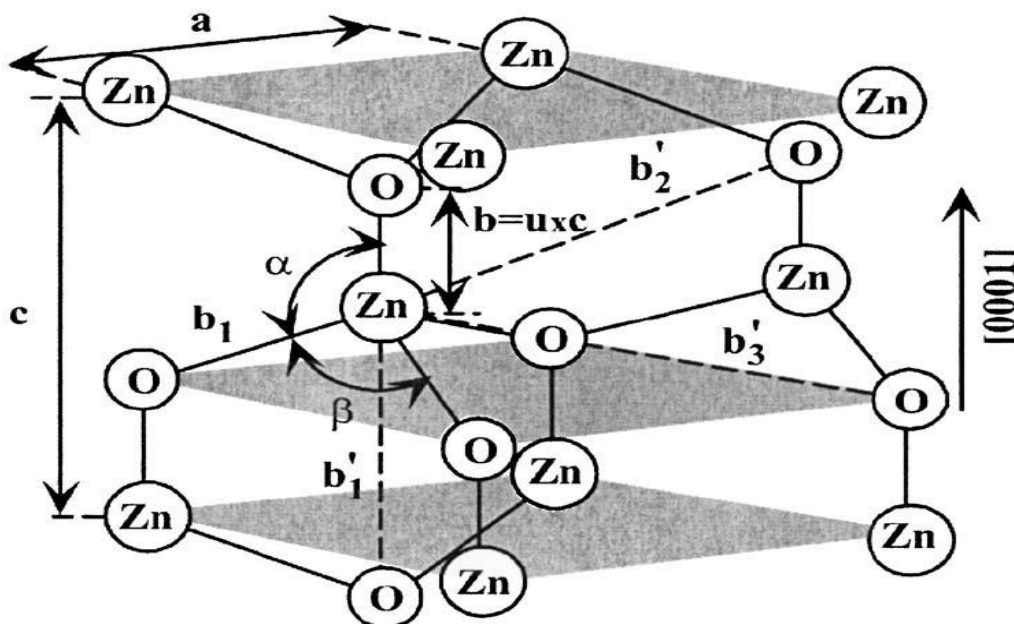


Figura.2 – Representação da estrutura cristalina do ZnO wurtzita hexagonal com as constantes de rede  $a$  e  $c$ . Reprodução da referência [6].

## 2.2 Luminescência

De maneira geral, a luminescência pode ser descrita como o fenômeno que envolve a absorção de energia e sua posterior reemissão. A luminescência ocorre quando o elétron, ao receber estímulo energético, deixa uma camada mais fundamental e passa para uma camada mais externa e, ao retornar para sua camada fundamental, emite luz. Ainda, pode-se dividir a luminescência em varias formas: a catodoluminescência, a eletroluminescência, a termoluminescência, a quimioluminescência e a fotoluminescência.

A luminescência de sólidos atrai considerável interesse tecnológico, como nesse caso, em materiais semicondutores e o ZnO é um semicondutor de gap direto e muitas características particulares dele são determinadas pelo fato de apresentar uma energia de gap ( $E_g$ ) de 3,37 eV [7].

Sobre os centros de luminescências, Rodnyi *et al.* [7] relataram que os responsáveis pela luminescência na região do verde são impurezas na estrutura cristalina, vacâncias de Zn, vacâncias de O, íons de Zn intersticial e sítios de O. Esta situação é obtida devido à imperfeição nos cristais de óxido de zinco, a instabilidade de certos defeitos pontuais, e a variedade de suas formas. Os dados sobre a posição dos níveis de defeitos pontuais no gap do cristal também diferem. As vacâncias de oxigênio predominam nesses cristais de ZnO devido a sua menor energia [7].

As propriedades elétricas e ópticas de um material semiconductor podem ser controladas e modificadas controlando a quantidade e a natureza dos defeitos. Estes defeitos podem ser introduzidos durante o processo de síntese ou por tratamentos pós-síntese, como a calcinação ou implantação de íons [3].

A emissão em toda região do visível (400 nm – 750 nm) do ZnO é gerada pelos níveis energia profundos no gap. A origem destas emissões profundas tem um interesse considerável e ainda está em debate sobre as diferentes origens dessas emissões [3].

Sobre os defeitos cristalinos, existem três tipos comuns, os defeitos de linha, pontuais e complexos [3]. Os defeitos de linha estão relacionados com os átomos, são unidimensionais e apresentam discordâncias ou imperfeições nos arranjos, enquanto que os defeitos pontuais pertencem aos átomos isolados em regiões localizadas e podem ser formados durante a síntese, e a composição de mais do que um ponto de defeito, formam os defeitos complexos [3, 47].

Também existem os defeitos intrínsecos e extrínsecos e ambos contribuem para as propriedades de luminescência do ZnO. Se as impurezas estão envolvidas nos defeitos, então estes defeitos são chamados defeitos pontuais extrínsecos. Já se os defeitos são apenas do átomo hospedeiro, então, estes defeitos são chamados intrínsecos [3]. Quando está faltando um átomo hospedeiro, chamamos de defeitos de vacâncias. No caso do ZnO, vacâncias de oxigênio e vacâncias de zinco são os dois defeitos que mais encontramos [29]. Vacância é um defeito intrínseco e as vacâncias de oxigênio ionizados no ZnO são as responsáveis pela emissão na região do verde e a vacância de oxigênio tem menor formação de energia [29], sendo elas as

responsáveis pela luminescência na região do vermelho, quando se trata do oxigênio duplamente ionizado [3].

### **2.3 Nanomateriais e ZnO nanométrico**

Os materiais nanoestruturados ( $10^{-9}$  m) vêm sendo extensivamente estudados, não somente pelas novas propriedades e suas possíveis aplicações tecnológicas, mas também pela busca de uma melhor compreensão dos aspectos físicos e químicos que causam tais mudanças. Em relação a materiais semicondutores, estudos da estrutura em escala nanométrica tem recebido considerável interesse em razão do efeito de tamanho quântico que exibem. Semicondutores nanocristalinos apresentam propriedades eletrônicas intermediárias entre aqueles de estrutura molecular e sólidos macrocristalinos e são objeto de intensa pesquisa, apresentando uma grande diversidade de aplicações quando na forma nanoestruturada [9, 11,65].

As novas possibilidades geradas pelos nanomateriais estão ligadas a propriedades magnéticas, fotoluminescentes, eletroluminescentes, elétricas, eletrônicas, entre outras [8]. Uma das propriedades ópticas mais interessantes das nanopartículas é a luminescência que apresentam [74]. Ademais, partículas nanométricas de materiais semicondutores exibem novas propriedades em razão do grande número de átomos de superfície e do confinamento tridimensional de elétrons [70]. Modificando o tamanho de partícula altera-se o grau do confinamento dos elétrons e afeta a estrutura eletrônica do sólido, em particular a estrutura de banda, que se torna ajustável com o tamanho de partícula [70,74].

Hoje, essa nanotecnologia opera em vários campos da ciência através de materiais e dispositivos que utilizam diferentes técnicas. Nos últimos anos, as nanopartículas têm sido um material comum para o desenvolvimento de novas aplicações de ponta em comunicações, armazenamento de energia, sensores, armazenamento de dados, óptica, transmissão, proteção ambiental, cosméticos, biologia e medicina devido à suas importantes propriedades ópticas, elétricas e magnéticas. Além disso, as nanopartículas podem ser formadas por uma ampla gama de materiais semicondutores que conferem propriedades úteis, tais como fluorescência e comportamento magnético.[10]

Diferente das partículas de tamanhos em outras escalas, as nanopartículas têm tamanho reduzido associado com a relação superfície / volume que aumentam conforme o tamanho da nanopartícula diminui. À medida que o tamanho das partículas diminui, um grande número de átomos pode ser encontrado em torno da superfície das partículas, o que torna as partículas altamente reativas com propriedades físicas importantes [10]. O predomínio das propriedades dos átomos da superfície comparado aos do interior afeta as propriedades da partícula de forma isolada e também quando tem interação com outras.

Nos últimos anos foram desenvolvidos vários métodos para a síntese de nanopartículas, mas os métodos químicos se tornaram os mais populares, pois apresentam certas vantagens sobre os outros, como baixo custo, controle no tamanho e forma e também pela confiabilidade do processo. Porém existem alguns problemas com a síntese de nanopartículas relatados na literatura, como por exemplo, a aglomeração de pequenas partículas precipitadas na solução e ausência de um estabilizador (como por exemplo, o hexadecano ou álcool cetílico) [10].

As nanopartículas de ZnO têm sua importância devido à sua vasta área de aplicação, por exemplo, sensores de gás, sensores químicos, biossensores, cosméticos, armazenamento, dispositivos ópticos e elétricos, materiais para displays, células solares, e de entrega de medicamentos [10]. Devido às suas vastas áreas de aplicação, vários métodos de síntese têm sido empregadas para preparar uma variedade de nanoestruturas de ZnO, incluindo nanofios, nanobastões, nanotubos, nanofitas, e outras morfologias complexas [10].

As configurações morfológicas versáteis do ZnO têm-se mostrado importante para explorar novos fenômenos e materiais em escala nanométrica. Diferentes interferências sobre as propriedades do ZnO nanométrico podem ser obtidas trabalhando com diferentes morfologias (tais como nanomolas, nanoanéis, nanohélices, nanolápis e nanoagulhas), ou seja, podemos encontrar, por meio de diferentes métodos de preparação diferentes resultados nas propriedades luminescentes, levando a potenciais aplicações na optoeletrônica, fotovoltaica, e eletrônica [71].

## 2.4 Materiais Semicondutores

Entender as propriedades de um material semicondutor é essencial para o estudo do ZnO. Os materiais desse tipo estão classificados com propriedade elétrica e condutividade intermediária entre isolantes e condutores.

Quando um material apresentar elétrons livres que podem ser acelerados na presença de um campo elétrico, esse material é um condutor (Figura 3). Diferente dos condutores, quando existir uma barreira grande de energia que não deixa os elétrons livres passarem da banda de valência para a banda de condução, esses são os materiais isolantes [8,39]. Diferente dos isolantes, que como já dito necessitam de grande estímulo energético (energia de gap grande) para que os elétrons se movam da banda de valência pra banda de condução (Figura 3), os semicondutores apresentam energia de gap pequena, o tipo de ligação é covalente e os elétrons não apresentam uma ligação forte com os átomos [43,73].

Em valores de banda proibida, a literatura aponta 6 eV nos isolantes, e  $\approx 1$  eV para os semicondutores [79].

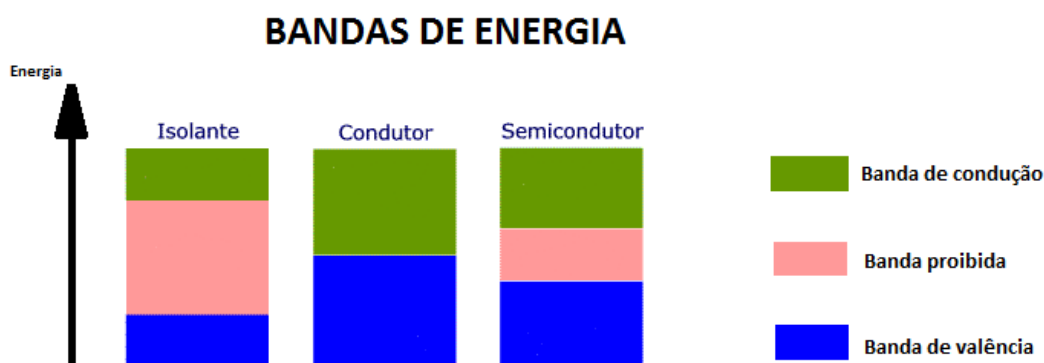


Figura. 3 – Bandas de energia em um isolante, condutor e semicondutor. Fonte: Fornecida pelo autor.

Os semicondutores podem ser divididos em outras duas categorias. Os semicondutores intrínsecos são aqueles nos quais o comportamento elétrico está baseado na estrutura eletrônica inerente do material puro, mas quando as

características elétricas são determinadas por átomos de impurezas, o semicondutor é extrínseco [11]. A condutividade dos semicondutores não é alta, entretanto, eles têm algumas características elétricas que os tornam especiais. As propriedades elétricas desses materiais são extremamente sensíveis à presença de impurezas, mesmo em concentrações muito pequenas [39,46]. Buracos são ausência de elétrons. A existência de buracos é uma característica muito importante na teoria de bandas, tendo uma importância prática porque a operação de transição depende diretamente da condição de coexistência de elétrons e buracos dentro dos cristais. Nos semicondutores, eles se comportam como portadores de carga [8,46].

## **2.5 Dopagem de Materiais Semicondutores**

A dopagem de materiais semicondutores tem gerado um grande interesse científico, pois pode alterar as propriedades, formas e desempenho do material. Quando introduzimos outros materiais ou impurezas numa rede cristalina com a intenção de modificar suas propriedades, estamos definindo dopagem.

Classificamos a dopagem em duas categorias, a primeira, chamada de natural, que se trata de quando o próprio material apresenta alguma pureza interna, gerada durante seu ordenamento. A segunda é quando se introduz de forma controlada e calculada quantidade de átomos ou impurezas que se deseja, para ter o domínio das propriedades físicas que se pretende mudar [8].

Dividem-se os semicondutores dopados em dois tipos: “n” e “p”. Essa classificação é feita baseando na quantidade de elétrons e buracos que o elemento dopante traz para a mistura. Os semicondutores tipo “n” são aqueles dopados com impurezas que deixam o material com excesso de elétrons, ou seja, as impurezas são capazes de “fornecer” elétrons para o material [7, 8, 43]. Os semicondutores do tipo “p” são aqueles dopados com impurezas que deixam o material com excesso de buracos, ou seja, as impurezas são capazes de “receber” elétrons do material. Os buracos criados estão na banda de valência [7, 8, 43].

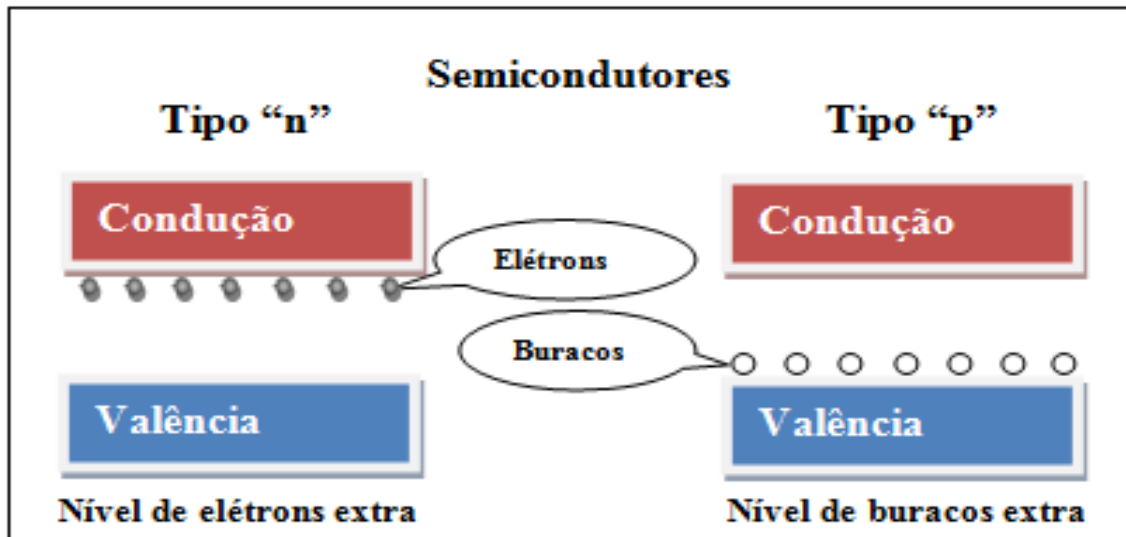


Figura. 4 - Representação das bandas de energia para os semicondutores tipo "n" e tipo "p". Reprodução da referência [8].

No caso do ZnO e sua característica de banda larga de gap e hospedeiro de elétrons, a literatura apresenta vários casos de trabalhos em que se estudou a modificação de suas propriedades através da dopagem dele com metais. Sabe-se que a dopagem do ZnO com elementos da família II A, pode modular o valor do gap óptico e também alterar a intensidade da luminescência UV, sem grandes alterações em sua estrutura [7]. A dopagem de ZnO com certos elementos (Ga, In, Mg) leva a um aumento na de largura da banda proibida, e também a um aumento da energia de ativação de centros de doação e em sua estabilidade. Um aumento na largura do intervalo de banda proibida do ZnO pode ser avaliada a partir da mudança da borda de absorção óptica de cristais.



## 3 MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1 Métodos de Preparação das Amostras

Nesta seção são tratados os métodos de preparação das amostras investigadas nesse trabalho.

#### 3.1.1 Método dos Precursores Poliméricos

O método dos precursores poliméricos é bastante utilizado dentro da pesquisa em materiais e está cada vez mais difundido. Ele apresenta boas vantagens como síntese a temperaturas entre 400° C a 700° C e a possibilidade de obtenção de pós nanométricos [13]. Neste trabalho, esse foi o método utilizado para produzir amostras ZnO com diferentes concentrações molares de magnésio.

A metodologia básica consiste na dissolução de um metal (que pode, por exemplo, estar na forma de nitrato) em um béquer contendo água deionizada, em agitação constante, sob temperaturas variadas. Em seguida, adiciona-se o ácido carboxílico (cítrico, por exemplo), para que se forme um complexo metálico (neste caso citrato metálico), e o poliálcool (como o etilenoglicol), atentando para as proporções molares corretas. A solução resultante deve ser seca em estufa e depois calcinada, para total remoção da água e de materiais orgânicos. Para a síntese utilizou-se as seguintes proporções: metal/ ácido cítrico, 1/3 e ácido cítrico/ etilenoglicol, 40/60. Os materiais utilizados nesse processo se encontram na Tabela 1.

O processo para produção das amostras foi feito através dos seguintes passos: nitrato de zinco, nitrato de magnésio, ácido cítrico e etilenoglicol foram dissolvidos em água. Essa mistura foi colocada em agitação até atingir aproximadamente 100 ml. Em seguida, ela foi levada ao forno e aquecida por 3 horas até 400 °C numa taxa de 3 °C/min para que ocorra a pirólise e a eliminação da água e do material orgânico. Após ser retirado do forno, a amostra foi macerada até virar pó. Repetiu-se o processo até atingir 700 °C por duas horas numa taxa de 3° C/min. O processo dos precursores poliméricos foi utilizado pra preparar amostras de ZnO puro calcinadas a diferentes temperaturas (400° C, 500° C, 600° e 700° C). As quantidades de cada

reagente químico utilizado na síntese se encontram na Tabela 2. As amostras obtidas nesse método de Precursores poliméricos foram: ZnO\_pp\_400, ZnO\_pp\_500, ZnO\_pp\_600, ZnO\_pp\_700, ZM10, ZM20, ZM30 e ZM40.

Tabela 1. Materiais utilizados nos métodos de preparação das amostras.

| <b>REAGENTE</b>                | <b>FÓRMULA</b>                                       | <b>PUREZA</b> | <b>PROCEDÊNCIA</b> |
|--------------------------------|--|---------------|--------------------|
| Nitrato de Magnésio            | MgN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>                      | 98%           | Vetec              |
| Nitrato de Zinco Hexahidratado | N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Zn . 6H <sub>2</sub> O | 98%           | Sigma – Aldrich    |
| Acido Cítrico                  | C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>         | 99,5%         | Synth              |
| Etilenoglicol                  | HOCH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH                 | 99,5%         | Synth              |
| Hidróxido de amônio -30        | NH <sub>4</sub> OH                                   | 99,9%         | Vetec              |
| Hidróxido de Sódio             | NaOH   | 97%           | Vetec              |
| Dicloridrato de Zinco          | ZnCl <sub>2</sub>                                    | 98%           | Vetec              |

Tabela 2. Materiais e suas quantidades utilizados na produção de 3g de amostras de ZM do método precursores poliméricos.

|                     | <b>ZM10</b> | <b>ZM20</b> | <b>ZM30</b> | <b>ZM40</b> |
|---------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Nitrato de zinco    | 0,0349 mol  | 0,0327 mol  | 0,0304 mol  | 0,0278 mol  |
| Nitrato de magnésio | 0,0039 mol  | 0,0082 mol  | 0,0130 mol  | 0,0185 mol  |
| Ácido cítrico       | 0,1163 mol  | 0,1152 mol  | 0,1303 mol  | 0,1386 mol  |
| Etilenoglicol       | 14,89 g     | 15,71 g     | 17,212 g    | 17,507 g    |

### 3.1.2 Método de Co-precipitação

Neste método, foram obtidas suspensões, baseadas na hidrólise de um alcóxido ou sal dos metais de interesse. O primeiro passo foi dissolver o reagente de partida em um solvente (por exemplo, água) sob constante agitação. Nessa etapa, puderam ser adicionados templates ou surfactantes ao frasco reacional, também sob agitação, a fim de controlar o crescimento de partículas e obter materiais nanoestruturados [72]. A seguir, foi adicionado ao frasco contendo os reagentes de partida uma base como o NaOH ou o NH<sub>4</sub>OH, para precipitação dos respectivos cátions na forma de hidróxidos. A escolha da base, bem como sua concentração dependeu dos resultados obtidos em relação à formação de fase, tamanho e forma das partículas dos pós dopados [72].

Utilizou-se 0,0504 mol de nitrato de zinco hexahidratado (Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>H<sub>2</sub>O) com 0,0857 mol de Hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) e em seguida diluiu-se o nitrato de zinco em 300 ml de água destilada sob agitação (10 minutos). Depois disso foi adicionado NaOH na mistura e deixou-se agitar por seis horas em uma capela na temperatura ambiente. Então, foi lavado até atingir o pH 7,0 em uma centrífuga e secado na estufa até 60 °C. Nesta etapa obtivemos as nanopartículas de ZnO pelo método co-precipitação (ZnO\_coop).

### 3.1.3 Método Solvotermal

Outro método utilizado na obtenção de amostras nesse trabalho foi o método solvotermal, muito versátil para a obtenção de alguns nanomateriais, pois é um processo de rota química. Nesse método, ao invés de água (caso do hidrotermal), utiliza-se outro solvente, como o etilenoglicol. Ele é baseado na co-precipitação controlada de uma base diluída em um solvente, gerando reações químicas favoráveis à síntese de cristais, e obtendo fases puras sem precisar atingir altas temperaturas nessas reações. Outra vantagem é o controle rigoroso sobre os fatores que alteram a reação, tais como: pH, pressão, concentrações dos íons presentes no meio reacional [8].

A mistura homogênea dos reagentes em solução leva à formação de um precipitado referente ao material na forma micrométrica em lugar dos nanocristais [14]. Ele facilita a obtenção de produtos com tamanhos, cristalinidade e morfologias específicas. Contudo, para a síntese de alguns

materiais, esse método pode gastar tempos relativamente longos para obtenção do material puro. Uma solução encontrada nesse trabalho para a questão do tempo foi a utilização de um micro-ondas (Figura 5) como fonte de aquecimento, onde não há alteração na qualidade do produto e o tempo utilizado no processo é bem menor. Esse método tem sido bastante utilizado em várias áreas da química, biologia, indústria, nanotecnologia, entre outros e o seu baixo custo é o principal fator responsável por isso [15-19]. O método solvotermal assistido por microondas (utilizado na preparação de amostras para esse trabalho) é baseado no acoplamento direto das moléculas do solvente com o campo magnético na região das microondas, assim, a irradiação por microondas induz a uma rotação molecular resultante do alinhamento de dipolo do solvente com a oscilação do campo eletromagnético externo [8].

Dicloridrato de zinco ( $ZnCl_2$ ) foi diluído no etilenoglicol com solução de hidróxido de sódio (NaOH). A solução precursora foi tratada termicamente no forno microondas a 140 °C durante 10min com a taxa de 40 °C/min. Então, foi lavada e secada até 80 °C por 12 horas. Nesta etapa obtivemos as nanopartículas de ZnO pela método solvotermal (ZnO\_ST). Os reagentes químicos utilizados na síntese solvotermal são apresentados na Tabela 1.



Figura. 5 - Microondas modificado utilizado no processo Solvotermal. Fonte: Fornecido pelo autor.

## 3.2 Técnicas de Caracterização

Nesta seção, serão apresentadas as técnicas de caracterização utilizadas neste trabalho.

### 3.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A difração de raios X é umas das mais importantes técnicas de caracterização microestrutural de materiais cristalinos, encontrando aplicação em diversos campos, mais principalmente na área de ciências e engenharia de materiais [20]. Ao atingirem um material, os raios X podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons de um átomo. O fóton do raio X após a colisão com o elétron muda sua trajetória, mantendo, porém, a mesma fase e energia do fóton incidente. Pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida.

Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira sistemática, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, pode-se verificar que as relações de fase entre os espalhamentos tornam-se periódicas e que efeitos de difração de raios X podem ser observados em vários ângulos. Considerando dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de raios X (interferência construtiva ou na mesma fase) vão depender da diferença de caminho percorrido pelos raios X e o comprimento de onda da radiação incidente [20]. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, ou seja,

$$n\lambda = 2d \operatorname{sen}\theta \quad (I)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  é um número inteiro,  $d$  é a distância interplanar para o conjunto de planos  $h,k,l$  (índices de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$  é o ângulo de incidência dos raios X [20]. A Figura 6 representa um esquema de difração de raios X em uma estrutura cristalina.

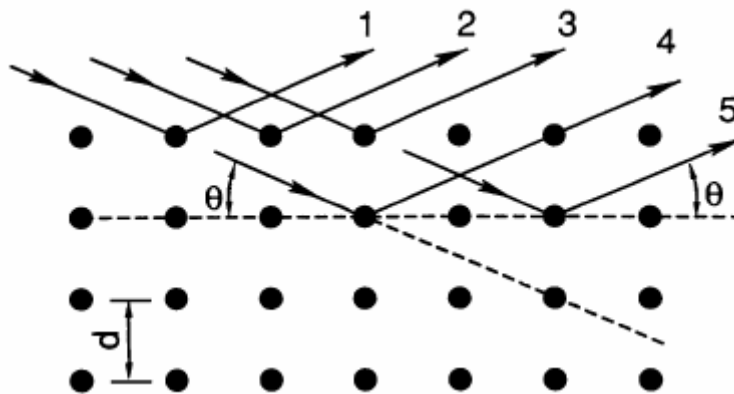


Figura.6 – Esquema representativo de difração em estruturas cristalinas. Reprodução da referência [20].

Existem varias maneiras de se aplicar essa técnica, como: determinação de parâmetros da célula unitária, orientação de cristalitos (textura) tamanho dos cristalitos, tensão residual, identificação da fase e cristalina e quantificação de fases.

Após cada tratamento térmico foram realizadas as medidas de difração de raios-X (Difratômetro Rigaku Rotaflex RU200B, radiação  $K\alpha$  do cobre – 50 KV, 100 mA, 1,5405 Å) para a determinação das fases cristalinas das amostras. O uso desta técnica ocorreu com o intuito de determinação de qual fase descreve a estrutura do material, assim como determinação de parâmetros de rede e posições atômicas. O conhecimento da estrutura desses materiais é fundamental para a correlação com as propriedades físicas dos mesmos.

### 3.2.2 Espectroscopia Raman

A técnica de Espectroscopia Raman nos dá informação a respeito dos modos vibracionais da estrutura, e a partir da indexação desses modos pode-se também utilizá-la como técnica complementar de caracterização microestrutural. Os espectros foram obtidos em um microscópio confocal (que permite a obtenção de imagens de alta resolução através de cortes ópticos) WiTec, modelo Alpha 300 S – A/R. As amostras foram excitadas com um laser de  $Ar^+$  (514,5 nm / 15 mW).

### 3.2.3 Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) fornece informações de identificação e morfologia das amostras com alta resolução. Como o nome já indica, o MEV varre o feixe de elétrons através da superfície da amostra, apenas variando a bobina de exploração corrente [21]. A técnica de MEV permite que as características morfológicas dos materiais sejam estudadas, como forma, e homogeneidade superficial.

A caracterização microestrutural foi realizada em um microscópio eletrônico de varredura de alta resolução Zeiss Sigma operando a 3 kV. A distribuição de tamanho de grão foi determinada para cada amostra e depois ajustada utilizando uma função de distribuição Gaussiana.

### 3.2.4 Espectroscopia de Absorção de Raios X: XANES e EXAFS

XANES (X-ray Absorption Near-Edge Structure) e EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) são técnicas espectroscópicas capazes de nos dar a “impressão digital” dos estados químicos e da estrutura eletrônica local dos átomos incorporados na matriz semicondutora mesmo em baixas concentrações. O valor absoluto da energia da borda de absorção contém informação a respeito do estado de oxidação (ou valência) dos elementos investigados e a análise dos espectros de absorção dos diferentes átomos das composições é capaz de mostrar informações concisas a respeito dos constituintes químicos e detalhes pertinentes à banda de condução do material.

Essa é uma técnica muito poderosa para a investigação de estruturas locais e fornece informação estrutural adicional significativa em materiais. Embora os dados estruturais locais oferecidas por XAS geralmente não são suficientes para construir um modelo estrutural como um todo, muitas vezes fornece informações valiosas sobre as peculiaridades estruturais locais e isso pode ser muito útil para interpretar propriedades fotoluminescentes [22].

A espectroscopia de absorção de raios X é baseada fundamentalmente em promover o efeito fotoelétrico através da incidência de raios X no material. Então, um fóton de uma determinada energia atingirá a amostra e é absorvido, quando a energia desse fóton é suficiente para excitar o elétron, ou seja,

promovê-lo de um nível mais profundo para um nível desocupado. A taxa de absorção de energia do material aumenta ligeiramente e o espectro de absorção em função da energia incidente apresenta um salto (Figura 7). Quando ocorre esse salto, ele é a representação da borda de absorção do material analisado, no caso, se o elétron é excitado do nível 1s, a borda de absorção é a K. Se um elétron for retirado do nível  $n = 2$ , a borda de absorção será a L e assim por diante [8, 48].

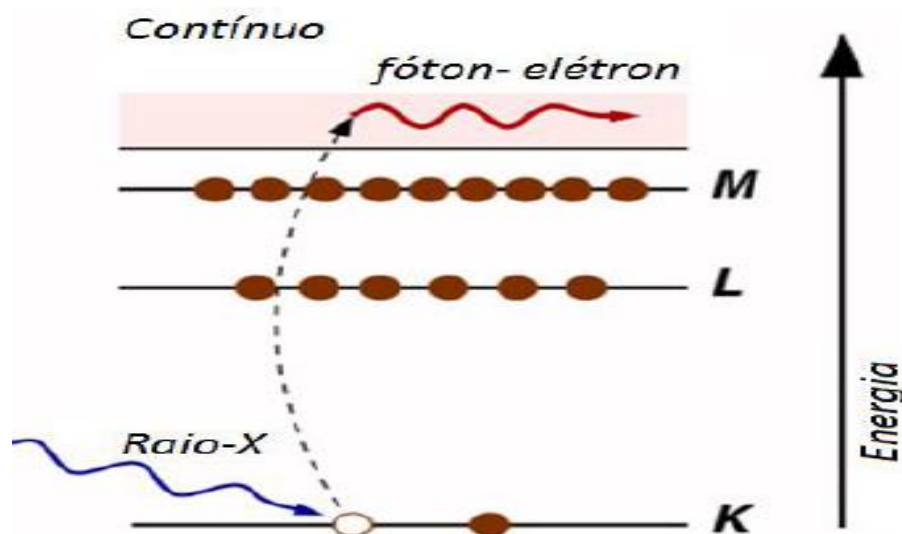


Figura. 7 Esquemática do processo que ocorre na espectroscopia de absorção de raios x. Fonte: Reprodução da referência [8].

A fim de analisar esse espectro é preciso dividi-lo em duas regiões: a região XANES (do inglês X-Ray Absorption Near Edge Structure) e a região EXAFS (do inglês Extended X-Ray Absorption Fine Structure). Nota-se na figura 8, a região XANES compreende a região ao redor da borda de absorção, compreendendo a região de pré-borda e uma pequena parcela após a região da borda de absorção (após o salto). Para valores logo acima da borda de absorção, o elétron é excitado para os primeiros estados desocupados acima do nível de Fermi [48]. Assim, a região do espectro equivalente a XANES contém informações a nível eletrônico, de caráter mais qualitativo tais como grau de hibridização e estado de oxidação. Para energias do fóton superiores a energia de ligação do elétron, esse possui energia cinética não nula, podendo assim se deslocar pelo material e acaba interagindo com os átomos ao redor



do átomo absorvedor. O resultado dessa interação, considerando o comportamento ondulatório do elétron interagindo com os átomos vizinhos, é que aparecem oscilações no coeficiente de absorção para energias do fóton logo após a borda de absorção. Observando através da Figura 8, a região que corresponde a essas oscilações, é chamada de EXAFS e contém informações sobre a estrutura atômica em torno do átomo absorvedor, como por exemplo: número de primeiros vizinhos, distância média aos primeiros vizinhos e também desordem estrutural [8].

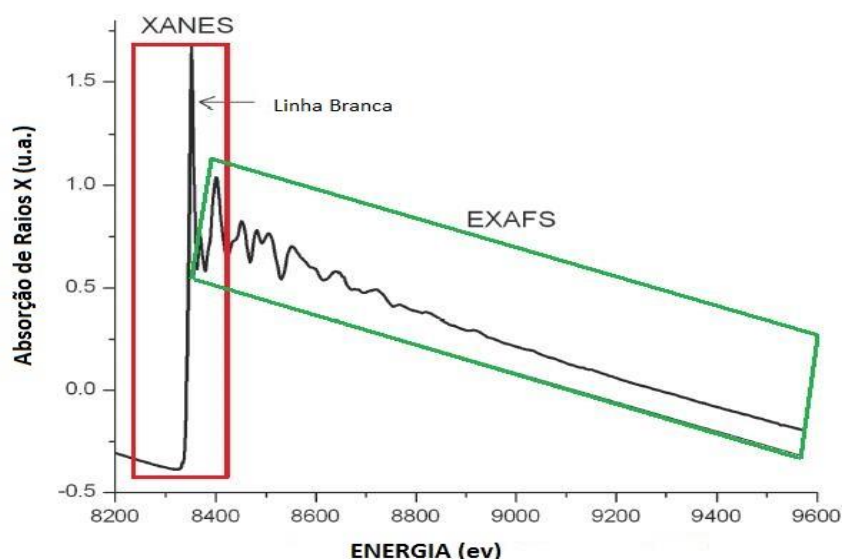


Figura. 8 – Espectroscopia de Absorção de raios X – Região dividida entre XANES e EXAFS. Fonte: Fornecido pelo autor.

Os espectros de absorção de raios X da borda k (9659 eV) foram coletados no laboratório LNLS (Laboratório Nacional de Luz Síncrotron) usando a linha de luz D04B-XAS1. O anel de armazenamento LNLS foi operado a 1,36 GeV e 100-160 mA. Os espectros foram recolhidos em modo de transmissão utilizando um monocromador de corte de canal de Si (111) à temperatura ambiente. Os espectros normalizados XANES e EXAFS foram extraídos com o programa MAX - Cherokee, enquanto que o ajuste e comparação das curvas do EXAFS teórico e experimental foram realizados com o programa MAX - Roundmidnight. Os espectros teóricos XANES e EXAFS foram calculados pelo programa FEFF9, cujos arquivos de entrada foram obtidos a partir do software MAX - CRYSTALFFREV, que leva em

consideração a substituição de desordem e vacâncias aleatórias na estrutura [34, 35].

### **3.2.5 Fotoluminescência**

A análise das bandas de emissão em uma medida de luminescência traz também informação importante a respeito da densidade de defeitos presentes na amostra através da formação de níveis aceitadores ou doadores. Da mesma maneira a qualidade da cristalinidade pode muito bem ser avaliada através da eficiência de emissão. Os espectros de fotoluminescência foram recolhidos à temperatura ambiente com um monocromador térmico Jarrell-Ash Monospec e um fotomultiplicador Hamamatsu R446. Utilizou-se o comprimento de onda de 350,7 nm de um laser de íons de criptônio (Coherent Innova); A potência do laser foi mantida a 200 mW.

## 4 RESULTADOS

Nesta seção, serão analisados e discutidos todos os resultados obtidos através das técnicas de caracterização e métodos de preparação das amostras. Na Tabela 3 são mostradas as abreviações das amostras preparadas nesse trabalho que são utilizadas nesta seção de resultados e discussão.

Tabela 3. Símbolos das amostras utilizadas neste trabalho.

| <b>Símbolos</b> | <b>Amostra</b>   |
|-----------------|--|
| ZnO_PP_400      | ZnO preparado pelo método precursores poliméricos calcinado a temperatura de 400 °C.                     |
| ZnO_PP_500      | ZnO preparado pelo método precursores poliméricos calcinado a temperatura de 500 °C.                     |
| ZnO_PP_600      | ZnO preparado pelo método precursores poliméricos calcinado a temperatura de 600 °C.                     |
| ZnO_PP_700      | ZnO preparado pelo método precursores poliméricos calcinado a temperatura de 700 °C.                     |
| ZM              | Amostras de ZnO dopadas com Mg.  |
| ZM10            | ZnO dopado com 10% de magnésio preparado pelo método precursores poliméricos. Tratamento térmico 700° C. |
| ZM20            | ZnO dopado com 20% de magnésio preparado pelo método precursores poliméricos. Tratamento térmico 700° C. |
| ZM30            | ZnO dopado com 30% de magnésio preparado pelo método precursores poliméricos. Tratamento térmico 700° C. |
| ZM40            | ZnO dopado com 40% de magnésio preparado pelo método precursores poliméricos. Tratamento térmico 700° C. |
| ZnO_coop        | ZnO preparado pelo método de co-precipitação.  |
| ZnO_ST          | ZnO preparado pelo método solvotermal.   |

#### 4.1 Difração de Raios X (DRX)

Na Figura 9 são mostrados os difratogramas de raios X das amostras ZnO preparadas por Precursores Poliméricos (ZnO\_PP) calcinadas a diferentes temperaturas e pelos métodos solvotermal assistido por microondas (ZnO\_ST) e co-precipitação (ZnO\_coop).

Os picos de difração observados na Figura 9 correspondem à estrutura hexagonal wurtzita do ZnO de grupo espacial P63mc e para todos os métodos de preparação as amostras de composição ZnO cristalizam completamente sem a presença de fases espúrias. Observa-se que conforme o aumento da temperatura, acontece uma redução na largura dos picos das amostras ZnO\_PP. Esse resultado indica um aumento no tamanho de partícula com o aumento da temperatura de calcinação.

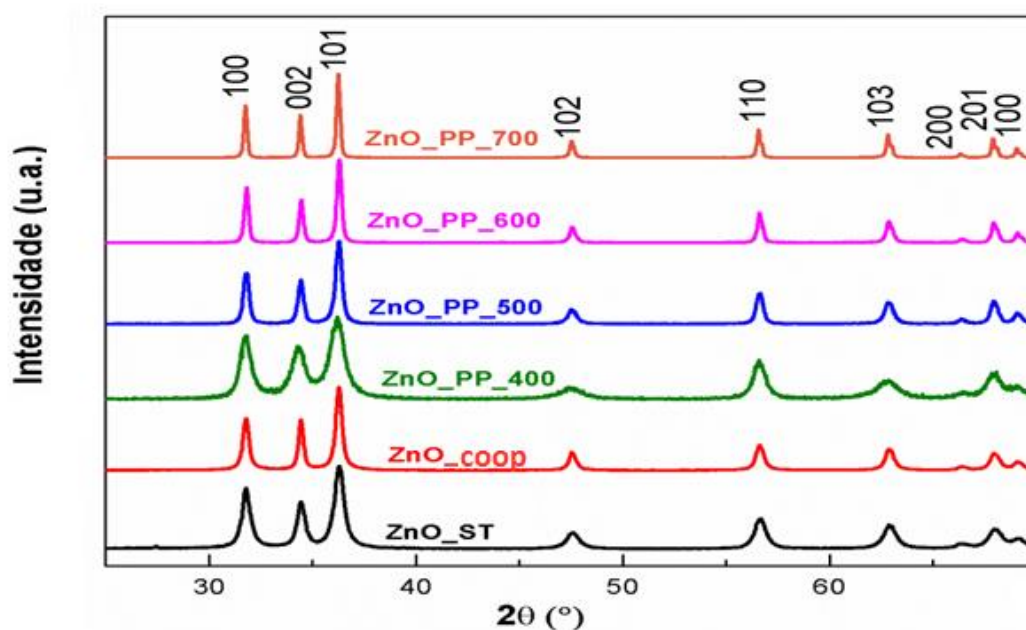


Figura. 9 - Difração de raios X para as amostras de ZnO preparadas pelo método precursores poliméricos a diferentes temperaturas de calcinação e pelos métodos co-precipitação e solvotermal. Fonte: Fornecido pelo autor.

Na Figura 10 são mostrados os difratogramas das amostras dos pós de  $Zn_{1-x}Mg_xO$  preparadas pelo método dos precursores poliméricos. Como pode ser observado, a análise da difração de raios X (DRX) mostra que depois de dopar o ZnO com Mg a estrutura continua hexagonal (tipo wurtzita, grupo espacial:  $P63mc$ ) de acordo com a ficha cristalográfica JCPDS No. 36-1451.

Porém, as amostras dopadas com 10% e 20% de Mg ainda apresentam uma fase única, já nos casos de 30% e 40% pode-se observar o aparecimento de uma segunda fase (representado pelo \* na Figura 10). A literatura aponta que existiria um limite de solubilidade na incorporação de Mg no ZnO [1]. Utilizando o software *Mercury*® [69] e baseado no trabalho de Sasaki *et al.*, encontramos que a segunda fase é formada por MgO [23] e esse limite de solubilidade está entre 20% e 30%.

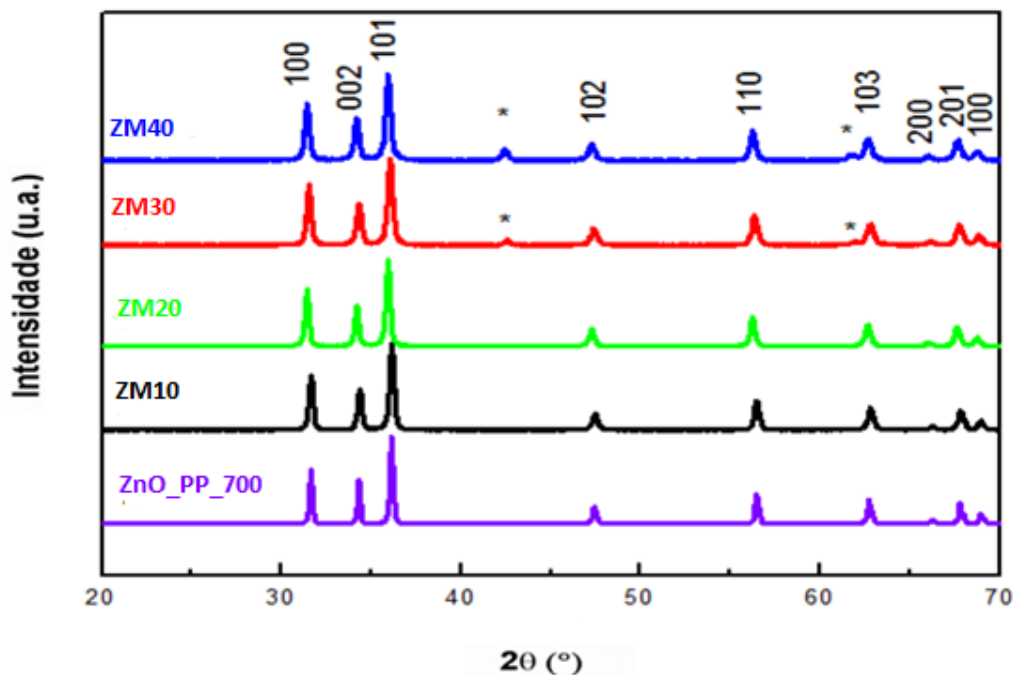


Figura.10 - Difração de raio X nas amostras de ZnO puro e com diferentes concentrações de Mg (10%,20%,30% e 40%) preparadas pelo método precursores poliméricos. Fonte: Fornecido pelo autor.

## 4.2 Espectroscopia Raman

As amostras ZnO também foram caracterizadas por espectroscopia Raman. Na Figura 11 são identificados três modos principais do ZnO em torno de 328, 380 e 437  $\text{cm}^{-1}$  correspondentes aos modos  $E_2(\text{H}) - E_2(\text{L})$ ,  $A_1(\text{TO})$  e  $E_2(\text{H})$ , respectivamente. A presença dos principais modos vibracionais do ZnO nas amostras confirma a estrutura hexagonal da wurtzita em todas as composições, corroborando com os resultados de difração de raios X. Os modos  $A_1$  e  $E_1$  são divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo  $E_2$  (não polar) possui duas frequências,  $E_2(\text{H})$  e  $E_2(\text{L})$  que estão associados aos modos vibracionais da sub-rede de oxigênio e do zinco respectivamente.

É possível observar que a largura à meia altura dos modos Raman aumenta e sua intensidade diminui principalmente para a amostra ZnO\_ST. Esta amostra apresenta menor tamanho do cristalito e esse comportamento nos modos Raman seria decorrente de tensões adicionadas à rede com a diminuição do tamanho de partícula. Comportamento semelhante é observado para amostras ZnO\_PP em função da temperatura de calcinação.

Também observa-se um modo largo em torno de 577  $\text{cm}^{-1}$ , o qual pode ser atribuído à mistura dos fônons LO dos modos  $A_1$  e  $E_1$ . Em geral os modos  $A_1(\text{LO})$  e  $E_1(\text{LO})$  são muito pouco intensos devido a interferência destrutiva entre os potenciais de deformação e interação Fröhlich [73]. Entretanto a desordem cristalina induzida por impurezas e defeitos pode resultar na amplificação desses modos devido à quebra das regras de seleção. Uma maior intensidade neste modo é observada em diferentes sistemas e são atribuídos a complexos envolvendo defeitos intrínsecos, tais como as vacâncias de oxigênio e zinco intersticial [68].

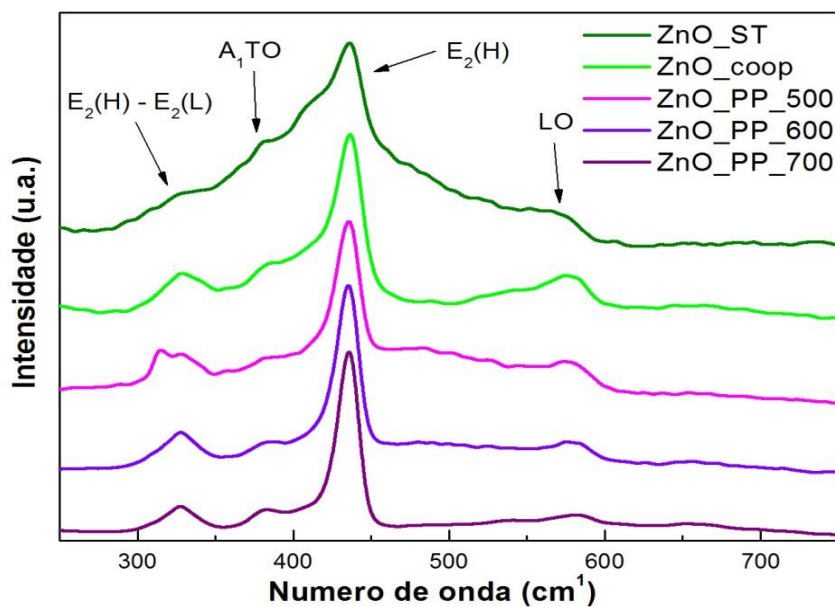


Figura 11 – Espectroscopia Raman com identificação dos modos vibracionais para as amostras ZnO\_PP\_500, ZnO\_PP\_600, ZnO\_PP\_700, ZnO\_ST e ZnO\_coop. Fonte: Fornecido pelo autor.

A região destacada na Figura 12 ( $3200 \text{ cm}^{-1} - 3800 \text{ cm}^{-1}$ ) trata-se de um planalto irregular observado no espectro das amostras ZnO\_coop e ZnO\_ST, devido a formação de  $\text{Zn}(\text{OH})_2$ , em acordo com o observado na seção anterior.

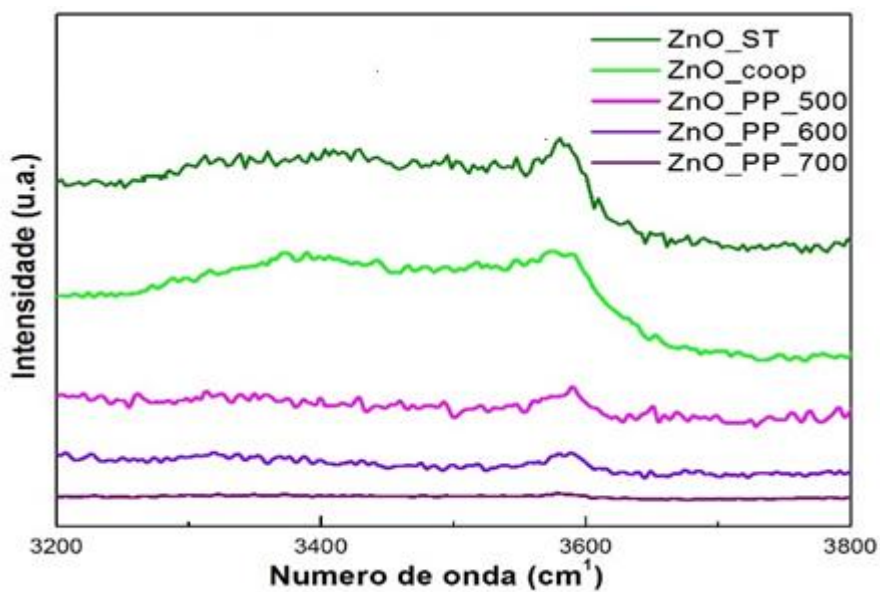


Fig. 12 – Espectroscopia Raman para as amostras ZnO\_PP\_500, ZnO\_PP\_600, ZnO\_PP\_700, ZnO\_ST e ZnO\_coop. Fonte: Fornecido pelo autor.

### 4.3 Microscópio eletrônico de varredura (MEV)

A fim de avaliar a morfologia composta do ZnO preparado pelos métodos dos precursores poliméricos, solvotermal e co-precipitação, foi utilizado o microscópio eletrônico de varredura (MEV). A Figura 13 mostra os pós de ZnO tratados termicamente a diferentes temperaturas e métodos de preparação. Foram realizadas 100 medidas em cada uma das imagens da Figura 13 e os valores com os tamanhos médio das partículas calculados a partir dessas medidas se encontram na Tabela 4.

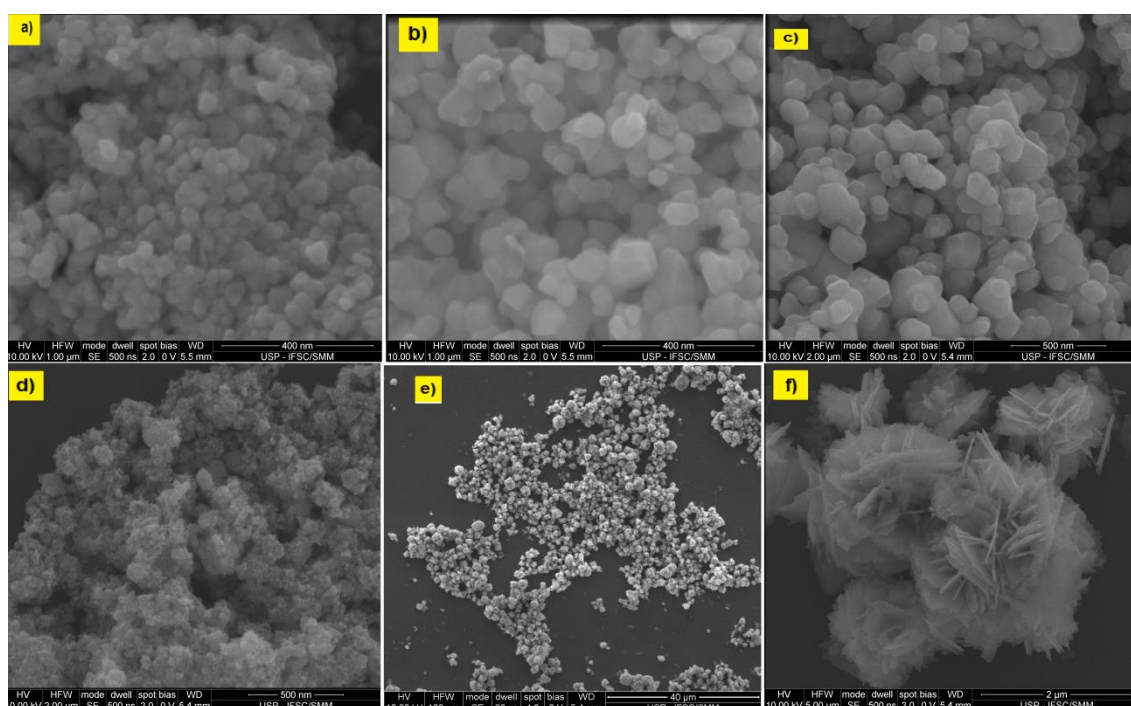


Figura 13. Imagens obtidas pelo Microscópio eletrônico de varredura (MEV). a) Amostras do ZnO\_PP nanométrico calcinadas a 500° C. b) Amostras do ZnO\_PP nanométrico calcinadas a 600° C. c) Amostras do ZnO\_PP nanométricos calcinadas a 700° C. d) Amostra do ZnO\_ST. e) Amostra do ZnO\_coop (observa-se o formato de esferas). f) Região ampliada das esferas de ZnO\_coop da Figura e) (são observadas estruturas no formato de placas). Fonte: Fornecido pelo autor.

O tamanho médio de partícula calculado para a amostra ZnO\_PP calcinada a 500° C é igual a 47,92 nm. Como esperado, com o aumento da



temperatura de calcinação, o tamanho da partícula aumenta e foram determinados os tamanhos médios de 66,67 nm e 123,79 nm para as temperaturas de calcinação de 600 °C e 700 °C, respectivamente. Para a amostra ZnO\_ST, são formados aglomerados e é possível avaliar pela imagem que as partículas que formam esses aglomerados estão na faixa dos 40 nm, em acordo com a espectroscopia Raman que apontou pequeno tamanho para essas amostras. A amostra ZnO\_coop apresenta formas esféricas ( imagem (e) da Figura 13) da ordem de aproximadamente 2408 nm. A imagem (f) da Figura 17 apresenta a imagem ampliada dessas esferas, cujo formato aparenta ser de placas com largura em torno de aproximadamente 30 nm. A Figura 14 apresenta um exemplo (ZnO\_PP\_500°C) de um dos gráficos obtidos estatisticamente para uma determina imagem das amostras.

Tabela 4. Tamanho médio das partículas ZnO\_PP\_500, ZnO\_PP\_600, ZnO\_PP\_700, ZnO\_ST e Zn\_coop.

| <b>Imagem das amostras</b> | <b>Tamanho médio das partículas</b> |
|----------------------------|-------------------------------------|
| ZnO_PP calcinado à 500 °C  | 47,92 nm                            |
| ZnO_PP calcinado à 600 °C  | 66,67 nm                            |
| ZnO_PP calcinado à 700 °C  | 123,79 nm                           |
| ZnO_ST                     | 42,91 nm                            |
| ZnO_coop (esferas)         | ~ 2408 nm                           |

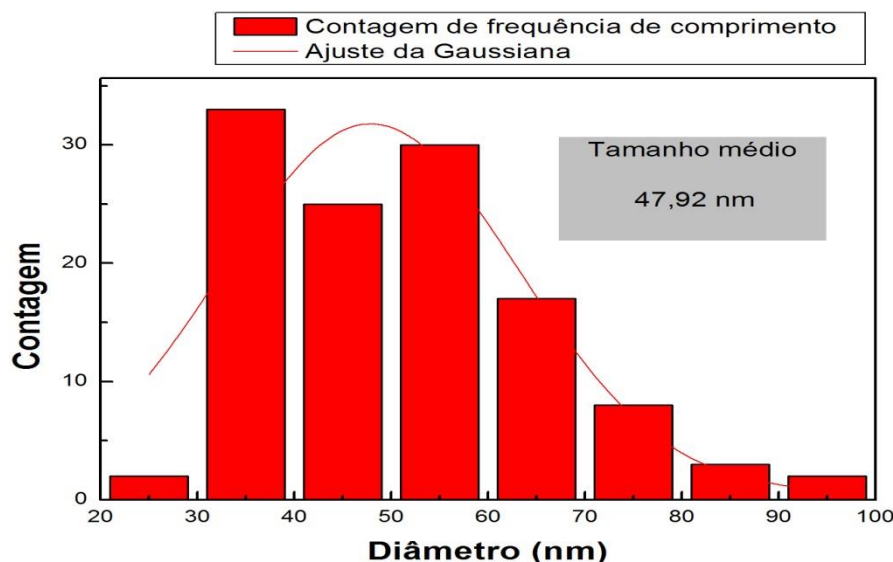


Figura 14 - Representação ilustrativa do gráfico obtido estatisticamente do tamanho médio das partículas. Nesse caso a imagem exemplo é da imagem a) da Figura 13 - (ZnO\_PP\_500). Fonte: Fornecido pelo autor.

#### 4.4 Espectroscopia de Absorção de raios-X (XAS)

Na Figura 15, os espectros de XANES normalizados na borda K de Zn são mostrados para as amostras de ZM. Esses espectros da borda K exibem formas similares e características previamente relatados para ZnO tetraédrico coordenado [32,33]. A Figura 16 é a região ampliada da Figura 15 que apresenta a evolução da intensidade do pico em relação à linha branca máxima para o conjunto de amostras. À medida que os íons de Mg são incorporados à matriz de ZnO, o pico da linha branca diminui. Para a compreensão deste comportamento, obteve-se o espectro de XANES calculado para o composto de ZnO utilizando o código FEFF *ab initio* [34,35]. Este espectro é mostrado na Figura 17 e, como pode ser visto, reproduz satisfatoriamente os espectros experimentais. Os arquivos de entrada para o código FEFF com raio de cluster de 6,0 Å (Figura 18) foram gerados usando o software CRYSTALFFREV [36] e os dados de DRX. Os espectros e XANES calculados foram também obtidos variando as taxas de ocupação dos sítios de Zn e de O e incorporando aleatoriamente átomos de Mg no sítio de Zn à matriz de ZnO.

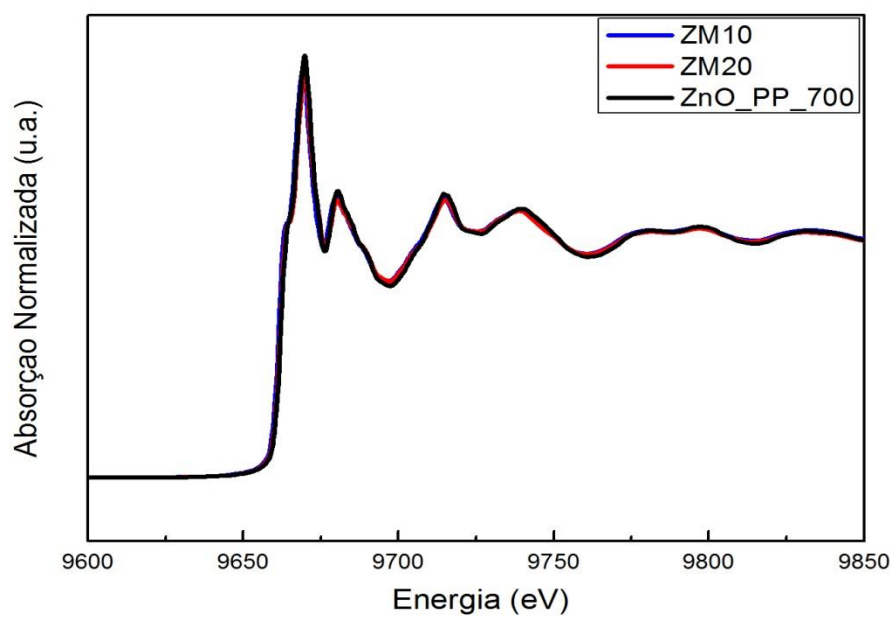


Figura 15 - Espectros experimentais de XANES normalizados das amostras de ZnO puro e dopado com Mg. Fonte: Fornecido pelo autor.

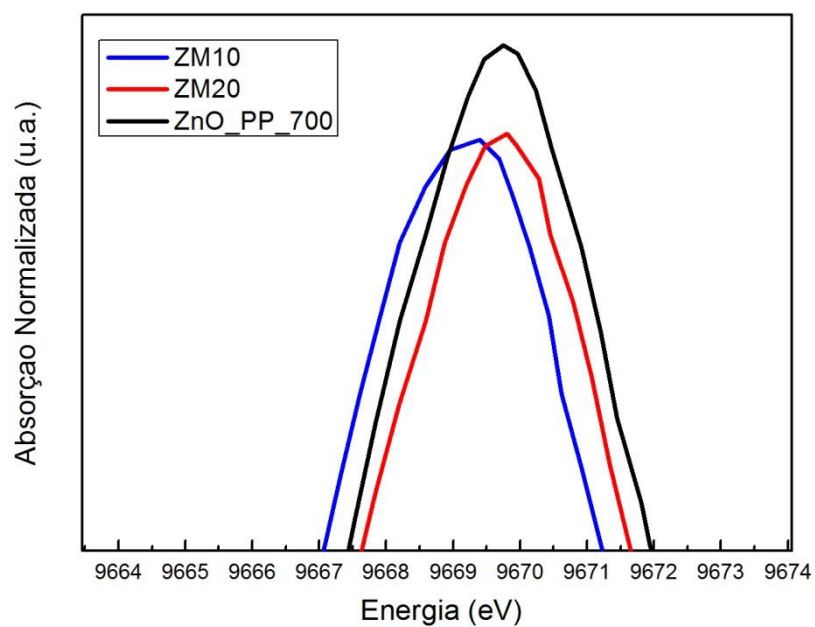


Figura 16 - Região ampliada da Figura 15 - detalhes da linha branca desses espectros. Fonte: Fornecida pelo autor.

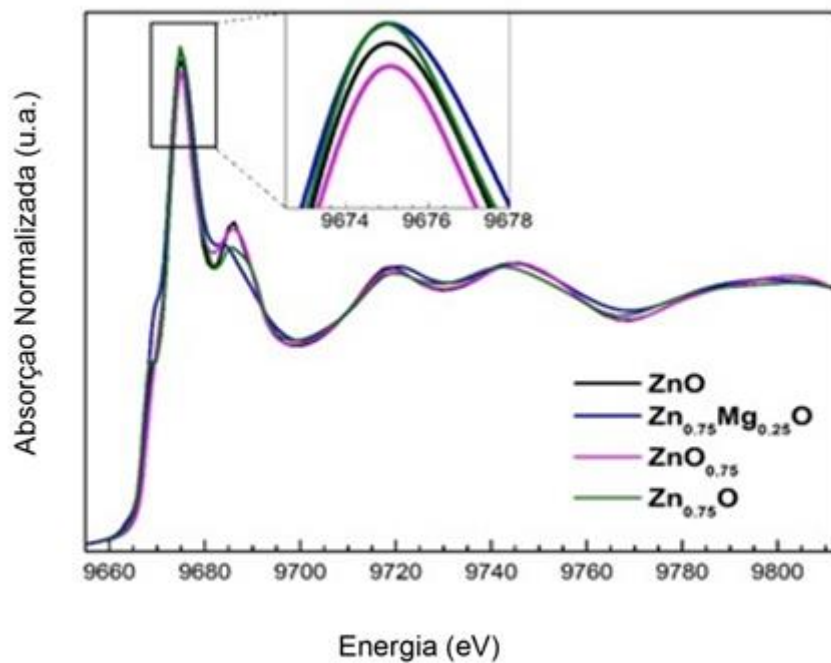


Figura 17 - Espectro de XANES calculado com dados cristalográficos gerando espectros teóricos para as composições: ZnO, Zn<sub>0.75</sub>Mg<sub>0.25</sub>O, ZnO<sub>0.75</sub> e Zn<sub>0.75</sub>O. Fonte: Fornecido pelo autor.

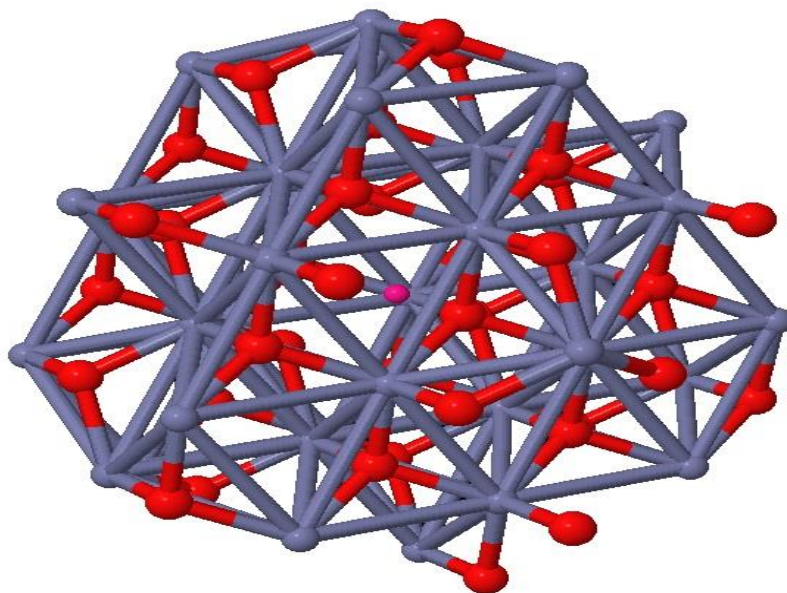


Figura 18 - Cluster ZnO – XANES de raio 6 Å usado no calculo teórico do espectro teórico. Fonte: fornecido pelo autor.

Na Figura 17, os espectros marcados como  $Zn_{0.75}O$  e  $ZnO_{0.75}$  representam os espectros XANES calculados com taxas de ocupação de 0,75 no sítio do Zn ou O, respectivamente. O espectro marcado com  $Zn_{0.75}Mg_{0.25}O$  representa uma composição com 25 % de Mg.

Como pode ser visto na Figura 16, a intensidade da linha branca aumentou à medida que a taxa de ocupação no local de Zn diminuiu ou o teor de Mg aumentou para os espectros calculados. Este aumento nos espectros calculados pode estar relacionado com o fato de que o XANES na borda K aqui reproduz a distribuição de densidade dos estados de tipo p desocupados em torno de átomos de Zn. A redução da concentração atômica de Zn causa uma maior localização dos estados tipo p e, conseqüentemente, ressonâncias mais nítidas [37]. Por outro lado, a diminuição da taxa de ocupação no sítio de O nos cálculos de XANES resultou em um pico de linha branca com menor intensidade, de acordo com o comportamento observado para nosso conjunto de amostras. Assim, os espectros XANES calculados indicam que as diminuições na intensidade do pico da linha branca para as amostras ZM nanoestruturadas com o aumento do teor de Mg (Figura 15) poderiam estar associadas com a diminuição da taxa de ocupação no sítio de O. Em outras palavras, as mudanças na região da linha branca podem ser atribuídas à formação de vacância de oxigênio como resultado da substituição de íons  $Zn^{2+}$  pelos íons  $Mg^{2+}$ . Ademais, esses resultados também sugerem que as vacâncias de oxigênio se formaram perto dos íons de Zn.

Nesta situação, onde acontece substituição heterovalente, não se esperava atribuir esse comportamento devido as vacâncias de oxigênio (tanto esse menor pico na linha branca como a maior emissão nos picos de fotoluminescência (seção 4.5 – Figura 26)), então existe a possibilidade que podemos atribuir a Mg intersticial [80].

As Figuras 19 e 20 representam o espectro XANES para as amostras preparadas pelos diferentes métodos (PP, ST e coop). Nota-se que comparados ao ZnO padrão microcristalino, os três métodos apresentam uma diminuição na intensidade dos picos na linha branca, assim como ocorre com as amostras dopadas com Mg, relacionadas com as vacâncias de O geradas no processo.

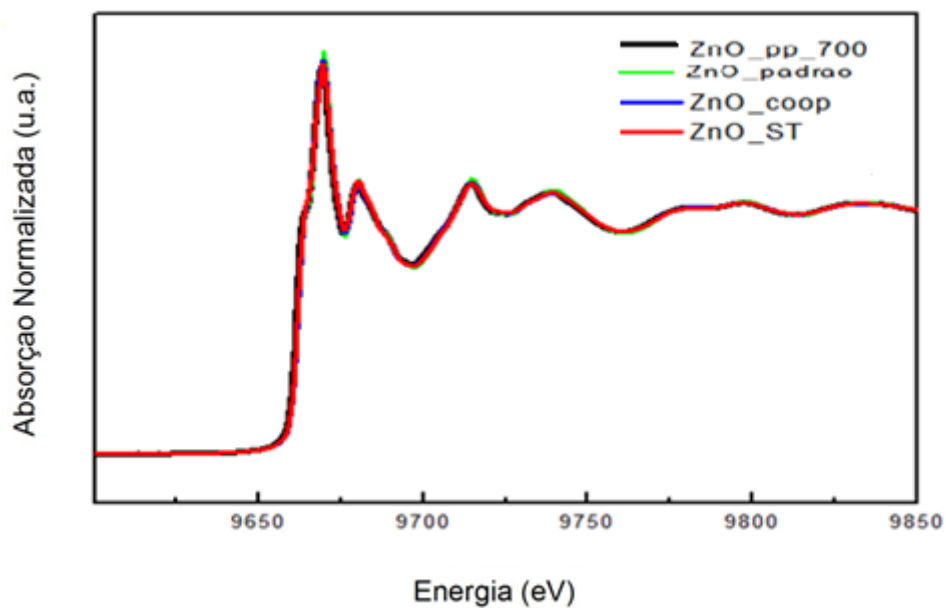


Figura 19 - Espectros experimentais de XANES normalizados das amostras de ZnO\_padrão\_micrométrico, ZnO\_PP\_700, ZnO\_coop e ZnO\_ST. Fonte: Fornecido pelo autor.

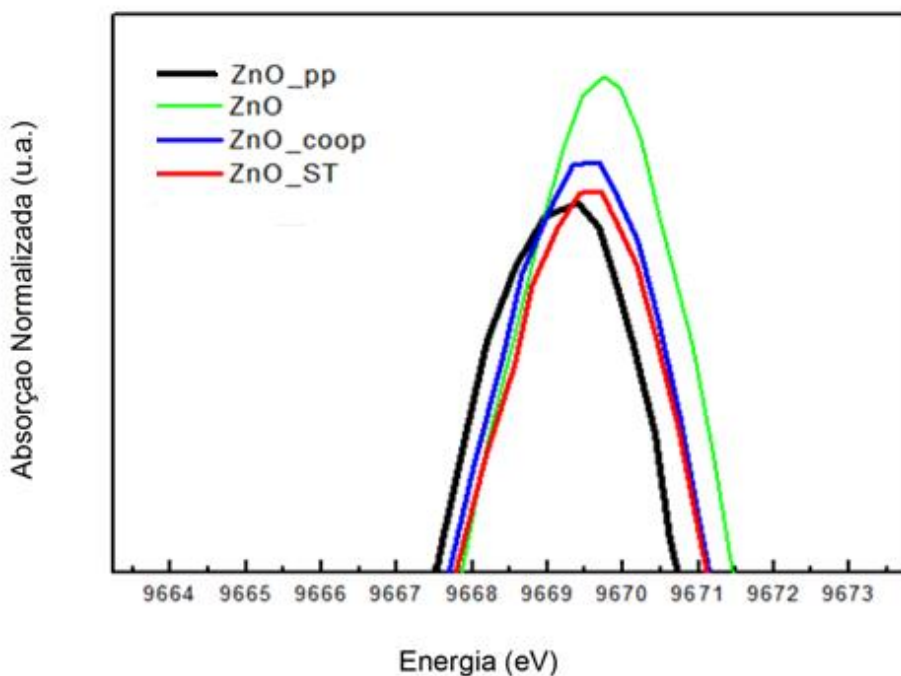


Figura 20 - Região ampliada da Figura 19 - detalhes da linha branca desses espectros. Fonte: Fornecida pelo autor.

Os dados estruturais de curto alcance fornecidos pela absorção de raios X na região EXAFS oferecem uma visão específica de elementos, fornecendo informações quantitativas sobre o número, posição e identidade dos átomos que circundam o elemento absorvente, bem como desordem estrutural nas esferas de coordenação. Para obter informação quantitativa da estrutura local em torno dos átomos de Zn, espectros EXAFS foram obtidos a partir da transformada de Fourier inversa da região entre 1,0 e 5,0 Å para se ajustar utilizando um modelo teórico calculado a partir do código FEFF9 e informação cristalográfica de acordo com as medições DRX.

As transformadas de Fourier experimentais e ajustadas das amostras ZM nanoestruturadas são mostradas nas Figuras 21 e 22, respectivamente.

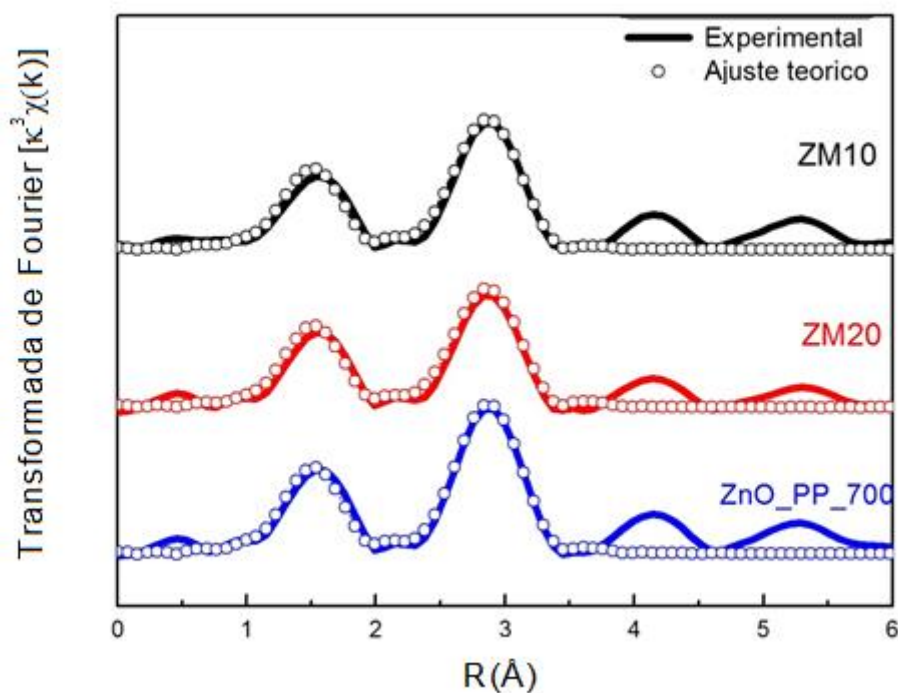


Figura 21 – Transformada de Fourier experimental e calculada para as amostras ZnO\_PP\_700, ZM10 e ZM20. Fonte: Fornecido pelo autor.

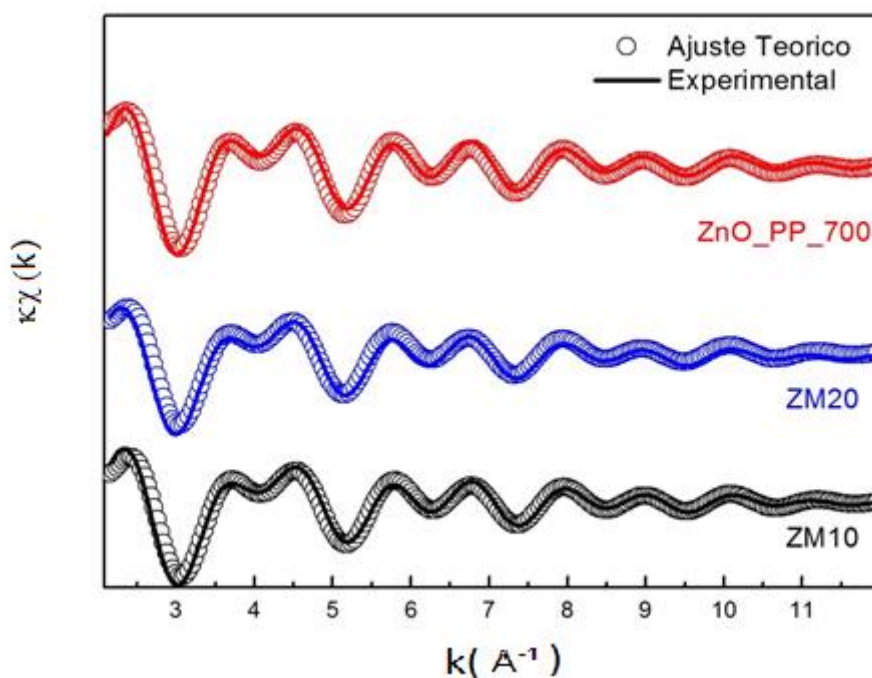


Figura 22 - Espectros EXAFS ajustados e experimentais para os diferentes métodos de preparação das amostras de ZnO\_PP\_700, ZM10 e ZM20. Fonte: Fornecido pelo autor.

Em todos os ajustes, consideramos caminhos de difusão simples para todas as camadas correspondentes: as primeiras (quatro átomos de O), as segundas (6 átomos de Zn), terceiras (6 átomos de Zn) e quartas (10 átomos de O) em torno do átomo absorvedor de Zn de acordo com a estrutura hexagonal wurtzita grupo espacial  $P63mc$ . O número de parâmetros livres foi mantido menor que o número de pontos independentes, que é definido como:

$$N_{ind} = \frac{2\Delta R\Delta k}{\pi} \quad (IV)$$

onde  $\Delta R$  é a largura do filtro no espaço  $R$  e  $\Delta k$  é o intervalo do ajuste na espaço  $k$  [38]. A confiabilidade do ajuste é determinada por um fator de qualidade (FQ). Esse fator de qualidade e o número de coordenação ( $N$ ), as distâncias interatômicas ( $R$ ) e o fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ) em relação aos ajustes são mostrados na Tabela 6.

De acordo com o modelo estrutural, o primeiro pico intenso, entre 1,0 e 2,0 Å nas transformadas de Fourier corresponde à interação de difusão simples entre os primeiros átomos de O em torno do átomo absorvedor. As interações de difusão simples do tipo Zn-Zn e Zn-O (além dos primeiros vizinhos O)



correspondem aos picos observados entre 2,0 e 3,5 Å. Esta região também inclui difusão múltipla como as interações Zn-O-O, Zn-O-Zn-O, Zn-O-O-O e Zn-Zn-O. Como pode ser visto na Tabela 6, os fatores de qualidade (FQ) obtidos indicam a confiabilidade dos ajustes, o que é confirmado pela comparação dos dados ajustados e experimentais nas Figuras 21 e 22. Não são observadas alterações dentro da incerteza na distância entre cada camada e o átomo absorvedor de Zn. Da mesma forma, os valores dos fatores de Debye-Waller não apresentam alterações dentro da incerteza para o pó de ZM. Além disso, o número médio de coordenação diminui consideravelmente para amostras na quarta camada com aumento da concentração de Mg. Assim, os ajustes dos espectros EXAFS indicam um número significativo de vacâncias em sítios de O, o que sugere a presença de imperfeição na rede cristalina. Este resultado de ajuste está de acordo com os espectros XANES teóricos.

As figuras 23 e 24 exibem as transformadas de Fourier (experimental e ajuste teórico) para as amostras preparadas pelos métodos de preparação coprecipitação e hidrotermal. Também são observadas poucas alterações como pode ser visto nos valores de R, N,  $\sigma^2$  e FQ que se encontram na Tabela 5, destacando também a diferença no número de átomos obtidos na quarta camada devido as vacâncias comparadas com a amostra de ZnO padrão.

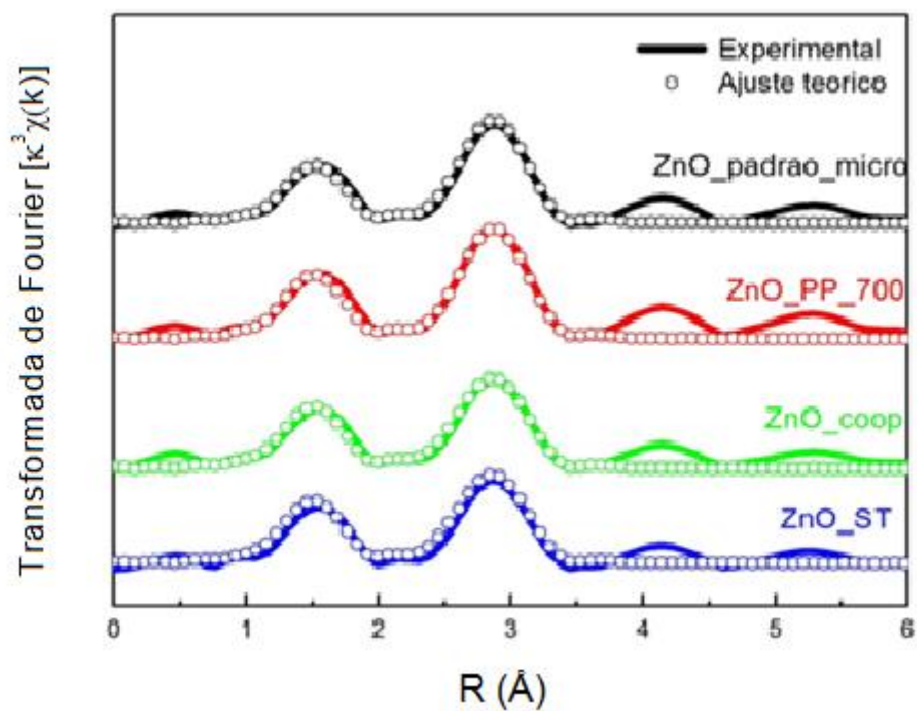


Figura 23 - Transformada de Fourier experimental e calculada para as amostras ZnO\_padrão, ZnO\_PP\_700, ZnO\_coop e ZnO\_ST. Fonte: Fornecido pelo autor.

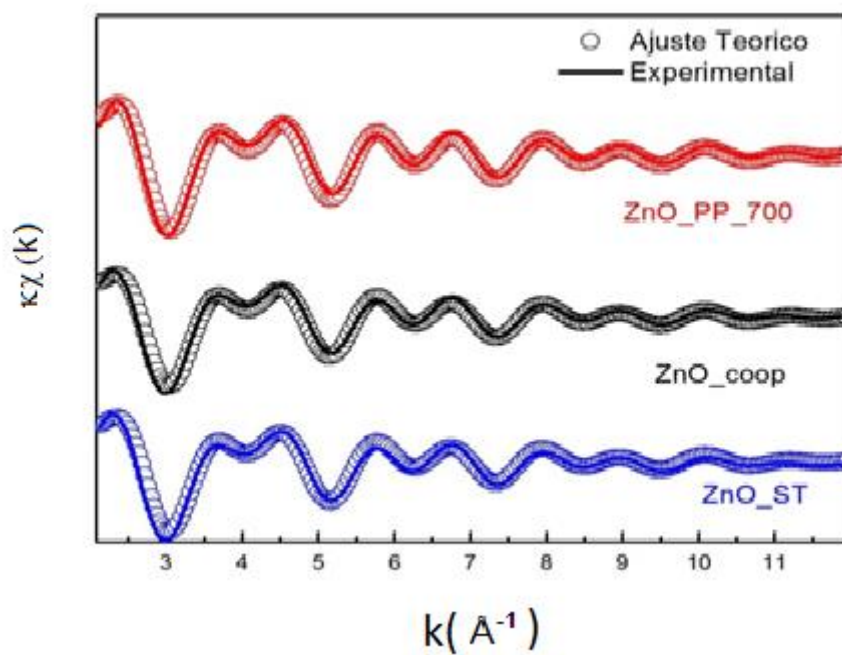


Figura 24 - Espectros EXAFS ajustados e experimentais para os diferentes métodos de preparação das amostras: ZnO\_PP\_700, ZnO\_coop e ZnO\_ST. Fonte: Fornecido pelo autor.

Tabela 5. Resultados dos ajustes dos espectros EXAFS para amostras ZnO:Mg fator qualidade ( FQ ), o número de coordenação (N), distâncias interatômicas (R) e o fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ ).

| <b>Amostras</b>       | <b>Camada</b>         | <b>R (Å)</b> | <b>N</b> | <b><math>\sigma^2</math> (Å<sup>2</sup>)</b> | <b>FQ</b> |
|-----------------------|-----------------------|--------------|----------|--|-----------|
| ZM 10                 | Zn-O <sub>I</sub>     | 1,95(2)      | 4,7(2)   | 0,0058(31)                                   | 6,77      |
|                       | Zn -Zn <sub>I</sub>   | 3,27(2)      | 6,2(1,1) | 0,0080(7)                                    |           |
|                       | Zn - Zn <sub>II</sub> | 3,2(1)       | 5,8(9)   |  |           |
|                       | Zn - O <sub>II</sub>  | 3,7(1)       | 5,1(2,9) |  |           |
| ZM 20                 | Zn-O <sub>I</sub>     | 1,96(1)      | 4,7(7)   | 0,00508(37)                                  | 5,63      |
|                       | Zn -Zn <sub>I</sub>   | 3,3(1)       | 6,2(1,1) | 0,0081(7)                                    |           |
|                       | Zn - Zn <sub>II</sub> | 3,2(1)       | 5,7(1,0) |  |           |
|                       | Zn - O <sub>II</sub>  | 3,71(6)      | 3,3(2,8) |  |           |
| ZnO_coop              | Zn-O <sub>I</sub>     | 1,96(1)      | 4,69(6)  | 0,00522(1)                                   | 8,30      |
|                       | Zn -Zn <sub>I</sub>   | 3,28(1)      | 6,3(1,1) | 0,008  |           |
|                       | Zn - Zn <sub>II</sub> | 3,19(1)      | 6,1(1,0) |  |           |
|                       | Zn - O <sub>II</sub>  | 3,64(9)      | 4,8(2,6) |  |           |
| ZnO_ST                | Zn-O <sub>I</sub>     | 1,95(1)      | 4,69(4)  | 0,00528(1)                                   | 8,18      |
|                       | Zn -Zn <sub>I</sub>   | 3,3(1)       | 6,2(1,1) | 0,008  |           |
|                       | Zn - Zn <sub>II</sub> | 3,2(1)       | 5,9(0,9) |  |           |
|                       | Zn - O <sub>II</sub>  | 3,7(4)       | 5,5(2,7) |  |           |
| ZnO_PP_700<br>(nano)  | Zn-O <sub>I</sub>     | 1,96(1)      | 4,8(6)   | 0,0058(15)                                   | 6,72      |
|                       | Zn -Zn <sub>I</sub>   | 3,27(2)      | 6,2(1,2) | 0,0080(1)                                    |           |
|                       | Zn - Zn <sub>II</sub> | 3,21(2)      | 6,0(1,0) |  |           |
|                       | Zn - O <sub>II</sub>  | 3,72(3)      | 7,5(3,2) |  |           |
| ZnO padrão<br>(micro) | Zn-O <sub>I</sub>     | 1,96(1)      | 4,68 (7) | 0,00523(1)                                   | 8,68      |
|                       | Zn -Zn <sub>I</sub>   | 3,3(1)       | 6,2(1,5) | 0,008  |           |
|                       | Zn - Zn <sub>II</sub> | 3,2(1)       | 6,1(1,4) |  |           |
|                       | Zn - O <sub>II</sub>  | 3,7(4)       | 6,9(2,9) |  |           |

#### 4.5 Fotoluminescência

Na Figura 25 observa-se emissão caracteristicamente no verde (500 – 550 nm) para as amostras ZnO\_PP calcinadas a diferentes temperaturas e à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a intensidade da emissão também aumenta. Como mostra a caracterização por MEV (seção 4.3), as amostras ZnO\_PP apresentam um aumento no tamanho de partículas em função da temperatura de calcinação. Essa relação entre o aumento na intensidade da fotoluminescência com o tamanho de partícula tem sido observada na literatura e atribuída a um aumento no acoplamento elétron-fônon devido à interação Fröhlich [67,73].

No entanto, observa-se nessa Figura um aumento considerável para amostras ZnO\_PP calcinadas em temperaturas acima de 600 °C. Na preparação do ZnO através do processo do tipo Pechini, ácido cítrico foi usado para coordenar  $Zn^{2+}$ , formando complexos de tipo Zn-OOC-C(OH)-COOH. Os grupos COOH nos complexos reagem ainda com etilenoglicol (agente ligante que contém uma grande quantidade de grupos -CH<sub>2</sub> e -OH), formando finalmente redes de resina polimérica tipo -Zn-OOC-C-COOC-(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>-COO-Zn-. No processo de pirólise subsequente, a maioria das espécies orgânicas se decompõem em H<sub>2</sub>O e CO<sub>2</sub> que são eliminados do sistema, mas uma pequena quantidade delas pode se decompor para criar um defeito substitucional de carbono para o átomo de Zn. Estas espécies orgânicas estão ligadas às redes Zn-O-Zn, como Zn-O-C-C-R, -Zn-O-C-O-Zn-, etc. As energias de ligação de Zn-O, C-O e C-C são aproximadamente 284, 358 e 368 kJ/mol, respectivamente [76, 77]. Assim, nota-se que a energia de ligação de Zn-O é menor do que as das ligações C-O e C-C e as energias de ligação conduzem a uma dependência significativa da ordem de clivagem de ligação em ambiente químico e térmico [76]. Portanto, com o tratamento térmico subsequente, a clivagem inicial ocorre nas ligações Zn-O, que modifica o ambiente químico intermolecular e remove uma parte do oxigênio da rede juntamente com o carbono. O rompimento da ligação acima ocorre a uma temperatura onde a restauração das ligações fragmentadas e a normalização do estado de coordenação são termodinamicamente proibidas [76]. Deste modo, o aumento da temperatura

de calcinação estaria causando um aumento no número de vacâncias de oxigênio, explicando, portanto, a maior intensidade relativa à emissão na região do verde.

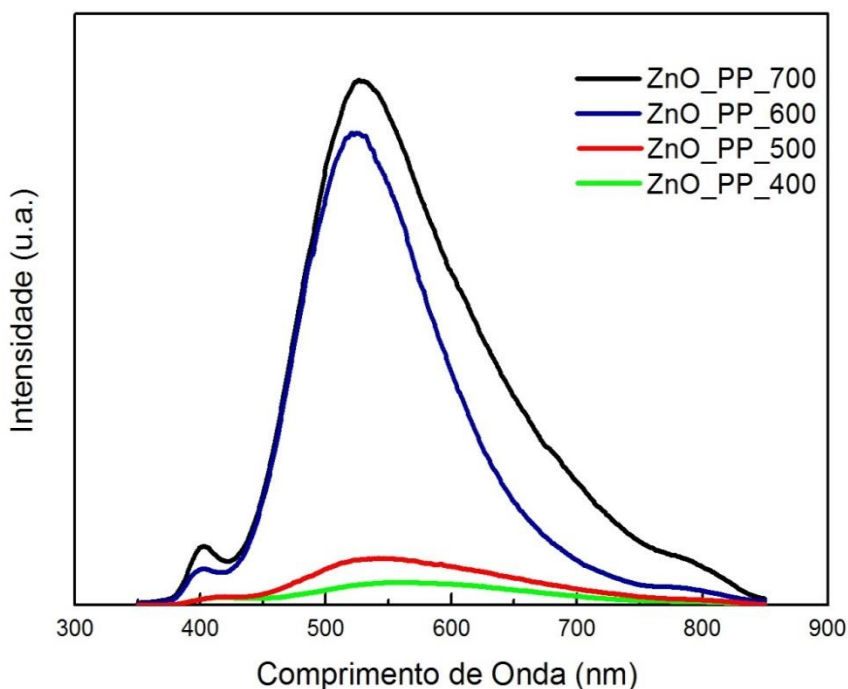


Figura 25 - Espectro de fotoluminescência das amostras preparadas pelo método dos precursores poliméricos a diferentes temperaturas de calcinação (400 °C, 500 °C, 600 °C, 700 °C).  $\lambda_{exc} = 350,7$  nm. Fonte: Fornecido pelo autor.

A Figura 26 apresenta os espectros de fotoluminescência para as amostras ZM. Como pode ser visto nesta figura, o espectro para as amostras ZM é altamente assimétrico e centrado em torno de 529 nm, com picos múltiplos indicando o envolvimento de diferentes centros de luminescência nos processos radiativos. Este espectro exibe características semelhantes comparadas com aquela relatada por Li *et al.* [24], embora relatos de diferentes grupos tenham mostrado espectros de fotoluminescência de ZnO dopado com Mg centrado em comprimentos de onda mais baixos [4,25,26,27].

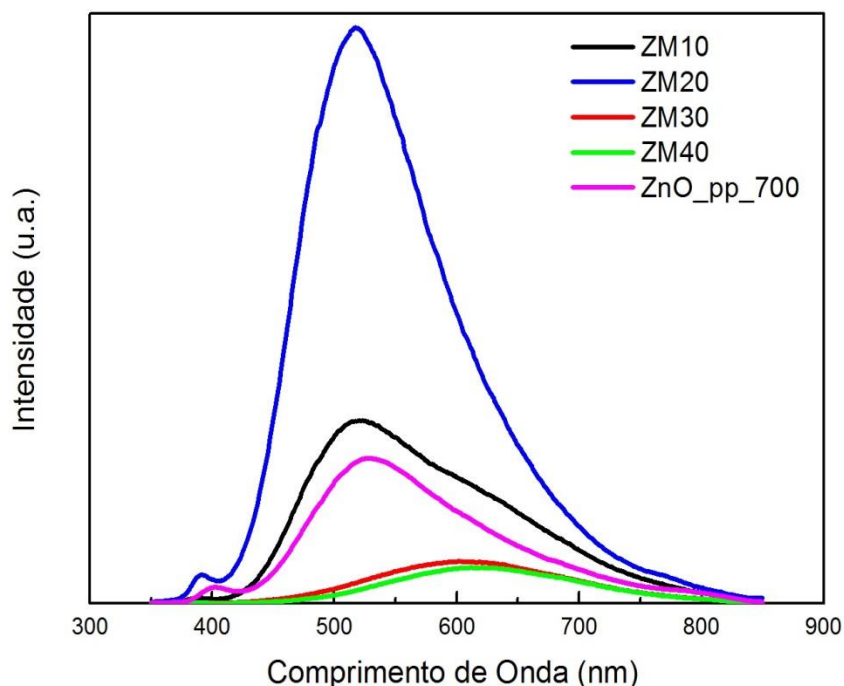


Figura 26 – Espectro de Fotoluminescência das amostras de ZnO puro e dopado com diferentes concentrações de magnésio.  $\lambda_{exc} = 350,7$  nm. Fonte: Fornecido pelo autor.

Como mostra a Figura 26, o espectro inclui uma emissão a 402 nm para a amostra de ZnO. O centro desta emissão diminui à medida que os átomos de Mg são incorporados à estrutura de ZnO. A bibliografia descreve que esta emissão é originada da recombinação excítonica correspondente à emissão próxima da borda da faixa de gap de ZnO [1, 24]. Sabe-se que os materiais (ZnO dopado com Mg) exibem emissões deslocadas para o azul decorrentes da recombinação de éxcitons sob influência do alargamento da banda [25]. Mallika *et al* atribuíram esse pico a um doador raso, e a natureza do doador raso pode ser o defeito complexo de Zn intersticial [4].

A ampla emissão em aproximadamente 529 nm foi atribuída às vacâncias de oxigênio ionizadas individualmente nas nanoestruturas de ZnO e os resultados da recombinação de elétrons na banda de condução com buracos presos em defeitos relacionados ao oxigênio [24]. A intensidade desta emissão é consideravelmente aumentada com a concentração de Mg. [1]. Lin *et al* relataram que o aumento dessa emissão verde corresponde ao nível local composto por defeito de ocupação nos sítios de ZnO ao invés de vacância de

oxigênio, vacância de zinco, zinco intersticial ou oxigênio intersticial [11]. No entanto, a ocupação nos sítios de oxigênio têm maiores energias de formação e, portanto, não se espera que desempenhem um papel de ZnO em condições de quase equilíbrio [29]. Além disso, as nossas amostras foram preparadas em forno convencional em dois passos (400 ° C durante 4 h e 700 ° C durante 2 h) em atmosfera ambiente, o que pode facilmente produzir vacâncias de oxigênio. Adicionalmente, de acordo com Qiu *et al*, existem duas formas primárias de ocupações de Mg: substituição de retículo e ocupações intersticiais [30]. A partir do diagrama de fases dos sistemas binários ZnO-MgO, o limite de solubilidade termodinâmico dos íons Mg na rede de ZnO seria de cerca de 4% [30]. Quando o teor de Mg é inferior ao limite de solubilidade, a maioria dos íons de Mg é provavelmente substituída nos sítios de Zn e ZnO, então, quanto maior o número de íons de Mg que forem dissolvidos na rede ZnO, um excesso de íons de Mg pode entrar nos locais intersticiais. Portanto, o modelo de dopagem intersticial juntamente com o modelo de substituição do local da rede deve ser levado em conta para a geração de defeitos, tais como vacâncias de oxigênio. Ademais, de acordo com Leiter *et al* [75] a absorção decorrente de defeitos como vacâncias de oxigênio ionizadas seguiriam uma relação linear em função da distância interatômica entre cátion e oxigênio da mesma forma da relação Mollow-Ivey. Analisando MgO, ZnO, CaO, SrO e BaO, esses autores verificaram que a energia de absorção para a emissão centrada em 2,45 eV (que corresponderia à emissão no verde devido à vacâncias de oxigênio) teria um acréscimo para menores valores de distâncias interatômicas. Esse resultado é consistente com a caracterização por difração de raios que mostraram uma diminuição dos parâmetros de rede decorrentes de menor raio iônico do Mg<sup>2+</sup> e por conseguinte menor distância interatômica Mg-O.

Como pode ser visto na Figura 27, para as amostras ZnO\_ST e ZnO\_coop, é observada uma emissão na região do amarelo. Emissão na região do amarelo para amostras ZnO tem sido comumente relacionada com a presença de defeitos do tipo O intersticiais e, em alguns casos, grupos hidroxilas, formando Zn(OH)<sub>2</sub> na superfície das nanopartículas de ZnO [78], como foi observado na análise de Espectroscopia Raman. Observa-se também

que a intensidade é consideravelmente menor para essas amostras comparadas com a amostra ZnO\_PP.

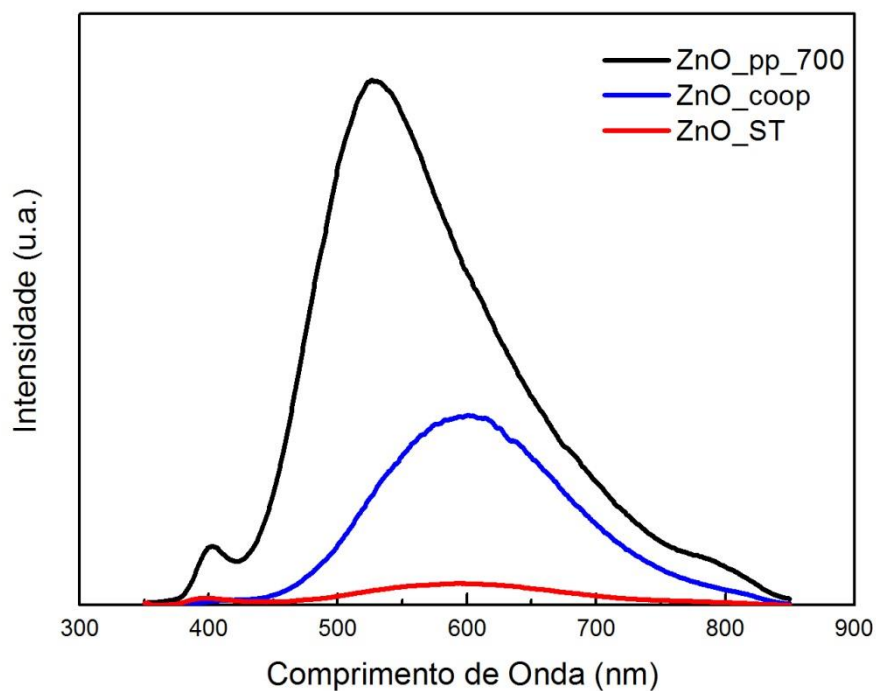


Figura. 27 - Espectro de fotoluminescência das amostras de ZnO preparadas pelos diferentes métodos de preparação (precursores poliméricos, co-precipitação e solvotermal).  $\lambda_{exc} = 350,7$  nm. Fonte: Fornecido pelo autor.



## 5 CONCLUSÕES

Através do método dos precursores poliméricos foi possível obter, em escala nanométrica, as amostras de ZnO puro e dopadas com diferentes quantidades de Mg. Além disso, foi realizada também a preparação de amostras pelos métodos solvotermal e co-precipitação.

Os resultados de difração de raios X mostraram que as amostras ZM apresentam simetria hexagonal de estrutura tipo wurtzita e grupo espacial  $P63mc$ . As amostras cristalizaram completamente sem a presença de segunda fase com até 20% de Mg, mostrando que os íons de Mg estavam substituindo sítios do íons de Zn. Nas amostras com dopagem superior (30% e 40%) houve a formação de segunda fase indexada como MgO. Amostras preparadas pelos métodos de preparação solvotermal e co-precipitação também cristalizaram completamente e não houve formação de fases espúrias.

Na caracterização por espectroscopia de fotoluminescência, constatou-se que a dopagem de Mg altera a intensidade de emissão do ZnO. Foi observada uma emissão na faixa do verde (em torno de 529 nm) para as amostras a diferentes temperaturas de calcinação e as amostras dopadas até 20% de Mg. A formação de MgO gera uma emissão na faixa do laranja (em torno de 600 nm). O mesmo é observado para as amostras de Zn\_ST e Zn\_coop, que atingem a emissão na faixa do laranja (em aproximadamente 600 nm) devido a presença de defeitos do tipo O intersticiais e a formação do grupo hidroxila  $Zn(OH)_2$ .

A Espectroscopia Raman confirmou a estrutura hexagonal wurtzita relatada em DRX e também a formação de  $Zn(OH)_2$ . As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o cálculo do tamanho médio das partículas nos mostraram que com o aumento da temperatura de calcinação, o tamanho da partícula aumenta, além de mostrar que os métodos utilizados na preparação das amostras são adequados para a obtenção de amostras em nanoescala.

Os dados de XANES mostraram que a incorporação de Mg não gera grandes alterações na estrutura das amostras e exibiram uma diminuição na intensidade dos picos da linha branca relacionada com o aumento do teor de Mg, devido a formação de vacâncias de oxigênio. Os resultados em EXAFS

mostam uma boa confiabilidade nas informações quantitativas sobre número, posição e identidade dos átomos. Os valores obtidos em todas as camadas vão de acordo com a estrutura hexagonal wurtzita, assim como o que foi observado em DRX e apresentam apenas um número consideravelmente menor de átomos na quarta camada devido às vacâncias de oxigênio.

## REFERÊNCIAS

- [1] UDAYABHASKAR, R. KARTHIKEYAN, B. Enhanced fluorescence and local vibration mode in near-white-light-emitting ZnO:Mg nanorods system. Journal of the Ceramic Society, Tamilnadu, v.98, n 6, p. 1807-1811, janeiro 2015.
- [2] SINGH, J; KUMAR, K; HIUI, K; *et al.* Synthesis, band-gap tuning, structural and optical investigations of Mg doped ZnO nanowires. CrystEngComm, Varanasi, v. 14, n 18, p. 5898, maio 2012.
- [3] ALVI, N, H. Luminescence Properties of ZnO Nanostructures and Their Implementation as White Light Emitting Diodes ( LEDs ). Department of Science and Technology (ITN) – Linkoping University, Linkoping, 2011
- [4] MALIKA, A; *et al.* Structural and photoluminescence properties of Mg substituted ZnO nanoparticles. Optical Materials. Manipu, v.36, n 5, p. 879-884, 2014.
- [5] LOPEZ-ROMERO, S; GARCIA, M. Photoluminescence and Structural Properties of ZnO Nanorods Growth by Assisted-Hydrothermal Method. World Journal of Condensed Matter Physics. Cidade do México, v.3, p. 152-157, agosto 2013.
- [6] OZGUR, U; *et al.* A comprehensive review of ZnO materials and devices. Journal of Applied Physics. Richmond – Virginia, v. 041301, n 98, 2005.
- [7] RODNYI, P ; KHODYUK, P. Optical and Luminescence Properties of Zinc Oxide. Optics and Spectroscopy. São Petersburgo, v.111, n 5, p. 776-785, 2011.
- [8] CURCIO, ANA LAURA. Síntese e caracterização de materiais semicondutores e nanoestruturados luminescentes a base de ZnS. Dissertação de Mestrado. Universidade Estadual Paulista - UNESP, Rio Claro –SP, 2016.
- [9] PIPREK, J. Semiconductor optoelectronic devices. San Diego, Editora Academic Press, 2003.
- [10] VASSEM, M; UMAR, A; HAHN, Y. Metal oxide nanostructure and their applications - capítulo 4: ZnO Nanoparticles : Growth , Properties , and Applications. [S.l.], v. 5, p.1-36, 1988.
- [11] MILLMAN, J; HALKIAS, C, C. Eletrônica: Dispositivos e Circuitos. V.1. Editora McGraw-Hill, São Paulo, 1981.
- [12] RIBEIRO, G, K. Síntese e caracterização de materiais luminescentes de composição CaTiO<sub>3</sub>: Pr, La, Al. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista – UNESP, Rio Claro – SP, 2016.

- [13] FAROU, M, S. Método Pechini para preparação de nanopartículas. IX Semana de Estudos de Física – UNIVERISIDADE ESTADUAL DO CENTRO – OESTE., 2011, Guarapava – PR.
- [14] INGERT, D.; *et. al.* CdTe Quantum Dots Obtained by Using Colloidal Self-Assemblies as Templates. Adv. Material, Berlim, v. 11, p. 220, fev. 1999.
- [15] ROY, R., TUTTLE, O. F. Investigations under Hydrothermal Conditions. Phys. and Chem. Earth, [S.I.], v.1, p.138-180, dez.1956.
- [16] LI, Y. J., WHITTINGHAM. S. Hydrothermal synthesis of new metastable phases: preparation and intercalation of a new layered titanium phosphate. Sol. State Ionics. Amsterdam, v. 63, p. 391-395, set. 1993.
- [17] CHEN, X, M; TONG, M, L. Solvothermal in situ metal/ligand reactions: a new bridge between coordination chemistry and organic synthetic chemistry. Acc. Chem. Res. Washington, v. 40, p. 162-170, fev. 2007.
- [18] KATZ, E.; WILLNER, I. Angew. Chem. 2004, 116, 6166 – 6235; Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6042 – 6108.
- [19] BYRAPPA, K., YOSHIMURA, M. Handbook of Hydrothermal Technology: A Technology for Crystal Growth and Materials Processing. William Andrew Publishing, Noyes, 2001.
- [20] KHAN, HENRIQUE. Difração de Raios X – Apostila Técnica, 2011.
- [21] VALADARES, E, C. Introdução ao Microscópio Eletrônico de Varredura e Tunelamento. Revista Brasileira de Ensino de Física, Nottingham, v.14, n 2, p. 63- 71, junho 1992.
- [22] SHUVAEVA, V.A.; ZEKRIA, D.; GLAZER, A.M.; JIANG, Q.; WEBER, S.M.; BHATTACHARYA, P., *et al.* Local structure of the lead-free relaxor ferroelectric (KxNa1-x)(0.5)Bi0.5TiO3. Physical Review B, Oxford, v. 93, n 10, março 2005.
- [23] SASAKI, S; FUJINO, K; TAKÉUCHI, Y. X-Ray Determination of Electron-Density Distributions in Oxides, MgO, MnO, CoO, and NiO, and Atomic Scattering Factors of their Constituent Atoms. Proceedings of the Japan Academy. Ser. B: Physical and Biological Sciences, Tokyo, v. 55, n 2, p. 43 – 48, fevereiro 1979.
- [24] LI, J, L; ZHUANG, H, L; WANG, J; XU, P. Synthesis characterization, and optical properties of Mg-doped zinc oxide single – crystal microprisms. Physica Satatus Solidi A, Jinan, v. 208, n 1, p. 136-139, novembro 2010.
- [25] OGAWA, Y; FUJIHARA, S. Blue luminescence of MgZnO and CdZnO films deposited at low temperatures. Journal of Electro chemical Society, Yokohama, v.154, n 9, p. J283 – J288, 2007.

- [26] KIM, J, W; *et al.* Variation of structural, electrical, and optical properties of Zn<sub>1-x</sub>Mg<sub>x</sub>O thin films. Journal of Applied Physics, [S.l.], v.100, n 3, 2006.
- [27] CETIN, S, S; USLU, I; AYTIMUR, A; OZCELIK, S. Characterization of Mg doped ZnO nanocrystallites prepared via electrospinning. Ceramics International, [S.l.], v. 38, n 5, p. 4201 -4208, 2012.
- [28] LIN, B, X; *et al.* Green luminescent center in undoped zinc oxide films deposited on silicon substrates. Applied Physics Letters, Hefei, v. 79, n 7, p. 943 -945, junho 2001.
- [29] JANOTTI, A; *et al.* Fundamentals of zinc oxide as a semiconductor. Reports on Progress in Physics, Santa Barbara – California, v. 72, n 12, p. 126501, 2009.
- [30] QIU, X, P; *et al.* Origin of the enhanced photocatalytic activities of semiconductors: a case study of ZnO doped with Mg<sup>2+</sup>. Journal of Physical Chemistry C, Fuzhou, v. 112, n 32, p. 12242 – 12248, 2008
- [31] ANDRIOTTI JUNIOR, M, A. Síntese e caracterização de materiais semicondutores nanoestruturados à base de titanato de estrôncio – SrTiO<sub>3</sub>. Trabalho de Conclusão de Curso. Universidade Estadual Paulista – UNESP, Rio Claro – SP, 2016.
- [32] ALMEIDA, V, M; *et al.* Room temperature ferromagnetism promoted by defects at zinc sites in Mn-doped ZnO. Journal of Alloys and Compounds. Ouro Preto - MG, v. 655, p. 406-414, setembro 2015.
- [33] DECREMPS, F; *et al.* Local structure of condensed zinc oxide. Physical Review B, Paris, v. 68, n 104101, 2003.
- [34] REHR, J, J; *et al.* Parameter-free calculations of x-ray spectra with FEFF9. Physical Chemistry Chemical Physics., Michigan, v. 12, p. 5503-5513, 2010.
- [35] ANKUDINOV, A, L; *et al.* Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure. Physical Review B, Los Alamos, Novo México, v.58, p. 7565, 1998.
- [36] MICHALOWICZ, A; *et al.* MAX: Multiplatform Applications for XAFS. Journal of Physics: Conference Series, Paris, v. 190, p. 012034, 2009.
- [37] CURCIO, A, L; BERNARDI, M, I, B; MESQUITA, A. Local structure and photoluminescence properties of nanostructured Zn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>S material. Physica Status Solidi C, Rio Claro – SP, v. 12, n 12, p. 1367-1371, agosto 2015.
- [38] HASNAIN, S, S. Report on the International Workshops on Standards and Criteria in XAFS in X-ray Absorption Fine Structure. Proceedings of the VI International Conference on X-ray Absorption Fine Structures, 1991, New York.

- [39] LIMA, N, A. Caracterização estrutural e magnética do ZnO e do sistema ZnO:Mn. Tese de Doutorado - Universidade Federal de Alfenas, Alfenas –MG, 2016.
- [40] MESQUITA, A; *et al.* Dynamics of the incorporation of Co into the wurtzite ZnO matrix and its magnetic properties. Journal of alloys and Compounds. Rio Claro – SP, v. 367, p. 407 -417, março 2015.
- [41] ZHANG, D, H; *et al.* Photoluminescence of ZnO films excited with light of different wavelenght. Applied Surface Science, Jinan, v.207, p. 20-25, 2003.
- [42] INOUE, K; *et al.* Chemical preparation and photoluminescence of partially MgO – substituted ZnO powders. Journal of Material Science, Takachaya, v. 41, n 4, p. 1269 -1271, novembro 2005.
- [43] ZHAO, M; *et al.* Synthesis and optical properties of Mg – doped ZnO nanofibers prepared by eletrospinning. Journal of Alloys and Compounds, Zhengzhou, v. 507, n 1, p. 97 -100, julho 2010.
- [44] NEWVILLE, MATTHEW. Fundamentals of XAFS. University of Chicago, 2004.
- [45] RIBEIRO, E, S; *et al.* Principios básicos de XAS e XPS. Univerisade Estadual de Campinas.
- [46] KITTEL, C. Introdução à Física do Estado Sólido. Oitava edição, Editora LTC, 2006.
- [47] CALLISTER, W. D. Ciência e Engenharia dos Materiais: uma introdução. Quinta edição, Editora LTC, 2000.
- [48] MESQUITA, A. Preparação e caracterização de materiais ferroelétricos de composição  $Pb_{1-x}La_xTiO_3$  em escala manométrica - Dissertação de mestrado – Instituto de Física de São Carlos (IFSC) - Universidade de São Paulo (USP), São Carlos, 2007.
- [49] KHANFEKR, A; *et al.* Microwave-Hydrothermal Synthesis and Characterization of High-Purity Nb Doped  $BaTiO_3$  Nanocrystals. Journal of nanostructures, Tehran, v. 4, p. 31-36, 2014.
- [50] BYRAPPA, K; YOSHIMURA, M. A technology for crystal growth and materials processing. Handbook of Hydrothermal Technology. New Jersey, 2001.
- [51] GONÇALVES, R; *et al.* Synthesis of Pr <sup>3+</sup> - doped  $CaTiO_3$  using polymeric precursor and microwave-assisted hydrothermal methods : A comparative study. Ceramics International, [S.I.], v.41, n 10, p. 12841 – 12848, 2015.

[52] YEH, CHIN –YU; *et al.* Relationships between the band gaps of the zinc – blend and wurtzite modifications of semiconductors. Physical Review B, Golden - Colorado, v.50, n 4, p. 2715 – 2718, 1994.

[53] KARAZHANOV, S, Z; *et al.* Electronic structure and band parameters for ZnX (X = O, S, Se, Te). Journal of Crystal Growth. Oslo, v.287, p. 162-168, 2006.

[54] KARAZHANOV, S, Z; *et al.* Electronic structure and optical properties of ZnX (X = O, S, Se, Te): A density functional study. Physical Review B, Oslo, v.75, p. 1-14, 2007.

[55] OZGUR, UMIT, MURKOÇ, HADIS. Chapter 1- General Properties of ZnO. In Zinc Oxide: Fundamentals materials and device technology. Editora Wiley- VCH, 2009, p.1-74.

[56] MILAO, T, M; *et al.* Microwave Hydrothermal Synthesis and Photocatalytic Performance of ZnO and M : ZnO Nanostructures ( M = V , Fe , Co ). Science of Advanced Materials, São Carlos – SP, v.4, n 1, p. 1-7, 2012.

[57] VANHEUSDEN, K; *et al.* Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors Correlation between photoluminescence and oxygen vacancies in ZnO phosphors. Applied Physics Letters, Albuquerque, v. 403, n 1996, p. 10 -13, 2016.

[58] OGATA, K; *et al.* Effects of thermal annealing of ZnO layers grown by MBE. Journal of Crystal Growth, Kyoto, v.215, p. 312-315, 2000.

[59] TAUNK, P; *et al.* Science Direct Structural characterization and photoluminescence properties of zinc oxide nanoparticles synthesized by chemical route method. Journal of Radiation Research and Applied Sciences, Rajnandgaon, v.8, n 3, p. 433-438, 2015.

[60] RAZAVI, R; *et al.* Synthesis and Characterization of ZnO Nanostructures by Polymeric Precursor Route. Proceedings of the International Congress on Advances in Applied Physics and Materials Science, Antalya, v.121, n 1, p.98 - 100, 2012.

[61] STUDENIKIN, M; *et al.* Band-edge photoluminescence in polycrystalline ZnO films at 1 .7 K. Journal of the Luminescence, Guelph, v.91, p. 223-232, 2000.

[62] BAILLY, M, L; *et al.* Discrimination of MgO ions by means of an improved *in situ* photoluminescence cell and of propyne as probe molecule. Catalysis Letters, Paris, v. 92, n 34, p. 101- 105, outubro 2003.

[63] SEVOGIA, M; *et al.* Zinc Oxide Nanostructures by Solvothermal Synthesis. Molecular Crystals and Liquid Crystals, Santiago, v.555, n 1, p. 40-50, maio 2012.

- [64] BHARGAVA, R, N; GALLAGHER, D. Optical properties of Manganese – Doped Nanocrystals of ZnS. Physical Review Letters, Nova Iorque, v.32, n 3, p. 416-420, 2004.
- [65] VAN VLACK, L, H. Principio da ciência dos materiais. Editora Edgar Blucher, 1º edição, 1970.
- [66] KEYSON, D; et al. Domestic microwave oven adapted for fast heat treatment of Ba<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub> (Ti<sub>0,8</sub>Sn<sub>0,2</sub>)O<sub>3</sub> powders. Journal of Materials Processing Technology. João Pessoa, v.189, p. 316-319, fevereiro 2007.
- [67] CHOPPALI, U; et al. Polymeric precursor derived nanocrystalline ZnO thin films using EDTA as chelating agent. Thin Solid Films. North-Holland, v.94, n 12, p. 2351 -2357, dezembro 2010.
- [68] CALLENDER, R, H; et al. Dispersion of Raman cross section in Cds and ZnO over a wide energy range. Physical Review B. New York, v.7, n 8, Abril 1973.
- [69] CUNHA, C, J; NOVO, J, B, M. Uso do programa Mercury® para o ensino de química mineral e mineralogia. Terra e Didática. Curitiba, v.2, n 1, p. 67-74, 2006.
- [70] ZHU, J; et al. Preparation of CdS and ZnS nanoparticles using microwave irradiation. Materials Letters. Nanjing, v. 47, n 1-2, p. 25-29, janeiro 2001.
- [71] YE, J, D; et al. Correlation between green luminescence and morphology evolution of ZnO films. Applied Physics A. Nanjing, v. 1, n 4, p. 759-762, setembro 2005.
- [72] JIAN, F, L; et al. Thermo-catalytic decomposition of formaldehyde: a novel approach to produce mesoporous ZnO for enhanced photocatalytic activities. Nanotechnology. Luoyang , v.25, n 25, junho 2014.
- [73] AGUIAR, ARTHUR SILVA. Interação elétron – fônon em semicondutores polares de baixa densidade. Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília. Brasília -DF, agosto de 2015.
- [74] PARK, J; et al. Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals. Angewandte Chemie-International, v. 46, n 25, p. 4630-60, 2007.
- [75] LEITER, F; et al. Oxygen Vacancies in ZnO. Physica B. Giessen - Alemanha, v. 340–342, p. 201–204, 2003.
- [76] LIN, C; ZHANG, C; LIN, J. Phase transformation and photoluminescence properties of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub> powders prepared via the Pechini-type sol-Gel Process. Phys. Chem. C. v. 111, n 8, p. 3330 – 3337, 2007.



[77] ROBERT, W, C; MELVIN, A, J; WILLIAM, B, H. Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc., p. 95—100, Florida, 1993.

[78] TAM, K, H; *et al.* Defects in ZnO Nanorods Prepared by a Hydrothermal Method. Journal of Physical Chemistry B. v 110, n 42, p. 20865 – 20871. Hong Kong, setembro 2006.

[79] BOYLESTAD, R, L; NASHELSKY, L. Dispositivos Eletrônicos e Teoria de Circuitos. Oitava Edição, Editora Prentice Hall, 2004.

[80] TRUNK, M; *et al.* Deep level related photoluminescence in ZnMgO. Applied Physics Letters. v 97, n 21, p. 211901-211903. Oslo, novembro 2010.

[81] LIMPET, E; STAHEL, W, A; ABBT, M. Log-normal distributions across the sciences: Keys and clues. Bioscience. v. 51, n 5, p. 341-352. Zurique, maio 2001.