

FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA

***Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de ZnS:  
Propriedades físicas e químicas***

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Química.

Orientador: Prof. Dr. Elson Longo  
Coorientador: Prof. Dr. Juan Andrés

Araraquara

2014

FICHA CATALOGRÁFICA

L315e La Porta, Felipe de Almeida  
Um estudo teórico e experimental de nanoestruturas de ZnS: propriedades físicas e químicas / Felipe de Almeida La Porta. – Araraquara: [s.n], 2014  
130 f. : il.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química  
Orientador: Elson Longo  
Coorientador: Juan Andrés

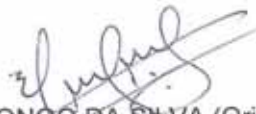
1. Físico-química. 2. Nanoestruturas. 3. Síntese.  
4. Espectroscopia de luminescência. 5. Fotocatálise.  
I. Título.

FELIPE DE ALMEIDA LA PORTA

Tese apresentada ao Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Química.

Araraquara, 27 de junho de 2014.

BANCA EXAMINADORA




Prof. Dr. ELSON LONGO DA SILVA (Orientador)  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. MARIA APARECIDA ZAGHETE BERTOCHI  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MARIO CILENSE  
Instituto de Química / UNESP / Araraquara



Prof. Dr. MÁXIMO SIU LI  
Instituto de Física de São Carlos / USP / São Carlos



Prof. Dr. TEODORICO DE CASTRO RAMALHO  
Universidade Federal de Lavras / UFLA / Lavras

## DADOS CURRICULARES

Felipe de Almeida La Porta  
12/10/1988 – São Paulo/SP - Brasil  
felipe\_laporta@yahoo.com.br  
Av. Sorocaba, nº 2124, Jardim Quitandinha,  
CEP: 14800-052 Araraquara-São Paulo

## FORMAÇÃO ACADÊMICA

- 2006 - 2010**      Graduação em Licenciatura em Química.  
Universidade Federal de Lavras, UFLA, Lavras, Brasil  
Monografia: O papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo teórico de reações de cicloadição 1,3-dipolar.  
Bolsista da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG)
- 2005 - 2006**      Técnico em Mecânica Geral  
Serviço Nacional de Aprendizado Industrial, SENAI, Divinópolis, Brasil

## TRABALHOS PUBLICADOS E/OU ACEITOS PERIÓDICOS INDEXADOS:

- 1) La Porta, F. A.; Santiago, R. T.; Ramalho, T. C.; Freitas, M. P. and Da Cunha, E. F. F. The Role of the Frontier Orbitals in Acid Base Chemistry of Organic Amines Probed by Ab Initio and Chemometric Techniques. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 110, p. 2015-2023 (2010).
- 2) Santiago, R. T.; La Porta, F. A.; Rocha, M. V. J.; Ramalho, T. C.; Freitas, M. P. and Da Cunha, E. F. F. Description of the acid/base behavior of organic phosphines using ab initio and chemometric approaches. *Letters in Organic Chemistry*, v. 7, p. 552-556 (2010).

- 3) La Porta, F. A.; Ramalho, T. C.; Santiago, R. T.; Rocha, M. V. J. and Da Cunha, E. F. F. Orbital Signatures as a Descriptor of Regioselectivity and Chemical Reactivity: The Role of the Frontier Orbitals on 1,3-Dipolar Cycloadditions. *The Journal of Physical Chemistry A*, v. 115, p. 824-833 (2011).
- 4) De Santana, Y. B. V.; Raubach, C. W.; Ferrer, M. M.; La Porta, F. A.; Sambrano, J. R., Longo, V. M.; Leite, E. R. and Longo, E. Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agente. *Journal of Applied physics*, v. 110, p. 123507-123515 (2011).
- 5) La Porta, F. A.; Ramalho, T. C.; Santiago, R. T.; Freitas, M. P. and Da Cunha, E. F. F. Erratum: The Role of the Frontier Orbitals in Acid Base Chemistry of Organic Amines Probed by Ab Initio and Chemometric Techniques. *International Journal of Quantum Chemistry*, v. 111, p. 4505-4505 (2011).
- 6) La Porta, F. A.; Giacoppo, J. O. S.; Ramos, P. H., Guerreiro, M. C. and Ramalho, T. C. Computational insights into the role of the frontiers orbital in the chemistry of tridentate ligands. *American Journal of Chemistry*, v. 2, p. 255-262 (2012).
- 7) La Porta, F. A.; Ferrer, M. M.; De Santana, Y. B. V.; Raubach, C. W.; Longo, V. M.; Sambrano, J. R.; Longo, E.; Andrés, J.; Li, M. S. and Varela, J. A. Synthesis of Wurtzite ZnS Nanoparticles using the Microwave Assisted Solvothermal Method. *Journal of Alloys and Compunds*, v. 556, p. 153-159 (2013).
- 8) Mulinari, T. A.; La Porta, F. A.; Andrés, J.; Cilense, M.; Varela, J. A. and Longo, E. Microwave-Hydrothermal Synthesis of the  $\beta$ -Co(OH)<sub>2</sub> and single-crystalline Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> spinel structures. *CrystEngComm*, v. 15, p. 7443-7449 (2013).

- 9) La Porta, F. A.; Ferrer, M. M.; De Santana, Y. B. V.; Raubach, C. W.; Longo, V. M.; Sambrano, J. R.; Longo, E.; Andrés, J.; Li, M. S. and Varela, J. A. Towards an Understanding on the Role of Precursor in the Synthesis of ZnS Nanostructures. **Current Physical Chemistry**, v. 3, p. 378-385 (2013).
- 10) La Porta, F. A.; Giacoppo, J. O. S. and Ramalho, T. C. Síntese e caracterização de um novo material adsorvente produzido a partir de resíduos de pneu para a remoção de contaminantes em solução aquosa. **Revista Virtual de Química**, v. 6, p. 363-373 (2014).
- 11) La Porta, F. A.; Ramos, P. H.; de Resende, E. C.; Guerreiro, M. C.; Giacoppo, J. O. S.; Ramalho, T. C.; Sambrano, J. R.; Andrés, J. and Longo, E. Structural, electronic and optical properties of Fe (III) complex with pyridine-2,6-dicarboxylic acid: A combined experimental and theoretical study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 416, p. 200-206 (2014).
- 12) Cormanich, R. A.; Santiago, R. T.; La Porta, F. A.; Ramalho, T. C.; Freitas, M. P.; Da Cunha, E. F. F., Rittner, R., Longo, E. and Andrés, J. A Quantum Chemical Topological Analysis of the Hydrogen Bonding in  $HX \cdots HX$  and  $CH_3X \cdots HX$  Dimers (X = Br, Cl, F). **Molecular Simulation**, in press (2014).
- 13) Andrés, J.; Gracia, L.; Gonzalez-Navarrete, P.; Longo, V. M.; Avansi, W. Jr.; Volanti, D.; Ferrer, M. M.; Lemos, P. S.; La Porta, F. A.; Hernandez, A. C. and Longo, E. Structural and electronic analysis of the atomic scale nucleation of Ag on  $\alpha\text{-Ag}_2\text{WO}_4$  induced by electron irradiation. **Scientific Reports**, in press (2014).
- 14) Ferrer, M. M.; de Santana, Y. V. B.; Raubach, C. W.; La Porta, F. A.; Gouveia, A. F.; Longo, E. and Sambrano, J. R. Europium doped zinc sulfide: a correlation between experimental and theoretical calculations. **Journal of Molecular Modeling**, in press (2014).

15) La Porta, F. A.; Andrés, J.; Li, M. S.; Sambrano, J. R.; Varela, J. A. and Longo, E. Cubic ZnS versus hexagonal ZnS nanospheres: Controlling the phase and optical properties by tetrabutylammonium hydroxide. ***Physical Chemistry Chemical Physics***, in press (2014).

16) La Porta, F. A.; Andrés, J.; Vismara, M. V. G.; Graeff, C. F. O.; Sambrano, J. R.; Li, M. S.; Varela, J. A. and Longo, E. Correlation between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in ZnO nanocrystals. ***Journal of Materials Chemistry C***, in press (2014).

17) La Porta, F. A.; Andrés, J.; Gracia, L.; Sambrano, J. R.; Varela, J. A. and Longo, E. A DFT Study of Structural and Electronic properties of ZnS Polymorphs and its Pressure-Induced Phase Transitions. ***Journal of the American Ceramic Society***, in press (2014).

#### **TRABALHOS SUBMETIDOS A PERIÓDICOS INDEXADOS:**

1) Batista, F. M. C.; La Porta, F. A.; Gracia, L.; Longo, E.; Santos M. R. M. C.; Li, M. S.; Cerdeiras, E.; Mestres, L.; Andrés, J.; and Cavalcante, L. S. A joint experimental and theoretical investigations on the electronic structure and photoluminescence properties of  $\text{Al}_2(\text{WO}_4)_3$  powders, ***Journal of Materials Chemistry A***, (submetido em 2014).

2) Ramos, P. H.; La Porta, F. A.; Ramalho, T. C.; de Resende, E. C.; Giacoppo, J. O. S. and Guerreiro, M. C. Fe-DPA as catalyst for oxidation of organic contaminants: Evidence of homogeneous Fenton process. ***Polyhedron***, (submetido em 2014).

3) La Porta, F. A.; Andrés, J. and Longo, E. A theoretical analysis on  $\text{Zn}_4\text{X}_4$  and  $\text{Zn}_6\text{X}_6$  (X = O, S, Se, Te) structures as model systems of semiconductor quantum dots. ***Journal of Computational Chemistry***, (submetido em 2014).

4) Silva Junior, E.; La Porta, F. A.; Li, M. S.; Andrés, J.; Varela, J. A. and Longo, E. Revealing the relationship between structural and electronic order-disorder effects and optical properties in TiO<sub>2</sub> crystalline nanomaterials. *Acta Materiali*, (submetido em 2014).

## **ATIVIDADES ACADÊMICAS RELEVANTES**

1) Palestra proferida sobre “Physical Properties of ZnS nanocrystal obtaneid by Microwave-assisted Solvothermal method”, apresentada na Universitat Jaume I (UJI), em novembro de 2013.

2) Apresentação Oral no “XXXIX Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina (Quitel)”, em julho de 2013.

3) Apresentação Oral no ““XXXVIII Congresso de Químicos Teóricos de Expressão Latina (Quitel)””, em dezembro de 2012.

4) Palestra proferida sobre “Um olhar criativo para inovação: como transformar uma ideia numa patente”, apresentada ao programa de graduação em Química (IQ-UNESP), em outubro de 2012.

5) Membro da Comissão Avaliadora dos trabalhos apresentados no XXIV Congresso de Iniciação Científica da Unesp (CIC), realizado na Universidade Estadual Paulista em setembro de 2012.

6) Bolsista didático da disciplina de “Cinética e Eletroquímica”, sob supervisão do Prof. Dr. Cecílio Sadao Fugivara e da Prof. Dra. Elisete Aparecida Batista durante o segundo semestre de 2012.

7) Bolsista didático da disciplina de “Termodinâmica”, sob supervisão da Prof. Dra. Hebe de las Mercedes Villullas durante o primeiro semestre de 2012.

8) Projeto de Cooperação Internacional CAPES DGU nº 214/10 aprovado, auxílio financeiro e de pesquisa para doutorado sanduíche na Universitat Juame I, sob supervisão do Prof. Dr. Juan Andrés a partir do segundo semestre de 2012.

9) Palestra proferida sobre “Uma evolução de conceitos: O papel dos Orbitais Moleculares de Fronteira no estudo da reatividade química”, apresentada ao programa de Pós-graduação em Química (IQ-UNESP), em setembro de 2011.

10) Supervisão científica de estudantes a partir do segundo semestre de 2011.

11) Estágio a docência na disciplina de “Físico Química Experimental I”, sob supervisão do Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi durante o segundo semestre de 2011.

12) Palestra proferida sobre “Tecnologia em Materiais Cerâmicos”, apresentada durante a V Semana Acadêmica da Universidade Federal de Lavras, em maio de 2011.

13) Curso de curta duração sobre “Espectroscopia Raman”, realizado na Universidade Federal de São Carlos, em outubro de 2010.

15) Apresentação Oral no “IX Encontro da Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais (IX SBPMat)”, em outubro de 2010.

## **PRODUTOS TECNOLÓGICOS COM REGISTRO OU PATENTE**

1. UNIVERSIDADE FEDERAL DE LAVRAS. (Brasil). F. A. La Porta; T. C. Ramalho; J. O. Silva. **Uso de PNEU para a produção de resinas adsorventes de metais em solução aguosa**. BR n. PI014110000051, 18 Jan. 2011, 07 Dec. 2010.

*Dedico este trabalho a todos os meus familiares e amigos, e à Milan por todo amor e carinho. Em memória da minha querida tia Filipa.*

## AGRADECIMENTOS

Eu agradeço à Deus, pelo dom da vida e por iluminar meus caminhos em mais essa etapa.

Agradeço também ao Professor Elson Longo e ao Professor Juan Andrés, pelas oportunidades em desenvolver este estudo de doutoramento, pela dedicação demonstrada durante a realização deste trabalho, disponibilidade em discutir os resultados obtidos, pelos ensinamentos, conselhos, pela grande amizade e pelos inestimáveis exemplos de competência e, sobretudo, pela confiança e paciência depositada em mim.

Aos meus pais, Lourdes e José Roberto, pelo amor, confiança e dedicação. As minhas irmãs, Gabriela, Graziela, Lívia e Thaís (prima-irmã), pelo companheirismo e carinho. Aos meus avós Maria, Rosina, Antônio (in memorian) e Pietro (in memorian) que sempre me apoiaram e orientaram a ser uma pessoa correta, e também a minha querida tia Filipa (in memorian) pela preocupação, incentivo e pelos bons momentos em que passamos juntos. A toda a minha família, pelo incentivo e apoio durante toda minha vida, minha sincera gratidão por todo afeto de vocês. Vocês são especiais na minha vida, e eu serei muito grato por tudo.

À minha grande companheira Milan, pelo respeito e carinho dedicados a mim, e também por me ajudar nos momentos mais difíceis em que não me deixou desistir de lutar para finalizar esse sonho.

Aos meus amigos e companheiros do grupo LIEC, pela grande parceria e amizade durante esses anos de convivência. Obrigado por toda ajuda neste trabalho, o trabalho fica muito mais fácil com vocês por perto. Aos colegas de laboratório na Universitat Jaume I, que convivi durante o período de doutorado sanduíche, por toda a ajuda, amizade e pelos momentos divertidos que passamos juntos.

Quero também agradecer em especial a todos os amigos que fizeram parte dessa história e a todos os meus colaboradores.

Aos meus muitos amigos de Lavras, pela grande amizade e por participarem de mais esta etapa importante em minha vida.

A todos os professores que participaram de algum modo da minha formação, e me ajudaram a chegar até aqui.

Aos funcionários do Instituto de Química da UNESP que direta ou indiretamente colaboraram para a realização deste trabalho.

A CAPES, pela concessão da bolsa de Doutorado no país e no exterior.

Aos membros da banca, por terem aceitado o convite e pelas contribuições para o trabalho, que serão muito valiosas.

A todos aqueles que de uma maneira ou de outra, contribuíram para a concretização deste trabalho muito Obrigado!!!

Meus sinceros agradecimentos.



## RESUMO

Nas últimas décadas os efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônica em materiais semicondutores tem sido uma das áreas de pesquisa mais ativas em nanociência. Em particular, estes efeitos influenciam fortemente nas propriedades físicas e químicas dos materiais semicondutores e abre um novo campo de estudo para as aplicações em nanotecnologia. Neste contexto, o objetivo deste presente trabalho é focado principalmente no estudo dos efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônico, que favorecem o processo de transferência de carga em diferentes nanoestruturas multifuncionais baseada no sulfeto de zinco (ZnS), tais como, ZnS puro, ZnS:M dopado com ( $M = \text{Mn}^{+2}$  ou  $\text{Pr}^{+3}$ ) e ZnS:M@ZnS heteroestruturado obtidos por um método solvotérmico assistido por micro-ondas. Diferentes estratégias de síntese foram investigados neste trabalho, o que possibilitaram um sensível ajuste de suas características físicas e químicas destas novas nanoestruturas baseadas no ZnS. As origens das propriedades fotocatalíticas e fotoluminescentes destas nanoestruturas de ZnS, assim, como os mecanismos envolvidos durante a transição de fase induzidas por pressão das três fases de ZnS (cúbica blenda de zinco (ZB), hexagonal wurtzita (W), cúbica rock sal (RS)), utilizando diversas metodologias teóricas e experimentais (tais como DRX, XPS, MEV-FEG, MET, UV-vis, PL) foram realizados no intuito de melhor compreender suas propriedades num nível mais fundamental. Uma análise profunda das estruturas de banda e densidade de estados fornecem uma visão profunda sobre as principais características com base nos efeitos ordem-desordem estruturais e eletrônicas nos clusters tetraédricos de ZnS. Estes estudos tem um aspecto fundamental, sobretudo para auxiliar no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos com propriedades altamente ajustáveis. Todos nossos achados mostram uma boa concordância entre os resultados teórico-experimentais e levam a novas perspectivas e ideias sobre a racionalização das propriedades destes nanomateriais em um nível atômico.

**Palavras-chave:** Processo Solvotérmico; Micro-ondas; Nanoestruturas; ZnS e Cálculos Teóricos.

## ABSTRACT

In the last decades the structural and electronic order-disorder effects in semiconductor materials have been one of the most active areas of research in nanoscience. In particular, these effects influence the physical and chemical properties of semiconductor materials and open a new field of study for applications in nanotechnology. In this context, the aim of this work is mainly focusing on the study of the effects of order-disorder structural and electronic, favoring the process of charge transfer in different multifunctional nanostructures based on zinc sulfide (ZnS), such as pure ZnS, M-doped ZnS ( $M = \text{Mn}^{+2}$  or  $\text{Pr}^{+3}$ ) and ZnS:M@ZnS heterostructures obtained by microwave-assisted solvothermal method. Different synthetic strategies have been investigated in this work, which enabled a sensitive adjustment of its physical and chemical characteristics of these new nanostructures based on ZnS. The origins of photocatalytic and photoluminescent properties of these nanostructures of ZnS, as well as the mechanisms involved during the phase transition induced by pressure of the three phases of ZnS (cubic zinc blende (ZB), wurtzite hexagonal (W), cubic rock salt (RS)), using various theoretical and experimental methodologies (such as XRD, XPS, FE-SEM, TEM, UV - vis, PL) in order to better understand their properties at a more fundamental level. A deep analysis of the band structures and density of states provide a deep insight into the main characteristics based on the structural and electronic effects order-disorder in the tetrahedral clusters of ZnS. These studies have a fundamental aspect, especially aiding in the development of new materials and devices with highly adjustable properties. All our findings show a good agreement between theoretical and experimental results and lead to new perspectives and ideas on streamlining the properties of these nanomaterials of an atomic level.

**Keywords:** Solvothermal Process; Microwave; Nanostructures; ZnS and Theoretical Calculations.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>Figura 1:</b> Representação esquemática das células unitárias para as estruturas polimórficas de ZnS.....	28
<b>Figura 2:</b> Diferentes morfologias obtidas para nanoestruturas de ZnS. ....	30
<b>Figura 3:</b> Representação esquemática dos tipos básicos de dopagem em um semicondutor. (a) Tipo-p e (b) Tipo-n.....	32
<b>Figura 4:</b> (a) Ilustração dos diferentes tipos de estruturas core/shell. (b) Propriedades ópticas do ZnS, CdS e CdS@ZnS. (c) Microscopia eletrônica de transmissão de uma estrutura core/shell monodispersa.....	34
<b>Figura 5:</b> Possibilidade de aplicações do processo de irradiação por micro-ondas em rotas de síntese química.....	37
<b>Figura 6:</b> Diferenças de temperaturas durante um aquecimento (a) convencional e (b) por micro-ondas. ....	40
<b>Figura 7:</b> Esquema do equipamento de síntese desenvolvido pelo nosso grupo. ....	41
<b>Figura 8:</b> Esquema representativo dos métodos de cálculo utilizados em diversas simulações computacionais. ....	44
<b>Figura 9:</b> Modelo esquemático das recombinações envolvidas nas emissões FL.....	50
<b>Figura 10:</b> Diagrama do band gap de energia e as posições da BV (inferior) e BC (superior) de alguns semicondutores. ....	53
<b>Figura 11:</b> Esquema representativo da partícula de um semicondutor. ....	54
<b>Figura 12:</b> Esquema geral para o preparo do ZnS puro e dopado utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas.....	57
<b>Figura 13:</b> A) Esquema representativo sobre o controle de fase durante um crescimento solvotérmico assistido por micro-ondas. B) DRX das nanoestruturas de ZnS puro obtidas a 140°C utilizando um tempo de 10 minuto de síntese. ....	65
<b>Figura 14:</b> Imagens de MEV-FEG, espectros de EDS e distribuição do tamanho de partículas para as fases de ZnS obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas a 140°C utilizando um tempo de 10 minuto de síntese. Em azul (à esquerda) para fase ZB e em vermelho (à direita) para fase W.....	68
<b>Figura 15:</b> Estrutura química dos intermediários de reação para o crescimento de nanoestruturas de ZnS.....	70

<b>Figura 16:</b> Representação geométrica para os clusters de ZnS: (a) $Zn_4S_4$ e (b) $Zn_6S_6$ .....	71
<b>Figura 17:</b> Representação geométrica para os clusters de ZnS: (a) $Zn_4S_4$ e (b) $Zn_6S_6$ .....	74
<b>Figura 18:</b> Espectros de UV-vis para os agregados cristalinos de ZnS processados por solvotérmico assistido por micro-ondas a 140 °C: (a) Blenda de Zinco; (b) Wurtzita.....	76
<b>Figura 19:</b> FL a temperatura ambiente das nanoestruturas de ZnS. ....	78
<b>Figura 20:</b> (a) Cinética de degradação fotocatalítica da RhB, (b) cinética de pseudo-primeira ordem para as amostras e espectro de UV-vis do processo fotocatalítico RhB na presença de (c), ZB e (d) W.....	80
<b>Figura 21:</b> DRX para as nanopartículas de ZnS processadas a 140°C usando diferentes precursores: (A) Nitrato, (B) Cloreto e (C) Acetato de zinco. ....	83
<b>Figura 22:</b> Espectros de XPS do ZnS processados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. (a) Espectro total, (b) Região do espectro S 2 <i>p</i> (c) Região do espectro Zn 2 <i>p</i> e (d) Região do espectro Zn LMM. ....	84
<b>Figura 23:</b> Imagens MET para as amostras preparadas pelo método Solvotérmico-micro-ondas utilizando diferentes precursores: (A) nitrato de zinco, (B) Cloreto de zinco e (C) Acetato de zinco. ....	87
<b>Figura 24:</b> a) Espectros de UV-vis para os agregados cristalinos de ZnS. b) FL a temperatura ambiente das nanopartículas de ZnS processadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos utilizando diferentes precursores. c) Espectros de FL normalizados para nanopartículas sintetizadas por 10 min. d) Esquema representativo baseado no modelo da banda larga para explicar o comportamento FL destas nanoestruturas. ....	90
<b>Figura 25:</b> Posições das bandas (BV e BC) e mapa da densidade de cargas para os modelos ordenado e desordenado de ZnS calculado pelo método DFT. Mapas de densidade de carga para os polimorfos de ZnS .....	92
<b>Figura 26:</b> Estrutura de bandas do ZnS: (a) modelo ordenado ZnS, (b) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0,3 Å na direção x (c) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0,3 Å na direção z.....	93
<b>Figura 27:</b> Densidade de estados projetada sobre os átomos e orbitais para os modelos: (a) ordenados ZnS; (b) desordenado ZnS:	

deslocamento do átomo de Zn, 0.3 Å na direção x; (c) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0.3 Å na direção z.....	94
<b>Figura 28:</b> a) Esquema representativo do comprimento de ligação em função do tipo de cluster. Resultados de DRX para as amostras de ZnS dopadas com 0, 1, 2 e 4% de b) Pr <sup>+3</sup> e c) Mn <sup>+2</sup> . .....	98
<b>Figura 29:</b> Medidas de UV-vis para as amostras de ZnS preparadas com diferentes concentrações de dopantes. (a-b) ZnS:Mn e (c-d) ZnS:Pr. ....	99
<b>Figura 30:</b> Fotoluminescência a temperatura ambiente de nanoestruturas de ZnS dopadas. (a) ZnS dopado com Mn <sup>+2</sup> ; (b) ZnS dopado com Pr <sup>+3</sup> ; (c) Representação esquemática sobre o processo de incorporação de impurezas na matriz hospedeira de ZnS. ....	101
<b>Figura 31:</b> (a) Representação das nanoestruturas hierárquicas de ZnS estudadas. (b-c) Espectros de XPS para estas nanoestruturas baseadas no ZnS. ....	103
<b>Figura 32:</b> Propriedades ópticas (UV-vis e FL) das nanoestruturas a base de ZnS. (a-c) ZnS, ZnS:Mn e ZnS:Mn@ZnS e (d-f) ZnS, ZnS:Pr e ZnS:Pr@ZnS. ....	104
<b>Figura 33:</b> Imagens MET para as amostras preparadas pelo método Solvotérmico assistido por micro-ondas utilizando diferentes precursores: Em azul ZnS:Mn(4%)@ZnS e em vermelho ZnS:Pr(4%)@ZnS.....	105
<b>Figura 34:</b> Estruturas de banda e DOS projetadas sobre os níveis atômicos para os polimorfos de ZnS: (a-d) ZB, (b-e) W e (c-f) RS. ....	107
<b>Figura 35:</b> Mapas de densidade de carga para os polimorfos de ZnS: a) ZB, b) W e c) RS. ....	109
<b>Figura 36:</b> (a) Curvas de energia em função do volume para as três estruturas diferentes de ZnS. (b) As curvas de entalpia em função da pressão. ....	112
<b>Figura 37:</b> Dependência da pressão dos modos Raman de primeira ordem. ....	114
<b>Figura 38:</b> DOS total projetado para os polimorfos ZnS com a pressão. ....	115

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Resultados comparativos entre os parâmetros estruturais e o volume da célula unitária dos polimorfos de ZnS na configuração de equilíbrio obtidos neste trabalho com os valores publicados na literatura. ....	28
<b>Tabela 2:</b> Valores de tangente de perda ( $\tan \delta$ ) para diferentes solventes. ....	39
<b>Tabela 3:</b> Classificação de alguns materiais multifuncionais selecionados com respeito ao mecanismo que eles são baseados, suas aplicações chaves e alguns desafios na simulação destes importantes sistemas a nível DFT. ....	47
<b>Tabela 4:</b> Diferentes tipos de luminescência e sua origem. ....	48
<b>Tabela 5:</b> Reagentes químicos utilizados na obtenção dos materiais a base de ZnS. ....	56
<b>Tabela 6:</b> Valores dos picos de DRX utilizados para estimar o tamanho médio de cristalito pelo método de Scherrer e rendimento reacional. ....	66
<b>Tabela 7:</b> Representação geométrica para os clusters de ZnS: (a) $Zn_4S_4$ e (b) $Zn_6S_6$ . ....	72
<b>Tabela 8:</b> Valores teóricos estimados para a energia do band gap das fases ZB e W do ZnS, para os modelos ordenados e desordenados que foram calculadas utilizando o método DFT. ....	77
<b>Tabela 9:</b> Valores obtidos pelo resultado de XPS para energia de ligação (BEs) em elétron-volts, largura meia altura do pico (FWHM), área do pico e porcentagem atômica determinada pela análise composicional das amostras sintetizadas na presença do etilenoglicol usando diferentes precursores. ....	85
<b>Tabela 10:</b> Valores do Band-gap óptico experimental e teórico para os aglomerados meso-cristalinos de ZnS processadas a 140 °C usando diferentes precursores. ....	88
<b>Tabela 11:</b> Valores estimados para o band gap das nanoestruturas de ZnS dopadas com diferentes concentrações. ....	100
<b>Tabela 12:</b> Contribuição APAS (%) para os polimorfos de ZnS. ....	108
<b>Tabela 13:</b> Parâmetros estruturais de polimorfos de ZnS em diferentes pressões. ....	111
<b>Tabela 14:</b> Pressão coeficientes calculados de modos Raman de wurtzite e Zinco Blende, e seus parâmetros Grüneisen. ....	114

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>23</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVO</b>	<b>26</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>27</b>
<b>3.1</b>	<b>Nanoestruturas baseadas no ZnS.....</b>	<b>27</b>
<b>3.2</b>	<b>Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas .....</b>	<b>36</b>
<b>3.3</b>	<b>Química computacional .....</b>	<b>42</b>
<b>3.4</b>	<b>Fotoluminescência em sólidos.....</b>	<b>48</b>
<b>3.5</b>	<b>Fotocatálise heterogênea .....</b>	<b>52</b>
<b>4</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>56</b>
<b>4.1</b>	<b>Síntese dos materiais.....</b>	<b>56</b>
<b>4.2</b>	<b>Caracterização dos materiais .....</b>	<b>58</b>
4.2.1	Difratometria de Raios-X (DRX) .....	58
4.2.2	Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X (XPS) .....	59
4.2.3	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- FEG) .....	59
4.2.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) .....	59
4.2.5	Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-visível (UV-vis DRS) ...	60
4.2.6	Espectroscopia de Fotoluminescência .....	60
<b>4.3</b>	<b>Testes Catalíticos .....</b>	<b>60</b>
<b>4.4</b>	<b>Métodos Computacionais .....</b>	<b>61</b>
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>64</b>
<b>5.1</b>	<b><i>Controle estrutural de nanoestruturas de ZnS .....</i></b>	<b>64</b>
<b>5.2</b>	<b><i>Nanoestruturas de ZnS: Fotoluminescência e Fotocatálise.....</i></b>	<b>75</b>
<b>5.3</b>	<b><i>O papel do precursor sobre as propriedades de nanoesferas de ZnS.....</i></b>	<b>82</b>
<b>5.4</b>	<b><i>O papel das modificações estruturas na fotoluminescência de nanoestruturas hierárquicas de ZnS .....</i></b>	<b>96</b>
<b>5.5</b>	<b><i>Relação entre estrutura-propriedade e transformações de fase no ZnS induzidas por pressão: ab initio insights .....</i></b>	<b>106</b>
<b>6</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>	<b>117</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>120</b>

## LISTA DE ABREVIATURAS

ZnS	Sulfeto de zinco
LEDs	Diodos emissores de luz
ZB	Blenda de zinco
W	Wurtzite
RS	Rock salt
DRX	Difratometria de raio-X
MET	Microscopia eletrônica de transmissão
HR-MET	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução
MEV-FEG	Microscopia eletrônica de varredura
FT-IR	Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier
XPS	Espectroscopia de fotoelétrons de raios-X
FL	Fotoluminescência
BC	Banda de condução
BV	Banda de valência
EG	Etileno glicol
HF	Hartree-Fock
CI	Interação de Configuração
MPn	Teoria de perturbação de Møller-Plesset
DOS	Densidade de estados
UV-vis DRS	Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-visível
DFT	Teoria do funcional de densidade
TDDFT	Teoria do funcional de densidade dependente do tempo
RhB	Rodamina B
MO	Orbital molecular
EOS	Equação de estado
EDX	Espectroscopia por dispersão de energia de raios X
ZPE	Energia do ponto zero
HOMO	Orbital molecular ocupado de maior energia
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energia
IP	Potenciais de ionização verticais
$E_{\text{gap}}$	Energia do band gap óptico
BE	Energia de ligação
FWHM	Largura meia altura do pico
APAS	Contribuição dos átomos presentes no sítio ativo
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
CCCT	Transferência de carga entre os clusters em um cristal
PCM	Modelo contínuo polarizado
T	Tamanho médio de cristalito
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva

## **EPÍGRAFE**

**“O que fazemos na vida ecoa na eternidade”**

– do filme O GLADIADOR

## 1 INTRODUÇÃO

A ciência dos materiais é um campo altamente interdisciplinar, que é voltado principalmente para o entendimento das relações fundamentais entre as propriedades físicas e químicas governadas por processos em escalas atômicas com propriedades macroscópicas requeridas para suas mais diversas aplicações em ciência e tecnologia.<sup>1</sup>

Nos últimos anos, várias estratégias têm sido desenvolvidas para a síntese de diversos materiais, com o objetivo de desenvolver novos métodos que possibilitem controlar a forma física e o comportamento químico da matéria em uma escala atômica. Particularmente, combinando estas ideias e abordagens na síntese e aplicação de novos materiais com características específicas, têm alavancado o processo de desenvolvimento tecnológico nos últimos anos em nanotecnologia - tão importante no mundo de hoje.

O famoso físico Richard Feynman, no ano de 1959, com uma intuição brilhante foi o primeiro a sugerir a possibilidade de controlar e manipular átomos e moléculas individualmente.<sup>2</sup> Segundo Feynman *“When we get to the very, very small world we have a lot of new things that would happen that represent completely new opportunities for design. Atoms on a small scale behave like nothing on a large scale, for they satisfy the laws of quantum mechanics. So, as we go down and fiddle around with the atoms down there, we are working with different laws, and we can expect to do different things. We can manufacture in different ways. At the atomic level, we have new kinds of forces and new kinds of possibilities, new kinds of effects. The principles of physics, as far as I can see, do not speak against the possibility of maneuvering things atom by atom”*.<sup>2</sup>

Dentro deste contexto, podemos observar que a nanotecnologia tem evoluído de forma surpreendente em todas as suas fronteiras, e apresenta uma perspectiva excitante para descobrir e explorar as novas propriedades físicas e químicas em escala atômica. Consideráveis esforços têm sido dedicados nos últimos anos, na síntese e caracterização de nanoestruturas a base de sulfeto de zinco (ZnS).<sup>3-5</sup> Materiais baseados em ZnS são importantes e interessante para aplicações como fotônicos e promissores para as novas aplicações, que inclui desde diodos emissores de luz (LEDs), fotodetectores, processadores de

informação (cristais fotônicos), guias de ondas, entre outras aplicações.<sup>3-5</sup> O desenvolvimento de nanocristais de alta qualidade a base de ZnS com propriedades ópticas precisamente sintonizável em uma ampla região do espectro eletromagnético é altamente desejável para ambos estudos fundamentais e suas aplicações práticas.<sup>3</sup> Além disso, a melhoria das propriedades físicas do ZnS geralmente não pode ser alcançado apenas pelo controle do tamanho das nanoestruturas. Os avanços mais recentes em nanotecnologia levaram à exploração de propriedades ópticas sintonizáveis, alterando sua morfologia, composição, adicionando impurezas e, além disso, projetando nanocristais heteroestruturados, ou fabricando superestruturas construídas a partir de nanocristais individuais de ZnS, que oferecem aos pesquisadores um controle e flexibilidade no ajuste das diversas propriedades físicas de nanocristais baseados no ZnS.<sup>6-8</sup>

Desta forma, o controle de materiais em escalas atômicas, figura como uma das áreas mais atraentes e promissoras da nanociência, no desenvolvimento tecnológico deste século. Particularmente, diversos termos relacionados à nanociência tem sido encontrados na literatura científica, dentre os quais podemos citar nanopartículas, nanocristais, nanofios, nanofitas, nanotubos, nanocompósitos, etc.<sup>6-10</sup> Na realidade, todos estes são ou estão relacionados com materiais nanoestruturados, que apresentam características estruturais bem definidas.

Embora o conhecimento sobre as aplicações destes materiais tenha avançado consideravelmente ao longo dos últimos anos,<sup>3,5,9</sup> algumas características fundamentais relacionadas ao entendimento de suas propriedades, necessitam de uma melhor compreensão e um maior consenso entre a comunidade científica, uma vez que determinados problemas pertinentes a eles limitam sua utilização para fins comerciais. Em casos como este, é certo que as ferramentas computacionais podem ser úteis na racionalização destes fenômenos que ocorrem em escala atômica, sobretudo auxiliando no desenvolvimento de novos materiais e dispositivos com propriedades altamente ajustáveis.

Entender a relação entre as propriedades estruturais, morfológicas e eletrônicas dos materiais semicondutores é crucial para concepção e aplicação de novas nanoestruturas.<sup>11,12</sup> Estudos teóricos e computacionais, baseados na

Teoria do Funcional da Densidade (Density Functional Theory (DFT))<sup>13,14</sup> têm emergido como uma ferramenta alternativa aos tradicionais métodos de cálculos *ab initio*, fornecendo importantes informações sobre as propriedades físicas em escala atômica de diversos sistemas de interesse químico,<sup>15-19</sup> e não apenas na interpretação de dados experimentais, mas também na racionalização de novas propriedades e na concepção de novos dispositivos. Simulações computacionais são muito parecidas com experimentos: não há como prever resultados apenas olhando para códigos e, como em experimentos, pode-se às vezes obter resultados surpreendentes, bons ou maus, mas com muitas vantagens, dentre elas: baixo custo, economia de reagentes, e principalmente tempo de trabalho. Cálculos quânticos *ab initio* podem ser usados para estabelecer a estrutura eletrônica de diversos sistemas, prever o comportamento das ligações químicas, assim como a reatividade de diferentes reagentes, intermediários e produtos. Assim, a química computacional considera a mecânica molecular, que utiliza as leis da física clássica em seus cálculos, e a teoria de estrutura eletrônica, que se baseia na mecânica quântica, como as duas grandes áreas dedicadas ao estudo de estruturas moleculares e sua reatividade.<sup>19</sup> Estudos utilizando metodologias de cálculos quânticos é uma ferramenta valiosa nesse sentido, pois essas investigações podem fornecer informações de difícil acesso aos experimentais, que podem ser usadas para alcançar os resultados desejados, economizando tempo e recursos. Desta forma, questões relacionadas à estrutura eletrônica estão sempre na vanguarda das pesquisas em química.

## 2 OBJETIVO

Neste contexto, os principais objetivos do presente trabalho foram:

(1) Desenvolver nanoestruturas a base de ZnS puro, ZnS:M dopado com ( $M = \text{Mn}^{+2}$  ou  $\text{Pr}^{+3}$ ) ou ZnS:M@ZnS heteroestruturados, obtidos por uma rota inovadora de síntese química assistido por micro-ondas.

(2) Investigar o mecanismo de formação e o controle de fases durante o crescimento solvotérmico assistido por micro-ondas destas nanoestruturas, a fim de desenvolver novos materiais e dispositivos.

(3) Caracterizar as propriedades físico-químicas dos nanocristais a base de ZnS utilizando metodologias experimentais e teóricas.

(4) Estudar o comportamento óptico e fotocatalítico destes nanomateriais e suas possíveis correlações baseados em metodologias teóricas e experimentais, buscando uma melhor compreensão destas propriedades em escala atômica. Neste contexto, nosso objetivo é focado em dois aspectos específicos baseados nos efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônico em nanoestruturas a base de ZnS.

(5) Análise das propriedades estruturais e eletrônicas dos diferentes polimórfos de ZnS e, além disso, investigar as transições de fase induzida pela pressão utilizando metodologias teóricas.

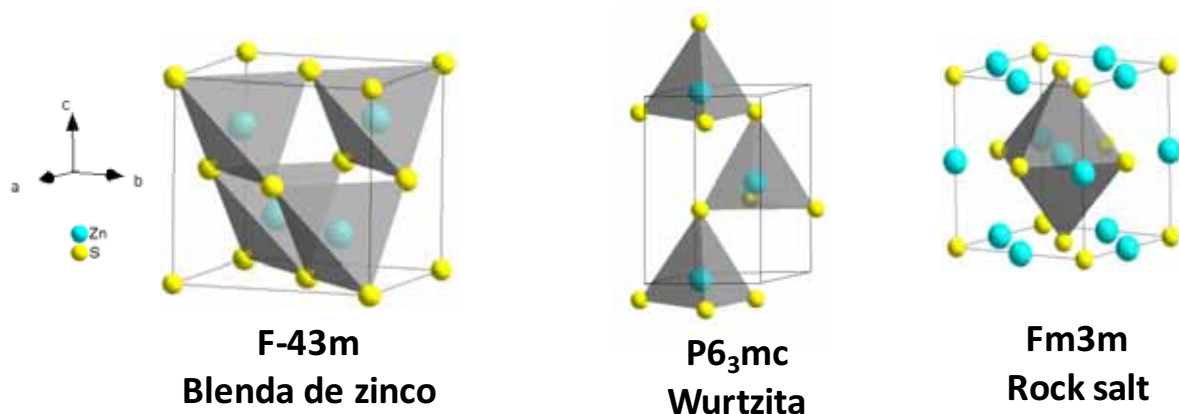
### 3 REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1 Nanoestruturas baseadas no ZnS

Os sulfetos metálicos são uma importante classe de semicondutores com propriedades físicas únicas, que tem atraído uma grande atenção nos últimos anos em fotônica.<sup>3,5</sup> Em particular, os minérios de sulfetos mais importantes incluem a galena PbS, o cinábrio HgS, a pirita FeS<sub>2</sub>, a esfarelita ZnS, entre outros são muito comuns, e o enxofre é um subproduto da extração de vários metais, especialmente o cobre.<sup>20,21</sup> Dentre os diversos sulfetos metálicos, o ZnS é considerado um dos mais importantes membro desta classe de semicondutores, devido principalmente a sua elevada estabilidade, um alto rendimento quântico e sua baixa toxicidade.<sup>22</sup>

O ZnS é um material que apresenta polimorfismo podendo ser encontrado em três fases: ZB, W e RS.<sup>22,23</sup> As células unitárias convencionais dos três polimorfos são apresentadas na Figura 1, e pertencem aos grupos espacial F-43m para a fase ZB, P6<sub>3</sub>mc para fase W e Fm-3m para a fase RS, respectivamente. Na Figura 1, cada átomo de Zn está coordenado por quatro átomos de S nas estruturas ZB e W, formando clusters tetraédricas [ZnS<sub>4</sub>] que partilham um ou dois cantos, respectivamente. Em particular, a fase W é muito mais compacta do que a fase ZB, e têm como característica importante à ausência de um centro de simetria no grupo espacial P6<sub>3</sub>mc. Dessa forma, as cargas positivas não coincidem com a das cargas negativas, gerando uma polarização remanescente para este tipo de estrutura. Para a fase RS do ZnS, cada átomo de Zn está coordenado por seis átomos de S nos cantos dos clusters octaedros [ZnS<sub>6</sub>]. As características estruturais destes grupos, podem explicar algumas propriedades particulares de cristal de ZnS, e serão discutidas com mais detalhes ao longo deste trabalho.

**Figura 1:** Representação esquemática das células unitárias para as estruturas polimórficas de ZnS.



Fonte: elaboração própria.

Na tabela 1, apresentamos os parâmetros estruturais e o volume da célula unitária para os polimorfos de ZnS, que foram usados no programa Diamond Crystal and Molecular Structure Visualization program (Version 3.2f for Windows)<sup>24</sup> para fazer o modelo destas células unitárias apresentadas na Figura 1.

**Tabela 1:** Resultados comparativos entre os parâmetros estruturais e o volume da célula unitária dos polimorfos de ZnS na configuração de equilíbrio obtidos neste trabalho com os valores publicados na literatura.

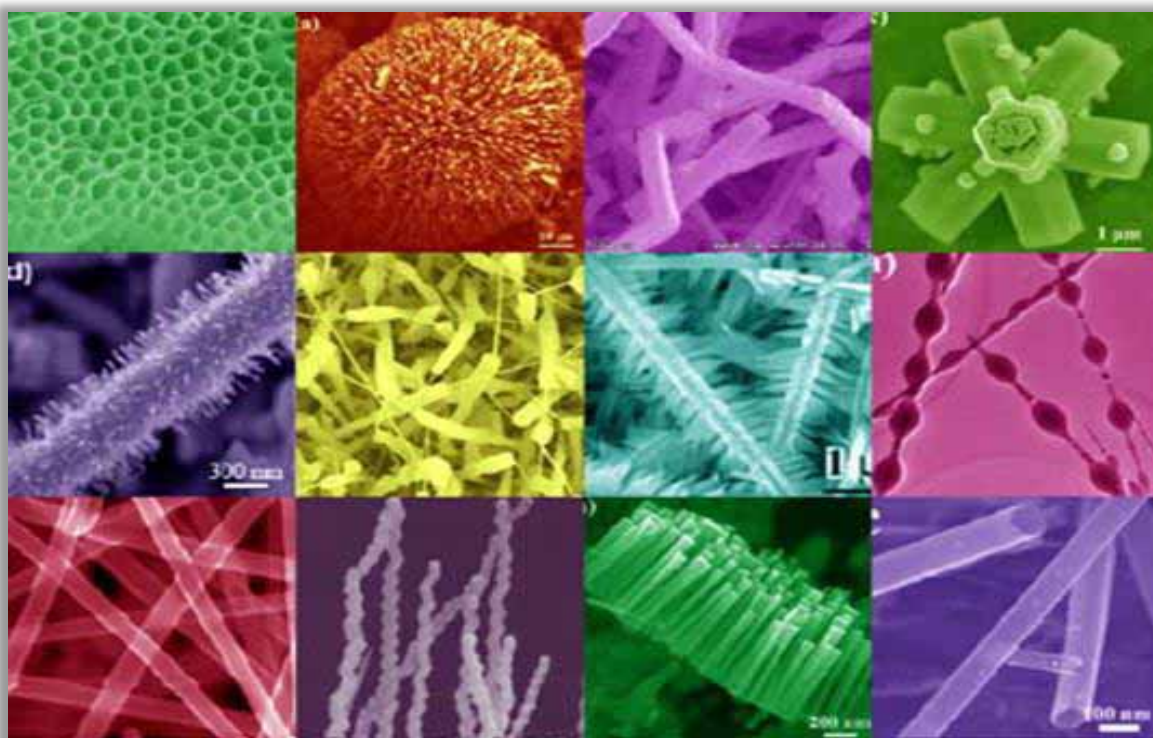
Polimorfo	a(Å)	c(Å)	u
ZB	5.42	-	0.250
	5.33	-	-
	5.58	-	-
	5.42	-	-
W	3.79	6.14	0.379
	3.82	6.26	-
	3.82	6.26	0.375
	3.83	6.26	0.379
RS	5.09	-	0.500
	5.01	-	-
	5.21	-	-
	5.02	-	-

Fonte: elaboração própria.

O ZnS cristaliza em uma estrutura ZB nas condições ambientes, enquanto o polimorfo W é estável em 1020 °C, já a fase RS só pode ser obtida em pressão relativamente altas.<sup>22,25</sup> O controle de fase no crescimento de cristais de ZnS é importante, por enquanto, as diferentes fases mostram diferentes propriedades vibracionais e coeficientes ópticos não lineares.<sup>25,26</sup> Em particular, apenas ambas as fases ZB e W, têm aplicações industriais, e devido a suas propriedades dependentes da morfologia e do tamanho, ambos os materiais são capazes de ser obtido por diferentes maneiras, a fim de ajustar as suas propriedades com uma determinada necessidade específica.<sup>23,25</sup> Neste contexto, com a diminuição do tamanho das partículas, a estabilidade relativa das duas fases de ZnS muda e a síntese em baixa temperaturas de nanopartículas de ZnS com estrutura W tem sido reportado na literatura.<sup>23,27-30</sup>

Com uma diminuição do tamanho das partículas, a relação entre a superfície e o volume se torna suficientemente grande, de modo que a estabilidade da fase ZB e W são influenciadas pela energia de superfície.<sup>28-30</sup> Vários métodos têm sido descritos na literatura para obtenção de micro- e nanopartículas de ZnS com uma grande variedade de morfologias (veja a Figura 2),<sup>5</sup> e um considerável esforço tem sido dedicado à caracterizado destes materiais por meio de diferentes técnicas, tais como, a difração de raios-x (DRX),<sup>30,31</sup> absorção de estrutura fina de raios-X estendido,<sup>32</sup> microscopia eletrônica de transmissão (MET),<sup>30</sup> de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e espectroscopia Raman,<sup>26,33</sup> espectroscopia de fotoelétrons de raios-X (XPS),<sup>34</sup> e fotoluminescência medições (FL).<sup>23,27</sup> Por causa de suas interessantes características e propriedades físico-químicas o ZnS tem atraído muita atenção devido a sua ampla faixa de aplicações tecnológicas, principalmente em fotônica e é considerado um material promissor para as novas aplicações, que inclui desde LEDs, eletroluminescência, telas planas, lasers, sensores e catálise, etc.<sup>3-5</sup>

**Figura 2:** Diferentes morfologias obtidas para nanoestruturas de ZnS.



Fonte: adaptado.<sup>5</sup>

Apesar dos consideráveis avanços no entendimento e na racionalização das propriedades física e química de nanoestruturas a base de ZnS, algumas perguntas permanecem devido ao fato de evidências conclusivas e um consenso entre a comunidade científica e, além disso, podemos destacar que ainda existe uma grande falta de conhecimento sobre as propriedades deste semiconductor dopado ou heteroestruturado.

Em geral, a dopagem de nanocristais de ZnS consiste na inserção de átomos de impureza na rede que modifica as propriedades ópticas, elétricas, magnéticas, ou outras propriedades físicas do ZnS sem afetar o seu tamanho.<sup>3,35-38</sup> Também é bem conhecido que a dopagem depende tanto da natureza do dopante como do material hospedeiro.<sup>35-38</sup> Um hospedeiro adequado também deve possuir um largo band-gap óptico, bem como boa solubilidade e elevada estabilidade química.<sup>39</sup> Diante disso, o ZnS é considerado um material muito atrativo como matriz hospedeira. Além disso, é importante enfatizar que no caso de uma impureza que possa ser paramagnética, a dopagem pode introduzir um spin localizado na estrutura do semiconductor nanocristalino. Ademais, as impurezas inseridas na estrutura

cristalina do ZnS gera estados eletrônicos intermediários na região band-gap de energia, devido as distorções locais provocadas pela adição do dopante na estrutura possibilitando projetar novos materiais com aplicações específicas.

Recentemente, vários trabalhos tem sido reportado na literatura,<sup>3,37-39</sup> sobre a dopagem de nanocristais de ZnS com diferentes elementos, possibilitado um ajuste de suas propriedades ópticas em uma ampla faixa do espectro eletromagnético. Em particular, o ZnS é adequado como uma matriz hospedeira, por isso neste estudo utilizamos decidimos avaliar os efeitos da dopagem do ZnS sobre suas propriedades ópticas, utilizando os metais manganês ( $Mn^{+2}$ ) e praseodímio ( $Pr^{+3}$ ) em diferentes concentrações como centros ativadores luminescentes. A escolha destes metais em particular, se deve ao fato de possibilitarmos estudar as transições eletrônicas do tipo d-d e f-f envolvendo uma forte sobreposição com os níveis sp da matriz de ZnS.

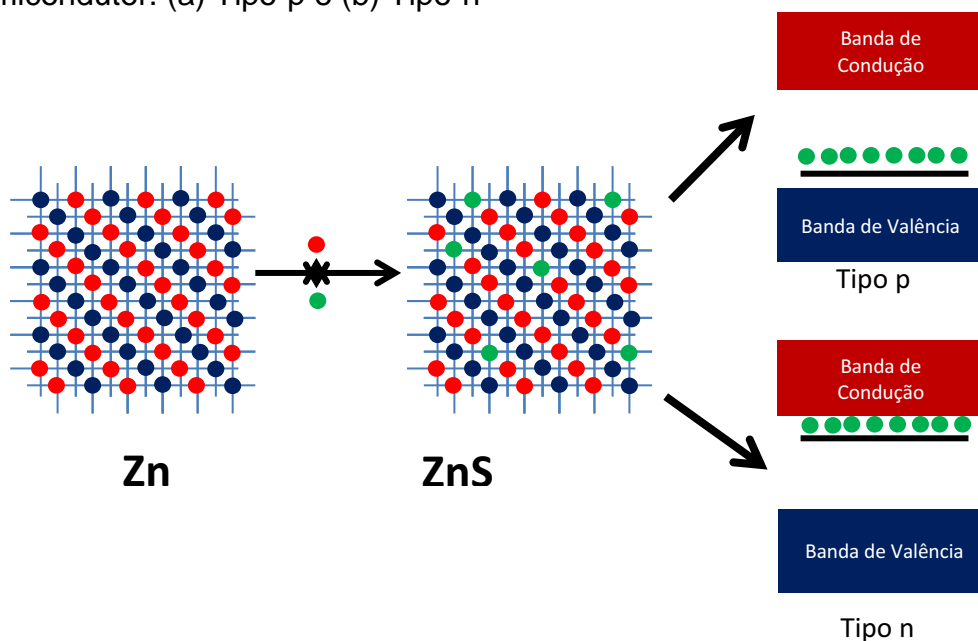
Em geral, os íons Mn geralmente ocupam sítios substitucionais na rede do ZnS, que por sua vez é responsável produz uma luminescência característica na região do laranja, que é associado com a forte transição eletrônica dos níveis de energia  ${}^4T_1$  e  ${}^6A_1$  dos átomos de Mn na matriz de ZnS.<sup>40</sup> A dopagem com este elemento em especial, resulta num aumento da eficiência luminescente do ZnS e é muito interessante para aplicações em dispositivos spintrônicos. Quanto aos lantanídeos, estes representam os elementos químicos a partir do lantânio ao lutécio, e exibem propriedades físicas e químicas únicas, o que os tornam muito atrativos como ferramentas em áreas como diagnósticos médicos, imagens, sensoriamento, entre outras aplicações, mais particularmente, aquelas que são associadas com dispositivos fotônicos. Isto é devido a sua configuração eletrônica dos átomos de lantanídeos e seus íons correspondentes que, por outro lado, apresentam uma banda de emissão característica proveniente das transições eletrônicas do tipo f-f e têm estimulado um grande interesse científico e tecnológico para inúmeras aplicações.<sup>41,42</sup>

Desta forma, a introdução de impurezas em um semiconductor tem um forte impacto nos comprimentos de ligação e no ambiente de coordenação na rede do ZnS, induzindo uma forte polarização na estrutura cristalina e gerando novas propriedades nestes materiais. Além disso, as impurezas podem

produzir mudanças drásticas no comportamento físico e químico destes materiais, que será discutida com mais detalhes na seções seguintes.

O processo de dopagem de um semicondutor, em geral, é classificado como sendo do tipo "n" ou "p", dependendo da natureza química do hospedeiro e das características físicas e químicas do dopante. Na figura 3, apresentamos uma representação esquemática para os diferentes tipos básicos de um semicondutor dopado. Baseado nesta figura, podemos observar que em um semicondutor do tipo-n, os elétrons desemparelhados da impureza ocuparão um nível de energia próximo à banda de condução (BC) do material, desta forma estas impurezas são capazes de fornecer elétrons para o sistema e poderá ser excitado com uma probabilidade maior que a dos elétrons intrínsecos do material, enquanto que em um semicondutor do tipo-p, as impurezas geram níveis disponíveis ou "buracos" para receber elétrons localizados próximos a banda de valência do (BV) material e, assim, podemos observar que neste caso as impurezas são capazes de receber elétrons do sistema.<sup>35-38</sup> A introdução desta densidade de defeitos promove uma reorganização estrutural e eletrônica na estrutura cristalina que influencia significativamente nas propriedades físicas e químicas destes nanomateriais.

**Figura 3:** Representação esquemática dos tipos básicos de dopagem em um semicondutor. (a) Tipo-p e (b) Tipo-n



Fonte: elaboração própria.

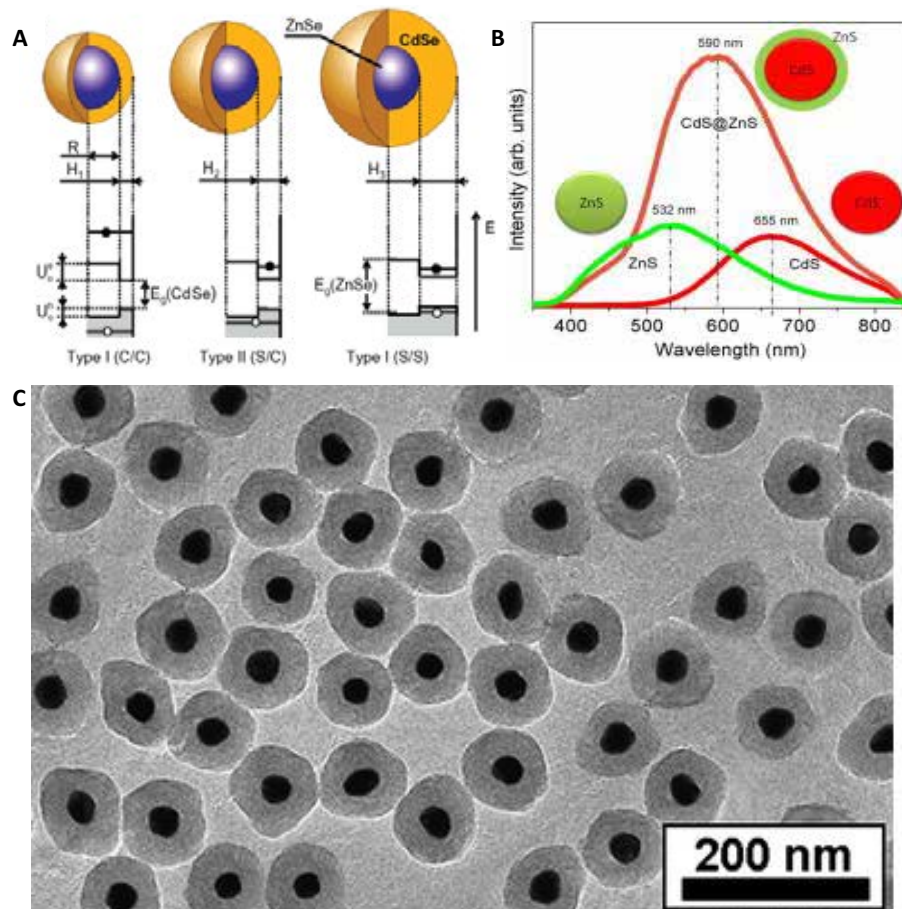
Outra estratégia muito explorada nos últimos anos, consiste na modificação química da superfície de nanocristais a base de ZnS para a obtenção de heteroestruturas. Neste tipo de estrutura que também são denominados como core/shell (em português núcleo/casca), o novo material é formado por uma combinação de dois elementos de mesma simetria ou uma maior simetria para a estrutura do "shell", que é uma camada externa que recobre totalmente o núcleo constituído pelo "core".<sup>43</sup> Em particular, quando a modificação de superfície não recobre totalmente o núcleo do material heteroestruturado obtido, este é classificado como uma nanoestrutura decorada. Desta forma, podemos observar que as nanoestruturas decoradas são um estágio intermediário para a formação de uma estrutura do tipo core/shell. O preparo de heteroestruturas do tipo core/shell ou decoradas, é uma das abordagens mais atraentes para o desenvolvimento de nanoestruturas multifuncionais e, além disso, uma grande variedade de heteroestruturas deste tipo baseadas em nanocristais de ZnS podem ser encontrado na literatura.<sup>3,44-47</sup>

Embora as propriedades destas heteroestruturas tenham sido muito bem estudadas nos últimos anos,<sup>44-47</sup> muito pouco se sabe sobre suas propriedades num sentido mais amplo. Sabe-se, por exemplo, que estruturas core-shell, proporcionam um aumento significativo na eficiência destes materiais em dispositivos eletro-ópticos,<sup>44</sup> juntamente com um aumento na estabilidade destas nanoestruturas. Estas nanopartículas podem favorecer o confinamento quântico, que resulta em propriedades diferentes. Na figura 4, apresentamos um esquema geral sobre de alguns resultados reportados na literatura sobre estruturas core/shell e suas propriedades. Dependendo do tipo de arquitetura envolvida no preparo destas heteroestruturas, o "core" pode desempenhar diferentes funções em uma estrutura do tipo core/shell.<sup>46</sup> De acordo com o tipo de heteroestrutura e sua configuração no que se diz respeito aos seus níveis de energia eletrônicos e suas respectivas posições na BC e BV dos semicondutores que fazem parte desta heteroestrutura, podemos classificar em três tipos distintos de estruturas core/shell (veja a figura 4 (a)).

Neste contexto, cada tipo de arquitetura projetada no preparo destas heteroestruturas, proporciona benefícios e propriedades interessantes para um

determinado tipo específico de aplicação, e no caso deste trabalho as heteroestruturas preparadas serão ZnS:Mn@ZnS e ZnS:Pr@ZnS, que pertencem a classe de core/shell do tipo-I. Em particular, em sistemas core/shell do tipo-I, neste tipo de configuração o elétron fica confinado no núcleo aumentando significativamente as propriedades ópticas destes sistemas.<sup>46</sup> Como podemos observar na figura 4 (b), este tipo de heteroestrutura proporciona um grande aumento na emissão fotoluminescente em sistemas CdS@ZnS em comparação com os nanocristais individuais.<sup>46</sup> Várias técnicas têm sido reportadas no preparo destes materiais, com uma grande variedade de morfologias (veja figura 4 (c)).<sup>49</sup> No entanto, a preparação de sulfetos metálicos através métodos químicos fornece uma opção promissora para a produção em larga escala deste material.

**Figura 4:** (a) Ilustração dos diferentes tipos de estruturas core/shell. (b) Propriedades ópticas do ZnS, CdS e CdS@ZnS. (c) Microscopia eletrônica de transmissão de uma estrutura core/shell monodispersa.



Fonte: adaptado.<sup>44,46,47</sup>

Os métodos de síntese química permitem a fabricação de nanoestruturas com quase precisão atômica.<sup>46</sup> Normalmente neste tipo de síntese, também podem ser utilizados modificadores orgânicos (como polivinilpirrolidona, cetiltrimetilamônio brometo, etc), que são utilizados como modelos ou agentes que promove uma direção ao qual a estrutura pode ser controlada, tanto o crescimento e morfologias dos produtos finais.<sup>23</sup> A energia de superfície e, por conseguinte, a estrutura do cristal de nanopartículas de ZnS dependem fortemente das condições de síntese e do ajuste dos parâmetros experimentais. Além disso, na maioria dos casos, o produto puro é obtido apenas após a remoção completa dos agentes modificadores, que complica o processo experimental.<sup>23</sup> Portanto, é importante desenvolver novos métodos de processamento de materiais à um baixo custo, que sejam ambientalmente amigáveis e possui a possibilidade para a formação de materiais em nano- ou microescala com morfologias bem definida.

### 3.2 Síntese solvotérmica assistida por micro-ondas

Neste aspecto, vários métodos descritos na literatura têm sido desenvolvidos para a obtenção de ZnS, entre os métodos incluem, precipitação, micro emulsão, deposição química de vapor, sol-gel, epitaxy de feixe molecular, spray pirólise, solvotérmico, entre outros.<sup>3-5</sup> Geralmente esses métodos requerem temperaturas elevadas de reação, tempos longos de transformação e equipamentos sofisticados. A fim de minimizar esses fatores, novos métodos e rotas químicas têm sido desenvolvidos e utilizados para a síntese destes materiais.

Em particular, a síntese solvotérmica de materiais cerâmicos tem um interesse potencial no campo dos métodos industriais, por ser uma alternativa muito atraente para a redução dos custos de energia e processamento. Reações solvotermiais geralmente são executadas em condições moderadas, pois não requerem precursores e equipamentos caros, e consiste no tratamento de soluções aquosas ou suspensões de precursores em um pH controlado. A desvantagem deste método é a necessidade de utilização de elevadas pressões e temperaturas. Porém, vários trabalhos recentes vêm apresentando que as sínteses realizadas por métodos convencionais vêm sendo substituídas pelo emprego da irradiação por micro-ondas.<sup>27,48-57</sup>

A síntese química assistida por micro-ondas está ficando muito atraente em todas as áreas da química sintética, porque pode agregar algumas vantagens sobre outros métodos sintéticos convencionais.<sup>51-54</sup> O emprego da irradiação por micro-ondas na síntese química tem sido amplamente utilizado na síntese orgânica e,<sup>53</sup> mais recentemente, esta técnica também tem sido amplamente aplicado no preparo de materiais inorgânico nanoestruturados,<sup>45-54</sup> com uma vasta gama de aplicações (veja a figura 5). Em particular, Bilecka e Niederberger têm relatado a versatilidade deste método para a síntese de nanopartículas,<sup>51</sup> enquanto Kappe et al.<sup>52</sup> tem apresentado uma completa revisão sobre o assunto.

**Figura 5:** Possibilidade de aplicações do processo de irradiação por micro-ondas em rotas de síntese química.



Fonte: elaboração do próprio autor.

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com comprimentos de onda que variam entre um metro e um milímetro, e são seletivamente absorvida por moléculas polares.<sup>51-54</sup> A capacidade de um material específico ou solvente converter a energia das micro-ondas em energia térmica é determinada pela tangente de perda ( $tg \delta$ ). O fator de perda é expresso na equação 1:<sup>52</sup>

$$tg \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'} \quad (1)$$

onde  $\epsilon''$  é a perda dielétrica, que é um indicativo da eficiência com que a radiação eletromagnética é convertida em calor, e  $\epsilon'$  é a constante dielétrica ou permissividade do material (descreve a capacidade com que os dipolos são polarizados em um campo elétrico). A fim de obter uma boa eficiência da radiação de micro-ondas com a fase líquida, é necessário utilizar substâncias ou solventes com perda dielétrica elevada ( $\tan \delta$ ).<sup>55,56</sup>

Segundo Thongtem et al.,<sup>56</sup> compostos com grandes momentos de dipolo permanentes têm constantes dielétricas grandes ou permissividades relativas. Durante a interação com a radiação de micro-ondas, estas propriedades dielétricas pode ser considerado como os fatores-chave para

obter um aquecimento mais rápido a temperaturas elevadas em tempos curtos. No geral, é preciso um valor alto de  $\tan \delta$  operando numa frequência funcional de um micro-ondas (2,45 GHz) para uma boa absorção e conseqüentemente para um aquecimento eficiente. Solventes usados em micro-ondas são classificados como altos ( $\tan \delta > 0.5$ ), médios ( $\tan \delta$  entre 0.1-0.5) e baixos absorventes ( $\tan \delta < 0.1$ ) que podem ser observados na tabela 2. Neste sentido, polióis como por exemplo o etileno glicol (EG), que é o nosso caso, têm sido amplamente utilizados para a síntese de nanopartículas de metais de transição e semicondutores assistidos por energia de micro-ondas ou ultrassons.<sup>23,27</sup>

O aquecimento através de micro-ondas é baseado em dois mecanismos distintos atuando individualmente ou simultaneamente em um mesmo sistema: (i) polarização dipolar e (ii) condução iônica.<sup>51-57</sup> Na polarização dipolar, as moléculas na amostra que são irradiadas por micro-ondas tentam se alinhar na direção do campo elétrico aplicado e se este for oscilante, que é o caso da frequência de 2,45 GHz, as moléculas tentam se realinhar perdendo então energia na forma de calor. A quantidade de calor gerado nesse processo está diretamente relacionada com habilidade das moléculas de se alinharem com o campo elétrico. Se o dipolo não tiver tempo suficiente de se realinhar não ocorre a liberação de calor.<sup>51-57</sup> Este tipo de mecanismo é bastante comum quando a síntese assistida por micro-ondas envolve solventes polares. Da mesma forma, na condução iônica, as partículas com carga dissolvidas na amostra oscilam para trás e para frente sob a influência das micro-ondas, colidindo com as suas moléculas ou átomos vizinhos. Estas condições causam movimento e agitação, resultando na geração de calor a partir da conversão de energia cinética em térmica.<sup>51-57</sup> No entanto, o mecanismo associado a efeitos de microondas na síntese não são muito bem compreendidos,<sup>51-54</sup> e este é um campo de pesquisa em aberto.

**Tabela 2:** Valores de tangente de perda ( $\tan \delta$ ) para diferentes solventes.

Solvente	$\tan \delta$	Solvente	$\tan \delta$
Etileno glicol	1,350	DMF	0,161
Etanol	0,941	1,2-dicloroetano	0,127
DMSO	0,825	Água	0,123
2-propanol	0,799	Clorobenzeno	0,101
Ácido fórmico	0,722	Acetonitrila	0,062
Metanol	0,659	Acetona	0,054
1,2-diclorobenzeno	0,280	Tetrahidrofurano	0,047
NPM	0,275	Diclorometano	0,042
[bmim]PF <sub>6</sub> <sup>[a]</sup>	0,185	Tolueno	0,040
Ácido acético	0,174	Hexano	0,020

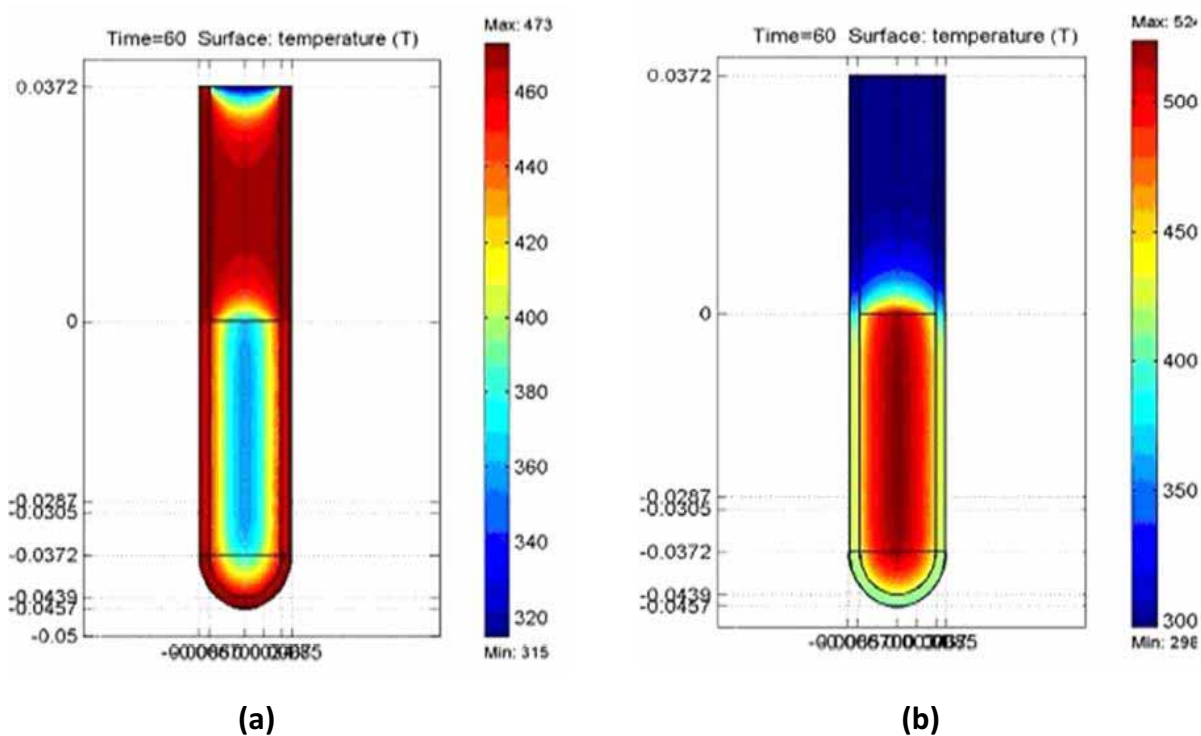
\*Dados registrados a 2.45 GHz e 20°C. [a] [bmim][PF<sub>6</sub>]=1-butil-3-metilimidazol hexafluorofosfato. NMP=N-metil-2-pirrolidona

Fonte: adaptado.<sup>57</sup>

Na figura 6, podemos evidenciar que a síntese química assistida por micro-ondas interage diretamente com os componentes da reação, minimizando consideravelmente os efeitos de gradientes térmicos durante o processo de síntese, e proporcionando um aquecimento rápido e uniforme da solução em comparação com os métodos convencionais, conforme ilustrado na Figura 6. Dessa forma, as principais vantagens relacionadas ao processo solvotérmico assistido por micro-ondas podemos destacar: (a) a cinética de reação é fortemente afetada por uma pequena variação na temperatura; (b) uma interação direta da radiação eletromagnética com a matéria, desta forma novos produtos metaestáveis podem ser facilmente formados; (d) monocristais podem ser obtidos a partir de precursores de baixa pureza e os produtos são de elevada pureza; (e) a produção de resíduos é minimizada principalmente devido às condições amenas de síntese; (f) o tempo e a temperatura são fortemente reduzidos e, em geral, os custos operacionais são relativamente

baixos o que torna este método inovador no preparo de nano- ou microcristais.<sup>51-58</sup>

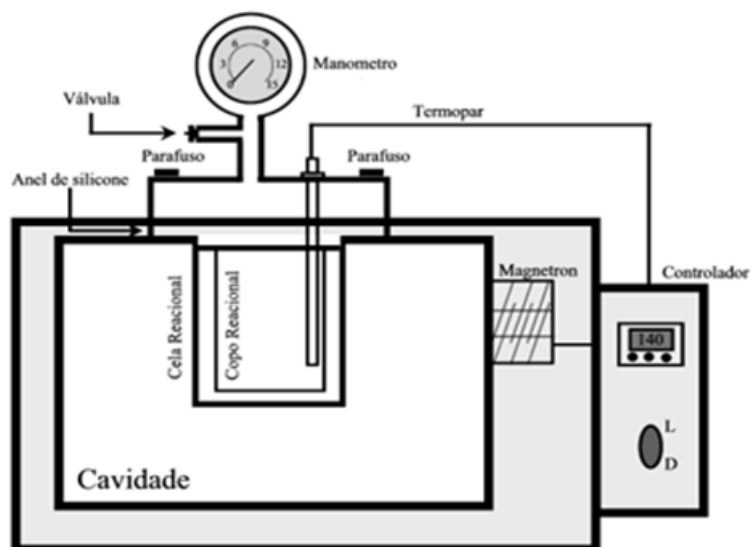
**Figura 6:** Diferenças de temperaturas durante um aquecimento (a) convencional e (b) por micro-ondas.



Fonte: adaptado.<sup>54</sup>

A busca de novos materiais com propriedades diferentes ou superiores a estes materiais convencionais tem sido baseada, em grande parte, na utilização de novos métodos e estratégias de síntese e, entre estas novas metodologias, podemos destacar o método solvotérmico assistido por micro-ondas como promissor e inovador na síntese de diversas nanoestruturas. Na Figura 7, apresentamos um esquema do equipamento de síntese solvotérmica assistida por micro-ondas.

**Figura 7:** Esquema do equipamento de síntese desenvolvido pelo nosso grupo.



Fonte: adaptado.<sup>58</sup>

Assim a obtenção destes compostos visando à otimização das condições de síntese é um desafio eminente e promissor. Isto se deve as inúmeras aplicações possíveis para os pós de ZnS puro e dopado, e também ao fato de que o equipamento e o método de síntese vêm sendo desenvolvidos por nosso grupo de pesquisa (veja a Figura 7). Este equipamento será utilizado para a síntese destes semicondutores nanocristalinos.

### 3.3 Química computacional

A ciência computacional explora modelos das ciências naturais com o intuito de compreendê-lo de forma mais ampla e profunda. Este é um campo moderno, no qual computadores são utilizados para resolver problemas, cujo grau de dificuldade e complexidade, o que impossibilitaria muitas das vezes soluções analíticas. As primeiras aplicações da mecânica quântica em questões envolvendo a química ocorreram por volta do final da década de 1950, quando os computadores tornaram-se ferramentas acessíveis aos cientistas na resolução de problemas complexos.<sup>59</sup>

Desta forma, os métodos de química quântica têm alcançado um alto nível de qualidade e velocidade, particularmente pelo enorme avanço nas tecnologias de computadores ocorridas nas últimas décadas, e neste empolgante cenário, metodologia em química quântica tem viabilizado o seu uso como uma ferramenta valiosa não só na interpretação de experiências, mas também nos aspectos importantes de predição e de racionalização de novas propriedades fundamentais em nível atômico e no estudo de importantes mecanismos de reações orgânicas, inorgânicas e catalíticas.<sup>60-62</sup> Estes fatores determinantes tornou a investigação computacional uma prática padrão em muitos centros de pesquisa e universidades ao redor do mundo, e hoje em dia é muito difícil encontrar um material que não foi investigado computacionalmente.

Com o advento da química quântica e solidificação de seus princípios, após a constatação de que a mecânica clássica é inadequada para descrever o comportamento em nível molecular. Nesta perspectiva, os métodos de química quântica mais utilizados para investigar sistemas moleculares baseia-se na resolução da equação de Schrödinger (equação 2), que é uma equação diferencial parcial no espaço e tempo. Sua validade, como as leis de Newton, está no fato de que concorda com os resultados experimentais. Na mecânica quântica, o elétron é descrito por uma função de onda  $\psi$  e a probabilidade de encontrar o elétron em certa região é proporcional ao valor de  $\psi^2$ .<sup>19</sup>

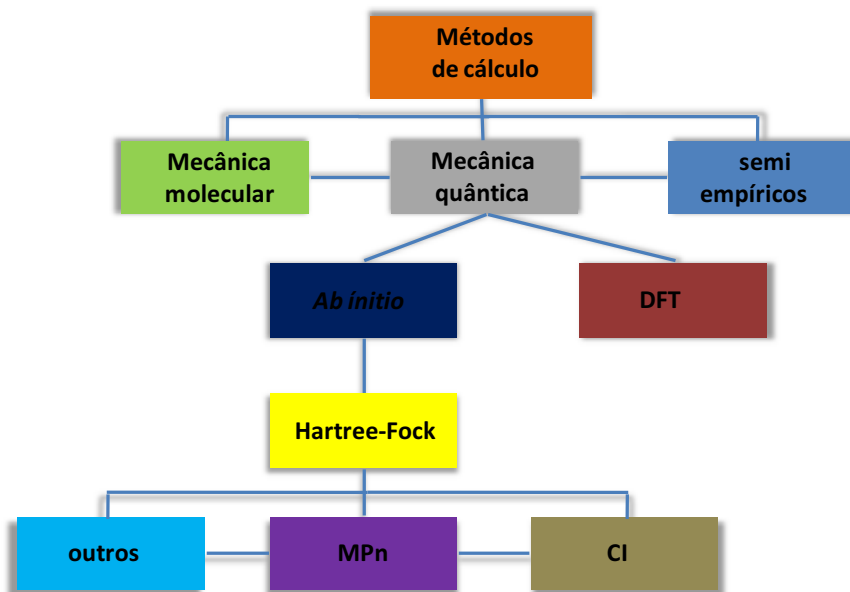
$$-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \psi + V\psi = E\psi \quad (2)$$

em que  $m$  é a massa do elétron,  $\nabla$  é o operador gradiente,  $V$  é a energia potencial,  $\hbar$  é a constante de Plank e  $\psi$  é a função denominada de onda, a qual descreve o elétron. No entanto, a equação de Schrödinger infelizmente apresenta uma solução exata só para o átomo de hidrogênio, devido à complexidade matemática. Em função da complexidade do tratamento das repulsões intereletrônicas em sistemas multieletrônicos, são usados métodos aproximados que tentam solucionar a equação de Schrödinger. Uma das primeiras aproximações fundamentais da mecânica quântica é o desacoplamento dos movimentos eletrônicos e nucleares, conhecida como aproximação de Born-Oppenheimer.<sup>63</sup> Dessa forma, de acordo com esta aproximação, uma mudança nas coordenadas dos elétrons não afetaria imediatamente a posição dos núcleos e, portanto, podemos considerar que os núcleos permanecem estáticos durante o movimento dos elétrons.

Na Figura 8, apresentamos um esquema geral dos métodos de cálculos aplicados nas simulações computacionais de diversos sistemas. Os métodos de cálculo em química computacional baseiam-se em teorias que vão desde as de alta precisão, aplicáveis apenas para sistemas muito pequenos, às muito aproximadas, apropriadas para sistemas muito grandes. Desta forma, a escolha de um método de cálculo está condicionada ao custo computacional necessário em função do tamanho deste sistema, e a maioria dos métodos de cálculos *ab initio* faz uso da aproximação de Born-Oppenheimer. Nesta etapa, nosso foco será na teoria de estrutura eletrônica que é subdividida em métodos semi-empíricos, *ab initio* e DFT.

Em particular, os métodos semi-empíricos utilizam parâmetros derivados de dados experimentais além das constantes universais para simplificar os cálculos computacionais. Esses métodos foram então criados a fim de calcular com exatidão a energia de ligação, momento de dipolo, entalpia de formação e barreiras rotacionais à um custo computacional mais baixo. Uma recente revisão sobre os métodos semi-empíricos tem sido recentemente publicada por Thiel.<sup>64</sup>

**Figura 8:** Esquema representativo dos métodos de cálculo utilizados em diversas simulações computacionais.



Fonte: elaboração próprio autor.

Os métodos *ab initio*, não usam parâmetros experimentais, em vez disso, são baseados exclusivamente nas leis da mecânica quântica e algumas constantes físicas universais como: a velocidade da luz, massas e cargas dos elétrons e núcleos e a constante de Planck. Dentre os tradicionais métodos *ab initio*, a aproximação de Hartree-Fock (HF) é considerada como ponto de partida para outros métodos *ab initio* que surgiram. Quando Hartree em 1930, propôs o seu modelo que também é conhecido como modelo de partículas independentes, ele derivou equações para funções monoelétrônicas levando em conta o potencial médio produzido por outros elétrons.<sup>63</sup> Em 1931 Vladimir Alexandrovitch Fock aperfeiçoou as equações de Hartree, incorporando o spin nas suas equações. Já em 1951 Roothaan expandiu a função de onda de um átomo como a combinação linear de orbitais, constituindo a forma mais elaborada do modelo de partícula independente, onde os elétrons sentem apenas a carga nuclear, e um elétron sente o outro com um potencial médio.<sup>65</sup> Nesse caso, a função de onda é monoelétrica, porém incorporada a presença de outros elétrons, sem deixar de ser monoelétrica. Através da aproximação de HF a equação de Schrödinger pode então ser separada em N equações de elétrons de um átomo hidrogenóide, cuja solução pode ser obtida.

Apesar do sucesso do método ab ínicio HF teve (e tem ainda hoje) no cálculo de estrutura eletrônica, apresenta algumas limitações que provoca a negligência da correlação eletrônica, levando a muitos erros. Assim, está aproximação serve como ponto de partida para os outros métodos conhecidos como Pós Hartree-Fock, como a Teoria de Perturbação de Møller-Plesset e o de Interação de Configuração (CI), entre outros.<sup>63,65</sup> Entretanto, a utilização destes métodos necessita de um elevado esforço computacional e tem como principal fator limitante o tamanho do sistema.

Enquanto que a proposta da DFT consiste em obter informações sobre um dado sistema a partir de sua densidade eletrônica  $\rho(r)$ .<sup>13,14</sup> Esta teoria teve sua formulação em 1964, quando P. Hohenberg e W. Kohn tiveram a brilhante ideia de tentar calcular a energia eletrônica de um sistema utilizando outro método diferente da equação de Schrödinger. Assim, esta teoria utiliza como ponto de partida, o modelo de Thomas-Fermi-Dirac para o gás de elétrons livres e com contribuições importantes de Slater.<sup>65</sup> Desta forma, a aproximação DFT atingiu sua forma moderna a partir de dois teoremas fundamentais demonstrados por Hohenberg-Kohn-Sham.<sup>13,14</sup>

No primeiro teorema,<sup>13</sup> Hohenberg-Kohn estabelece que a energia eletrônica e todas as outras propriedades são unicamente determinadas pela densidade de probabilidade eletrônica  $\rho(r)$ , que é uma função de somente três variáveis ( $x, y, z$ ), de acordo com a equação 3:

$$E_0 = E_0[\rho] \quad (3)$$

Além disso, Hohenberg-Kohn demonstram que a densidade eletrônica tem um papel central e pode ser considerada como uma variável básica, isto é, todas as propriedades do estado fundamental de um sistema podem ser consideradas como um funcional único da densidade eletrônica, obedecendo ao teorema variacional.<sup>14</sup> Entretanto o teorema de Hohenberg e Kohn não nos diz como calcular  $E_0$  a partir de  $\rho(r)$ . A fim de contornar esta situação, Kohn e Shan em 1965, tiveram uma grande ideia de criar um sistema fictício de elétrons, onde os elétrons não interagem entre si, mas cuja densidade é igual à densidade do sistema original, culminando no segundo teorema da DFT.<sup>14</sup> Para

isso, os elétrons são emersos num potencial efetivo, chamado de potencial de Kohn-Sham, escolhido de forma que a condição de que os elétrons não interajam seja satisfeita. Eles propuseram que o funcional tem a forma, de acordo com a equação 4:

$$E_0 = -\frac{1}{2} \sum_{i=1}^n \langle \psi_i(1) | \nabla_1^2 | \psi_i(1) \rangle - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha} \rho(1)}{r_{1\alpha}} dv_1 + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(1)\rho(2)}{r_{12}} dv_1 dv_2 + E_{xc}[\rho] \quad (4)$$

A energia de troca e correlação é definida como um funcional de densidade eletrônica, e inclui todos os termos não clássicos. A correlação eletrônica introduz o termo de troca referente à correlação entre elétrons de mesmo spin e a diferença entre a energia cinética exata e a do sistema de elétrons que não interagem.<sup>65</sup> Esse funcional, em particular, é o que torna a aproximação do DFT um diferencial frente aos outros métodos *ab initio*. Nos cálculos DFT, a precisão depende principalmente do tipo de funcional de troca e correlação utilizado, que é a parte mais difícil de resolver nesse tipo de cálculo, uma vez que este não possui uma solução analítica conhecida.

Uma característica interessante sobre a densidade eletrônica  $\rho(r)$  é que ela é dependente de apenas três coordenadas espaciais, independente do número de elétrons do sistema, enquanto, que na resolução da equação de Schrödinger independente do tempo (não considerando o spin) para N elétrons é necessário uma função de onda com 3N variáveis, assim podemos evidenciar que estas formas são equivalentes.

Em particular, a largura da região proibida do band gap de energia pode variar bastante em função dos diferentes tipos de elemento e do ambiente de coordenação que compõe estes materiais. Dependendo do seu valor podemos classificar estes materiais como condutores, semicondutores ou como isolantes. No entanto, esta classificação é bastante arbitrária. Por convenção, consideramos um material com um pequeno valor do band gap de energia em cerca de até ~ 2 eV como um condutor, enquanto que quando esta abertura está na faixa de ~ 2 a 7 eV consideramos este sistema como um semicondutor e quando os valores do band gap são superiores a 7 eV podemos classificar estes materiais como isolantes, devido que neste caso, necessitamos de uma grande quantidade de energia para ocupar estados excitados. Portanto, nos

últimos anos a abordagem computacional mais popular utilizada atualmente no estudo de novos materiais (condutores, semicondutores e isolantes), é baseada na aproximação do DFT, que providencia um entendimento mais profundo das propriedades físicas e químicas em escala atômica. Na tabela 3, apresentamos alguns importantes grupos de materiais multifuncionais em conjunto com os desafios na simulação destes importantes sistemas.

**Tabela 3:** Classificação de alguns materiais multifuncionais selecionados com respeito ao mecanismo que eles são baseados, suas aplicações chaves e alguns desafios na simulação destes importantes sistemas a nível DFT.

Categoria	Aplicação	Desafios da Simulação
Eletrônica	Microeletronica	Dopagem, defeitos e interfaces
Óptica	Díodos emissores de luz	Estrutura de banda, Elementos de matriz
Magnético	Armazenamento magnético, spintrônica	Estrutura magnética, anisotropia, desordem
Mecânica	Piezoelétricos, forma do efeito de memória, componentes estruturais	Constantes elásticas, transformações de fase, plasticidade, desordem
Combinação	Multiferróicos	

Fonte: adaptado.<sup>1</sup>

Assim, uma maior compreensão e racionalização das relações entre a estrutura e propriedade de materiais semicondutores requer um conhecimento de sua estrutura local, devido aos efeitos de ordem-desordem que são importantes para um entendimento das propriedades físicas e químicas destes materiais. Uma grande vantagem das ferramentas computacionais é que ela providencia uma forma elegante, prática e rápida para investigar estes efeitos em um material semiconductor, ou qualquer outro de interesse.

### 3.4 Fotoluminescência em sólidos

A luminescência é um importante fenômeno óptico, e está relacionado à capacidade de algumas substâncias de converter em alguns tipos de energia em radiação eletromagnética. Este tipo de fenômeno sempre despertou a nossa curiosidade, e os primeiros registros destes estudos apareceram na literatura chinesa por volta dos anos de 1500 a 1000 a.C, e tratavam sobre a luminosidade dos vaga-lumes.<sup>66</sup> Desde então, diversos tipos de luminescência foram observados e suas origens reportadas a muitos fenômenos distintos (veja a Tabela 4).<sup>67</sup>

**Tabela 4:** Diferentes tipos de luminescência e sua origem.

Tipo de Luminescência	Origem da energia de excitação
Fotoluminescência	Fótons
Catodoluminescência	Feixe de elétrons de alta energia
Quimioluminescência	Reações químicas
Bioluminescência	Mecanismos biológicos
Eletroluminescência	Tensões elétricas

Fonte: adaptado.<sup>67</sup>

Particularmente, a FL é um dos métodos analíticos mais poderosos e sensíveis para estudar os efeitos da ordem-desordem em materiais semicondutores e é um fenômeno quântico.<sup>48,50,55,58,66,67</sup> Em geral, o fenômeno de FL é um processo dinâmico que envolve a presença de um ou vários estados eletrônicos excitados, e inclui tanto a fluorescência como a fosforescência. Basicamente, na fluorescência apresenta um tempo de decaimento curto ( $<10^{-5}$ s), cessando quase que imediatamente após o fim do processo de excitação, enquanto, que na fosforescência a emissão persiste por um tempo após o fim do processo de excitação.

Desta maneira, em um semicondutor, a BV e a BC estão ligeiramente separadas por uma barreira de energia conhecida como band gap. Nesse

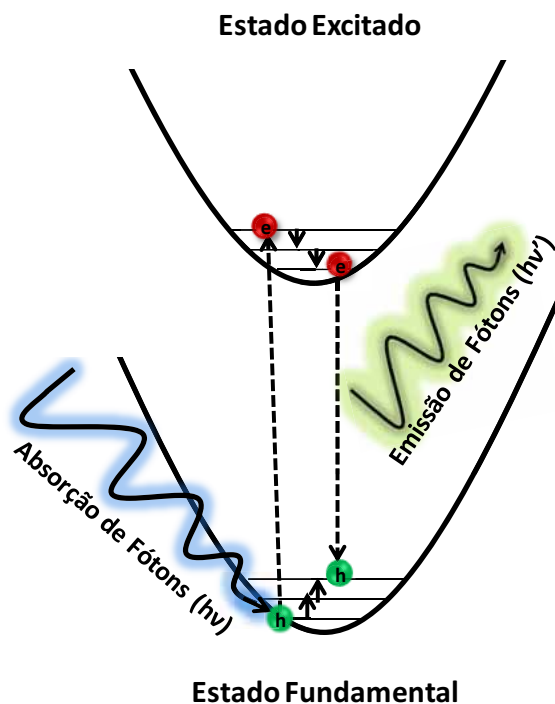
sentido, durante um processo de excitação eletrônica em um semicondutor é necessário satisfazer as condições de energia de acordo com os postulados da mecânica quântica. Assim, os fótons incidentes a partir de um valor crítico podem excitar os elétrons provenientes da BV para a BC, que ao ser excitado, o elétron deixará na BV uma lacuna gerando um par elétron/buraco.<sup>66,67</sup> O modelo teórico de "polaron" descreve como os elétrons se movem durante um processo de transferência eletrônica em um material fotoluminescente, em geral, um "buraco polaron" tem todos os atributos de um "elétron polaron", exceto que ele é carregado positivamente. Desta forma, a recombinação de todos os pares de elétron/buraco gerados no processo de excitação, representam um decaimento de um estado excitado para um estado fundamental e resultam em um espectro de emissões fotoluminescentes (que pode abranger certa região ou todo o espectro eletromagnético visível).<sup>58,66,67,68</sup>

Alta razão entre a superfície e o volume, as distribuições de grandes partículas de tamanho e defeitos, juntamente com dinâmicas complexas de recombinação FL, tudo contribui para a falta de consenso sobre a origem da FL em nanoestruturas de ZnS. Em geral, dois modelos governam essas discussões,<sup>68</sup> o primeiro modelo de confinamento quântico descreve com precisão as propriedades de várias composições de band gap diretos em nanomateriais e descreve também a ruptura das relações estreitas entre a energia do transportador e o impulso de translação como a densidade de estados eletrônica (DOS), tornando-se por tamanhos de partículas discretas comparáveis ou menores do que o raio de Bohr éxciton (~ 4,2 nm). Tais efeitos de confinamento podem aumentar consideravelmente as recombinações entre os pares buraco-elétrons e pode conferir um caráter de gap direto às transições de mais baixa energia eletrônica que suportam as aplicações em dispositivos eletro-ópticos.<sup>69</sup> O segundo modelo atribui a alta eficiência FL para estados de superfície onde todos os estados quânticos principais confinados que possam existir não produzem emissões substanciais.<sup>70</sup>

Um modelo estrutural derivado de resultados experimentais e teóricos revelam uma relação estreita entre esta inclinação e a presença de intermediários na região proibida do band gap de energia, que são os principais responsáveis pelas emissões de fotoluminescência em nanoestruturas de

ZnS.<sup>23,27</sup> Atualmente, o modelo da banda larga tem sido muito bem aceito na racionalização do comportamento FL em diferentes nanocristais. Em geral, neste modelo basicamente presume-se que a quebra de simetria causada por distorções ou deformações a curto, médio ou longo alcance sobre os "clusters", que são as unidades básicas de um cristal, geram uma distribuição aleatória e não homogênea das cargas na estrutura cristalina.<sup>66,67</sup> Como consequência, isto origina estados energeticamente localizados na região proibida do band gap, que tem sido previstos por cálculos teóricos e evidências experimentais.<sup>55,58,63,64</sup> Desta forma, estes estados localizados na região proibida do band gap são possíveis centros armadilhadores em um cristal que influenciam nos processos dinâmicos de recombinação eletrônica.<sup>61,66,67</sup> Estes pares elétron/buraco podem ser armadilhados em defeitos, tanto no volume como na superfície e que podem gerar diferentes propriedades físicas e químicas no ZnS. Na figura 9, ilustramos um esquema simples que represente os processos de excitação e emissão de fótons em um material semiconductor hipotético, descritos anteriormente.

**Figura 9:** Modelo esquemático das recombinações envolvidas nas emissões FL.



Fonte: elaboração próprio autor.

Nesse contexto, durante este processo de decaimento a recombinação dos pares elétron-buraco pode ocorrer por dois processos distintos de recombinação (radioativo e não radioativo), que são competitivos entre si. Particularmente, no caso de uma recombinação não radiativa, ocorre quando o intervalo entre os níveis de energia na BC é muito pequeno, de forma que parte da energia eletrônica é dissipada na forma de calor para a rede cristalina ou para o meio *via* excitação de fônons. Assim, a emissão FL tem origem nos processos de recombinação radiativos e serão discutidas em maior profundidade ao longo deste trabalho.

Desta forma, por trás desta linha do tempo tecnológica, descrita anteriormente de modo tão incompleto, está uma das áreas mais vibrantes e empolgantes *hoje*, em ciência dos materiais, chamada simplesmente de *fotônica*. Podemos afirmar, sem sobra de dúvidas, que no século passado a eletrônica foi responsável por uma revolução sem precedentes em nossa história, proporcionando mudanças até então inimagináveis, durante o que foi chamado com a era do "Silício". Sem dúvidas neste século, a *fotônica* será responsável pela nova revolução.<sup>71</sup>

### 3.5 Fotocatálise heterogênea

Um catalisador, na definição de J.J. Berzelius (1836), “... é *um composto que aumenta a velocidade de uma reação, mas não é consumido pela mesma*”. Ele não causa, pois, nenhuma alteração na termodinâmica da reação, ou na composição do equilíbrio.<sup>72</sup> A catálise é de crucial importância para a indústria química, e o número de catalisadores aplicado na indústria é muito grande e variado.<sup>73</sup> Existem em várias formas: desde catalisadores heterogêneos na forma de sólidos porosos e diferente fase do substrato, passando pelos homogêneos dissolvidos no meio reacional, até os catalisadores biológicos, as enzimas tão importantes para todos os seres vivos.<sup>73</sup> Entretanto, um dos atuais desafios para o desenvolvimento de novos materiais com interesse ambiental é a racionalização dos mecanismos de reação.

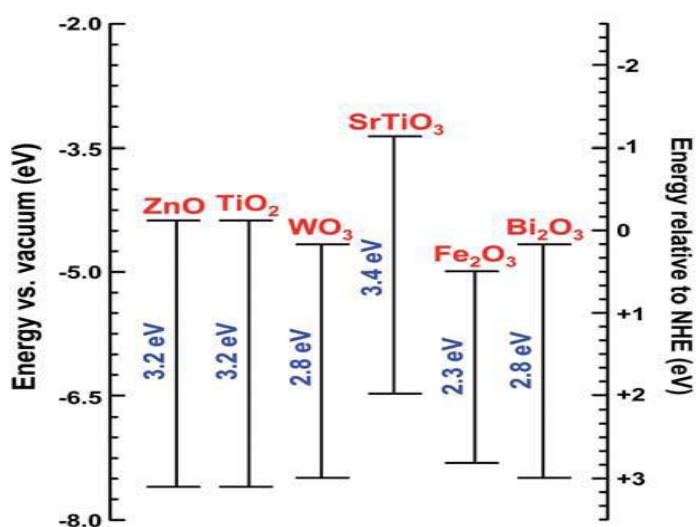
Recentemente, os avanços sintéticos em nanotecnologia têm proporcionado novos métodos para fabricar catalisadores melhor definidos, com altas concentrações de sítios ativos identificados por estudos fundamentais mecanicistas.<sup>74</sup> As propriedades catalíticas de materiais em nanoscala são muito diferentes da forma de *bulk*. Uma crucial diferença está relacionada com sua grande área superficial comparado com o volume do catalisador. A alta área superficial destes materiais nanométricos, aumentam a concentração de átomos na superfície do catalisador tornando mais reativos quimicamente. Desta forma, os nanocatalisadores propiciam outro caminho reacional de menor energia para a reação química, formando intermediários de reação nos centros ativos e, em geral, acelerando este processo sobre a superfície do material de forma mais eficiente e seletivo.

Particularmente, em catálise heterogênea o desenvolvimento de novos catalisadores com alta seletividade e atividade para o processo de interesse ambiental tem despertado um grande interesse científico e tecnológico.<sup>73,74</sup> Uma nova pesquisa também tem sido dirigida para o desenvolvimento de nanoestruturas mais sofisticadas, para adicionar novas funcionalidades a catalisadores simples ou combinar duas ou mais funções primárias num único catalisador.<sup>75</sup> Um grande progresso tem sido feito nessas direções, mas as novas ferramentas estão ainda sendo exploradas para resolver as limitações presentes em uma miríade de sistemas catalíticos de importância industrial,

para a produção e consumo de energia, remediação ambiental, e a síntese tanto de matérias-primas como produtos de química fina.<sup>73-77</sup>

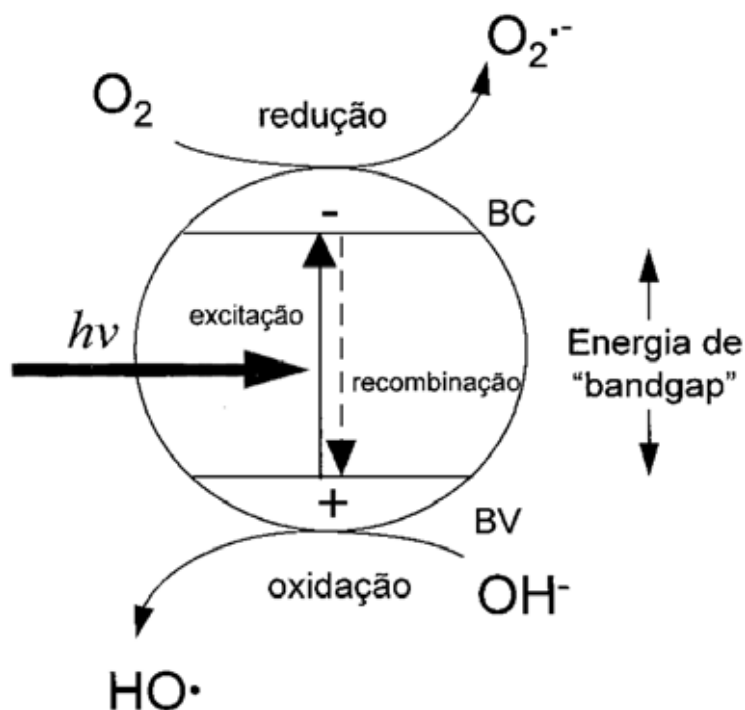
A fotocatalise heterogênea é um processo que envolve a ativação de um semicondutor por luz solar ou artificial, e é um processo alternativo no tratamento de certos compostos químicos, como por exemplo, para o tratamento de efluentes contendo corantes, como relatado por Oliveira et al.<sup>76</sup> Por outro lado, estes fotocatalisadores normalmente utilizados em fotocatalise heterogênea são baseados em óxidos, sulfetos ou selenetos de diversos metais de transição que apresentem baixos valores de band gap de energia próximos ao do  $\text{TiO}_2$  que é o semicondutor mais utilizado como fotocatalisador,<sup>78</sup> e que sejam estáveis quimicamente. A Figura 10 mostra a posição das bandas e o band gap de energia para alguns semicondutores comumente utilizados em processos de fotodegradação. Em um semicondutor, conforme descrito anteriormente, a absorção de fótons com energia superior ao band gap resulta na promoção de um elétron da BV para a BC com geração concomitante de um par de elétrons ( $e^-$ ) buraco ( $h^+$ ), como representado no esquema mostrado na Figura 11. Como já descrito, nanoestruturas a base de ZnS têm características que os permitem atuar como fase ativa em diversos processos catalíticos, com por exemplo, em fotocatalise heterogênea.

**Figura 10:** Diagrama do band gap de energia e as posições da BV (inferior) e BC (superior) de alguns semicondutores.



Fonte: adaptado.<sup>78</sup>

**Figura 11:** Esquema representativo da partícula de um semiconductor.



Fonte: adaptado.<sup>77</sup>

Por outro lado, a origem da atividade fotocatalítica em um semiconductor é devido à geração dos pares elétron-buraco pelo processo de iluminação da luz. Basicamente, estas cargas são armadilhadas tanto no bulk como na superfície destes semicondutores. Os pares de elétron-buracos armadilhados na superfície comportam-se como os sítios ativos do fotocatalisador, que se difundem pelo semiconductor e provoca reações redox com as moléculas adsorvidas sobre a superfície.<sup>73-77</sup> A eficiência deste processo depende da competição entre o processo em que o elétron é retirado da superfície do semiconductor e o processo de recombinação do par elétron/buraco, o qual resulta na liberação de calor.<sup>79</sup> No entanto, um mecanismo para fotocatalise heterogênea de nanoestruturas ainda não está completamente esclarecido, por falta de algumas evidências conclusivas.

Diante disso, muitos estudos vêm sendo desenvolvidos por pesquisadores do mundo inteiro para minimizar o processo de recombinação elétron/buraco, no intuito de aumentar consideravelmente a eficiência catalítica em diversos processos.<sup>73-75</sup> Desta forma, a respeito das propriedades catalíticas, as nanoestruturas a base de ZnS têm sido empregadas em trabalhos recentes nos processos de geração de espécies altamente oxidantes

como relatado por Hu et al.<sup>80</sup> Esta pesquisa também tem sido dirigida para o desenvolvimento de novas nanoestruturas a base de ZnS, no intuito, de adicionar novas funcionalidades a estes catalisadores e têm despontado como uma tecnologia alternativa promissora para inúmeras reações.

## 4 METODOLOGIA

### 4.1 Síntese dos materiais

Todos os reagentes químicos utilizados foram de alto grau analítico e sem a necessidade de purificação adicional. As empresas fornecedoras de cada precursor estão listadas na Tabela 5.

**Tabela 5:** Reagentes químicos utilizados na obtenção dos materiais a base de ZnS.

Reagente	Fórmula	Fornecedor
Nitrato de Zinco	$Zn(NO_3)_2$	Aldrich
Cloreto de Zinco	$ZnCl_2$	Aldrich
Acetato de Zinco	$Zn(CH_3COO)_2$	Aldrich
Tiuréia	$CH_4N_2S$	Synth
Acetato de Manganês	$Mn(CH_3COO)_2$	Aldrich
Nitrato de Praseodímio	$Pr(NO_3)_3$	Aldrich
Hidróxido de t-tetrabutylamônio	$C_{40}H_{84}NOH$	Aldrich
Etilenoglicol	$C_2H_6O_2$	Synth

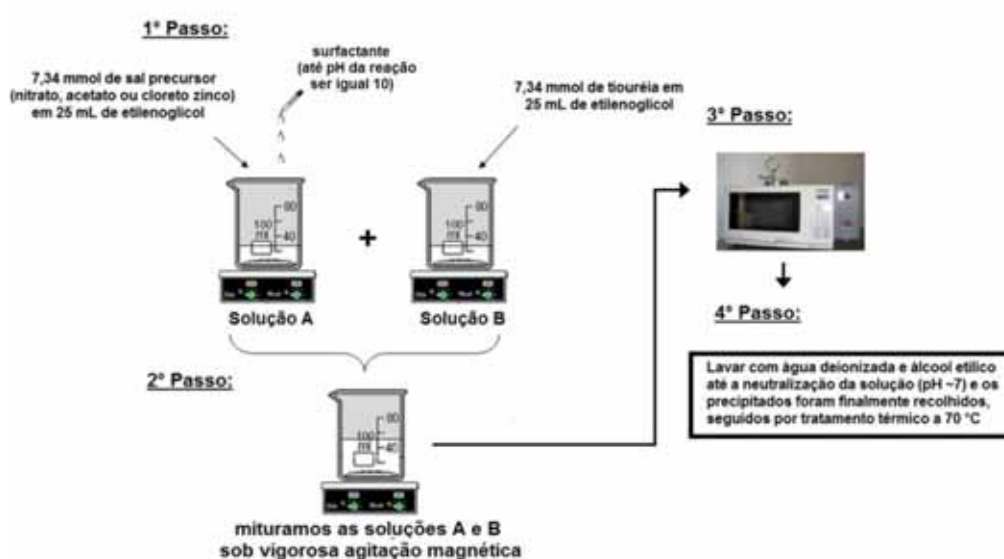
Fonte: elaboração do próprio autor

Para a síntese destes materiais a base de ZnS foram preparados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. O procedimento típico é descrito da seguinte forma: Preparamos duas soluções separadamente, na solução 1, foram utilizados 7,34 mmol de sal precursor (nitrato, cloreto ou acetato de zinco) são dissolvidos em 25 mL de solvente e aquecido até a completa dissolução (caso haja necessidade), e na solução 2, foram utilizadas 7,34 mmol de tioureia é dissolvido separadamente em outro 25 ml de solvente. Rapidamente misturamos as duas soluções, sob agitação magnética vigorosa. O efeito dos modificadores na síntese do ZnS foi avaliado apenas para os

materiais preparados utilizando acetato de zinco, com a adição na solução 1 de 15,44 mmol de uma solução de hidróxido de tetrabutylamônio (40%). Na sequência, a solução foi transferida para uma autoclave de teflon, que foi lacrado e colocado dentro de um sistema solvotérmico de micro-ondas doméstico (2,45 de alimentação, máximo de 800 GHz W), tal como apresentado na figura 7. O processamento solvotérmico assistida por micro-ondas foi realizado a 140°C em curtos tempos de síntese. A solução resultante foi lavada com água deionizada e álcool isopropílico várias vezes para neutralizar o pH da solução ( $\approx 7$ ) e os precipitados foram finalmente recolhidos, secados a 70 °C por 24 h.<sup>23</sup>

Na figura 12, apresentamos um esquema geral do método de síntese utilizado neste trabalho. A grande vantagem do emprego da tioureia como fonte de enxofre alternativa para a precipitação de sulfetos metálicos em condições solvotérmicas em comparação com a tiocetamida (que é largamente utilizada para o preparo destes materiais) está relacionada principalmente ao fato de que a tioureia apresenta uma maior estabilidade e seletividade, um menor risco à saúde e, o seu custo é muito inferior quando comparados com a tiocetamida.<sup>81</sup>

**Figura 12:** Esquema geral para o preparo do ZnS puro e dopado utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Utilizou-se o mesmo procedimento descrito para o preparo dos materiais de ZnS dopado, com a adição da solução do elemento dopante na solução 1. Os materiais dopados foram preparados utilizando como precursor o acetato de zinco com a assistência do modificador. Foram adicionadas separadamente os dopantes  $Mn^{+2}$  ou  $Pr^{+3}$  nas concentrações de 1, 2 e 4% respectivamente. O processamento sovoltérmico assistida por micro-ondas foi realizado a  $140^{\circ}C$  por 10 min. Para a síntese dos materiais heteroestruturados a base de  $ZnS:M@ZnS$  (com  $M = Mn^{+2}$  ou  $Pr^{+3}$ ), foram preparados por um processo solvotérmico envolvendo duas etapas. Na primeira etapa consiste da obtenção do core a base de  $ZnS:M$  dopado com  $Mn^{+2}$  ou  $Pr^{+3}$  nas concentrações de 4% respectivamente, conforme descrito anteriormente. Resumidamente, na síntese em particular, foram utilizadas 2 mmol do ZnS dopado com 4% de  $Mn^{+2}$  ou  $Pr^{+3}$ , que foram dispersos em 25 mL de EG (solução 1). Separadamente, 2 mmol de acetato de zinco e tioureia (1:1) é dissolvido em 25 mL de EG, e o pH reacional é ajustado com 4.21 mmols de uma solução de hidróxido de tetrabutilamônia (40%). Na sequência, o processamento sovoltérmico assistida por micro-ondas foi realizado a  $140^{\circ}C$  por 10 min.

## 4.2 Caracterização dos materiais

### 4.2.1 Difractometria de Raios-X (DRX)

Os materiais foram caracterizados por DRX, em um difratômetro Rigaku de anodo rotatório modelo DMax/2500PC. As análises foram realizadas na temperatura ambiente, usando radiação  $K_{\alpha}$  do Cu ( $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ ), com tensão 40 kV e corrente de 150 mA. A velocidade de varredura utilizada foi de  $1^{\circ}\theta \text{ min}^{-1}$ , usando a contagem de tempo de 1 segundo por incremento e empregando-se uma variação angular de  $20^{\circ}$  a  $80^{\circ}$ . As fases foram determinadas através das fichas cristalográficas Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS).

#### 4.2.2 Espectroscopia de Fotoelétrons Induzida por Raios-X (XPS)

As análises de XPS foram realizadas utilizando-se um espectrômetro UNI-SPECS-UHV, sob ultra vácuo (cerca de  $10^{-9}$  Torr). As análises foram realizadas usando a radiação  $K_{\alpha}$  do magnésio, com energia 1253,6 eV e potência de 225 W (emissão de 15 mA e voltagem de 15 kV). Os espectros exploratórios foram obtidos numa ampla faixa com energia de passagem do analisador de 160 eV, enquanto os espectros de alta resolução, com energia de passagem do analisador de 20 eV. Para o ajuste dos picos, foi empregado o software disponível no equipamento. Como referência de energia de ligação, foi utilizado o valor de 284,6 eV para o pico C 1s de hidrocarboneto (C-C ou C-H). Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Química (LEFE-IQ/UNESP) – campus de Araraquara.

#### 4.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV- FEG)

A morfologia dos materiais foi analisada por MEV-FEG. As medidas foram realizadas utilizando um microscópio eletrônico com fonte de emissão eletrostática, (“Field Emission Electron Guns”) FEG-VP Zeiss Supra 35, usando uma tensão de 5 kv. As amostras foram colocadas sobre a superfície do suporte de alumínio e cobre com fita de carbono dupla face.

#### 4.2.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

As amostras foram analisadas por MET utilizando um microscópio Philips CM200, operando com uma aceleração de 200 kV, equipado com espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDX). Para as caracterizações por microscopia eletrônica de transmissão, foram preparadas suspensões com as amostras sintetizadas em etanol e utilizou-se ultrassom para promover a dispersão. Além disso, foram obtidos os padrões de difração que confirmaram as fases presentes nas amostras.

#### 4.2.5 Espectroscopia de Reflectância Difusa no UV-visível (UV-vis DRS)

As medidas de UV-vis DRS das amostras foram realizadas em espectrômetro Varian Cary 5G, na faixa de 200 a 800 nm. A partir dos resultados obtidos dos espectros de reflectância das amostras a base de ZnS sintetizadas foi possível estimar o valor de energia da “banda de gap óptico” destes materiais.

#### 4.2.6 Espectroscopia de Fotoluminescência

As análises de espectroscopia de FL foram realizadas para os materiais obtidos. Os comprimentos de onda de excitação foram providos por meio de um laser com íons de kriptônio (Coherent Innova). Utilizou-se potência de saída de ~ 500 mW filtros adequados e prismas para eliminação de plasma carregado pelo feixe. A largura da fenda utilizada no monocromador foi de 200 microns. Utilizou-se um monocromador Thermal Jarrel–Ash Monospec 27 e uma fotomultiplicadora Hamatsu R446 acoplada a um sistema de aquisição composto de um lock-in SR-530 controlado por meio de um microcomputador. Todas as medidas foram feitas à temperatura ambiente. As medidas foram realizadas no Instituto de Física, da Universidade de São Paulo.

### 4.3 Testes Catalíticos

A Rodamina B (RhB) é utilizado como um composto modelo em reações de oxidação para a apresentação de absorção fortes na região visível ( $\lambda_{\max} = 554$  nm), uma elevada solubilidade em água e propriedades semelhantes àquelas apresentadas pelos corantes têxteis, que são difíceis de degradar.

Oitenta mililitros de uma solução de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  de corante RhB foram misturados com 60 mg de catalisador e irradiada com luz ultravioleta colocada numa caixa, o qual foi ajustado a uma distância de 30 cm entre a fonte de radiação UV-vis e a proveta contendo o catalisador e corante RhB. A radiação utilizada neste experimento foi obtida com uma lâmpada de vapor de mercúrio de média pressão (Osram, HQL 400) com saída sem proteção para realizar as reações de fotodegradação. Para o ensaio de adsorção, foram utilizadas as

mesmas condições com exceção para a presença de radiação UV-vis. As reações foram monitorizadas por UV-Vis (JASCO V-660) a 554 nm, utilizando uma cubeta de quartzo comercial.

#### 4.4 Métodos Computacionais

Todos os cálculos deste trabalho foram realizados utilizando os programas Gaussian 09<sup>82</sup> e Crystal 09.<sup>83</sup> O tratamento teórico destes nanomateriais tem um aspecto fundamental, sobretudo auxiliando o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos com propriedades altamente ajustáveis.

As estruturas dos reagentes, intermediários e produtos ao longo do mecanismo reacional proposto para o crescimento destes nanocristais têm sido completamente otimizado e investigadas a nível TDDFT com o B3LYP funcional,<sup>84,85</sup> empregando o conjunto de função de base 6-311+ G (d, p), utilizando o programa Gaussian 09. O efeito do solvente EG ao longo do caminho reacional foi avaliado com a utilização do modelo contínuo polarizado (PCM).<sup>86,87</sup> Nenhuma restrição de simetria foi imposta durante o processo de otimização. Este mesmo nível teórico também foi utilizado nos cálculos de frequência, assim como, para estudar as estruturas locais e energias de excitação para os estados excitados dos clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$ , que foram utilizados como modelo para simular as propriedades estruturais (ZB e W) do ZnS. A forma dos orbitais moleculares (MO) foram preparadas usando o Gaussian Ver 2.1 pacote<sup>82</sup> com um valor de contorno de 0.030 e a DOS total projetada para estes clusters foi analisada utilizando o programa GaussSum.<sup>88</sup>

Além disso, foram realizados cálculos periódicos a nível teórico DFT, implementadas no programa Crystal 09, que é uma ferramenta padrão para investigar a concentração de defeitos em sólidos em equilíbrio térmico, no entendimento das propriedades estruturais, vibracionais, eletrônicas e ópticas em diversos materiais. Em particular, a compreensão da estrutura local e os efeitos de ordem-desordem em materiais semicondutores nanocristalinos são cada vez mais reconhecidos como um requisito chave para um entendimento profundo das relações entre a estrutura-propriedade em materiais funcionais. Todas estas propriedades estão associadas com o estado fundamental do

defeito e tem um papel fundamental no entendimento das propriedades físicas e químicas dos semicondutores.

Neste contexto, o emprego de métodos computacionais em conjunto com diversas técnicas experimentais dedicados no estudo de materiais multifuncionais tem impulsionado as descobertas de novos compostos com propriedades altamente ajustáveis para uma grande variedade de aplicações, tornando desta forma uma poderosa ferramenta na investigação e racionalização dos efeitos de ordem-desordem sobre as suas propriedades físicas e químicas, providenciando uma resolução em nível atômico muito interessante para a solução de diversos problemas em ciências dos materiais.<sup>89,90</sup> Assim, para uma ampla compreensão das relações entre estrutura e propriedade baseados nos efeitos de ordem-desordem é necessário um conhecimento profundo do ambiente de coordenação e da estrutural local destes sistemas, que foram explorados neste trabalho por cálculos periódicos DFT a nível B3LYP em conjunto com diferentes técnicas experimentais. Os centros atômicos foram descritos por uma função de base modificada para o átomo de Zn 6-31G\* e 86-311 G\* para o átomo de S.<sup>27</sup> O programa XCRYSDEN foi usado para projetar a DOS e diagrama da estrutura de bandas dos compostos simulados.<sup>91</sup>

Os efeitos da pressão sobre a matéria condensada, em geral, é capaz de induzir o surgimento de novas propriedades físicas e químicas nestes sistemas. Particularmente, isso ocorre devido a um aumento na densidade do material comprimido, provocando um encurtamento das ligações químicas destes materiais, que são capazes de alterarem significativamente a sua estrutura eletrônica e conseqüentemente proporciona a obtenção de fases distintas daquelas observadas na temperatura ambiente para estes materiais.

Neste empolgante campo de investigação, os métodos de química teórica podem prever com grande precisão os efeitos da pressão sobre a estrutura destes materiais que muitas das vezes não é acessível experimentalmente, tornando desta forma uma poderosa ferramenta para esta situação. Para os cálculos do efeito da pressão na estabilidade das diferentes fases de ZnS, todos os parâmetros geométricos foram otimizados para os polimorfos de ZnS. A fim de obtermos um valor mais acurado sobre a estabilidade das fases de ZnS, e conseqüentemente, um melhor ajuste neste

cálculo em função da pressão, nós incluímos efeitos dispersivos nestes cálculos que está implementados na versão CRYSTAL 09.

Dentre todas as grandezas úteis da termodinâmica, em particular, a energia livre de Gibbs é considerada fundamental, e pode ser utilizada para identificar a estabilidade termodinâmica dos diferentes polimorfos para o bulk do ZnS. A curva de energia em função do volume providencia informações importantes sobre as propriedades termodinâmicas destes sistemas, e pode ser ajustada de forma a obter o módulo de bulk, através da equação de estado (EOS) de Birch-Murnaghan de terceira ordem (equação 5),

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[ \left( \frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\}. \quad (5)$$

fornecendo os valores do módulo de volume à pressão zero ( $B_0$ ) e sua derivada de pressão ( $B'_0$ ), bem como as curvas de entalpia de pressão para os polimorfos de ZnS utilizando o programa GIBBS.<sup>92</sup> Como são utilizadas condições de contorno periódicas para estes cálculos, o volume real é o da célula unitária primitiva o que torna estes cálculos numericamente mais eficientes fornecendo, desta forma, valiosas informações a respeito da resposta mecânica do cristal quando induzidas por efeitos de pressão, que são muito importantes para muitas das aplicações destes materiais em engenharia de materiais. As transições de fase induzidas por pressão observadas experimentalmente para o ZnS, podem ser reproduzidas com boa precisão para o bulk, bem como suas respectivas pressões de transições.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta parte do trabalho, serão apresentados os resultados obtidos com relação aos nanomateriais a base de ZnS, tais como, ZnS puro, ZnS:M dopado com ( $M = \text{Mn}^{+2}$  ou  $\text{Pr}^{+3}$ ) e ZnS:M@ZnS heteroestruturado, que foram preparados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. A eficiência do processo solvotérmico assistido por micro-ondas recentemente desenvolvido como uma alternativa potencial para rotas convencionais solvotérmicas, tem como vantagem mais importante a possibilidade de sintetizar partículas nano ou micrométricas extremamente puras e cristalinas, utilizando baixas temperaturas e em curtos tempos de processamentos com a presença ou não de qualquer surfactante.

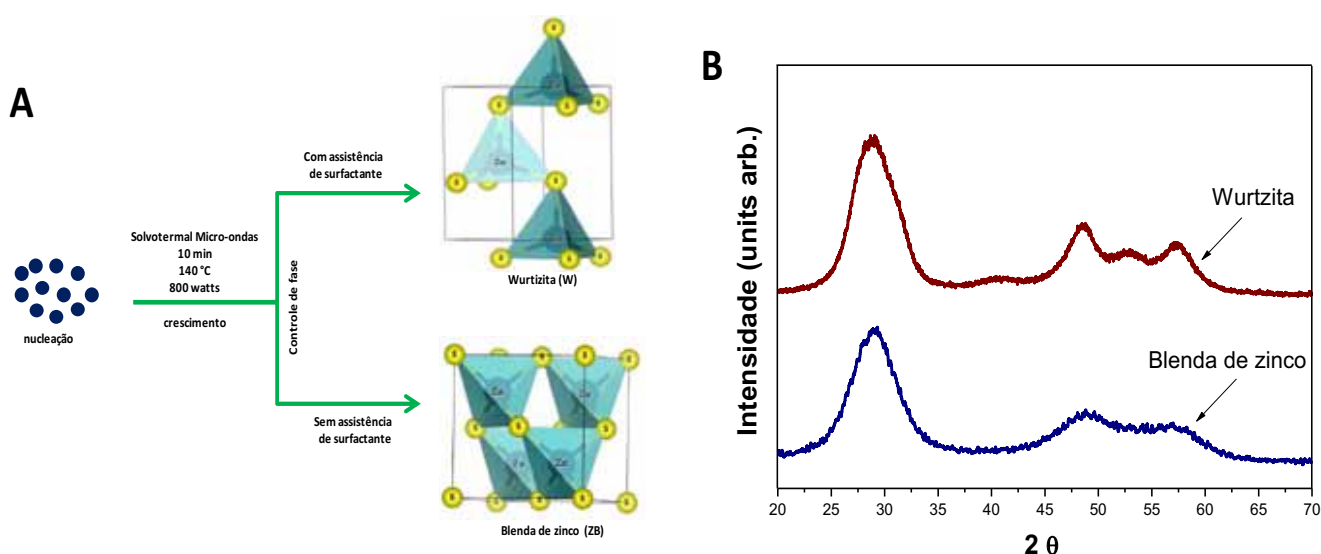
### 5.1 Controle estrutural de nanoestruturas de ZnS

Dentre os atuais desafios, e recentes desenvolvimentos neste campo de estudo, nosso objetivo foi explorar o controle da fase durante o crescimento de cristais de ZnS utilizando o método solvotérmico, e também a otimização das condições experimentais. Desta forma, na figura 13 apresentamos os DRX obtidos para as amostras preparadas em baixas temperaturas na presença ou não de qualquer agente modificador, utilizando o método solvotérmico assistido por micro-ondas.

A influência de adicionar hidróxido de tetrabutylamônio (40%) como agente modificador sobre a composição da fase de ZnS durante a síntese solvotérmico assistido por micro-ondas tem sido investigada neste estudo. Os padrões de DRX obtidos para as amostras sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, mostram que as nanoestruturas de ZnS podem ser indexadas à estrutura W, pertencente ao grupo de simetria  $P6_3mc$  ( $a = 3.84 \text{ \AA}$  e  $c = 6.29 \text{ \AA}$ ) quando sintetizados na presença de um agente modificador, e para a síntese realizada na ausência de agente modificador, os materiais obtidos podem ser indexados à uma estrutura ZB, pertencente ao grupo de simetria F-43m ( $a = 5.41 \text{ \AA}$ ). Estes resultados mostram que as nanoestruturas apresentam uma fase pura, com boa

crystalinity e ordenada à longa distância em acordo com as respectivas fichas cristalográficas do banco de dados JCPDS cartão 36-1450 e 5-566.<sup>93</sup>

**Figura 13:** A) Esquema representativo sobre o controle de fase durante um crescimento solvotérmico assistido por micro-ondas. B) DRX das nanoestruturas de ZnS puro obtidas a 140°C utilizando um tempo de 10 minuto de síntese.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Particularmente, a cinética de crescimento de cristais depende fortemente da estrutura do material, das propriedades da solução, e da natureza da interface entre os cristais e a solução circundante.<sup>94-96</sup> Desta maneira, podemos evidenciar o papel fundamental do agente modificador no controle de fase dos nanocristais de ZnS obtidos pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

Outro aspecto importante referente aos picos de difração mostrados na figura 13 evidencia um alargamento significativo devido ao tamanho de cristalito muito pequeno. No entanto, em casos como esse onde os picos são significativamente alargados podem indicar certo grau de amorfização das amostras, que será discutido em detalhes posteriormente.

Na tabela 6, o tamanho médio de cristalito ( $T$ ), para as nanoestruturas foi estimado pela equação de Scherrer<sup>97</sup> que está apresentada na equação 6:

$$T = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (6)$$

onde  $\lambda$  é a radiação  $K_{\alpha}$  ( $\lambda = 0.15406$  nm);  $\theta$  é o ângulo de difração de Bragg, e  $\beta$  é a largura do pico a metade da intensidade máxima em radiano. O tamanho médio de cristalito calculado e o rendimento sintético obtido das amostras estão apresentados na tabela 6.

**Tabela 6:** Valores dos picos de DRX utilizados para estimar o tamanho médio de cristalito pelo método de Scherrer e rendimento reacional.

Estrutura	DRX tamanho de cristalito (Å)	Rendimento (%)
Wurtzita	20,20	91,59
Blenda de Zinco	17,72	67,88

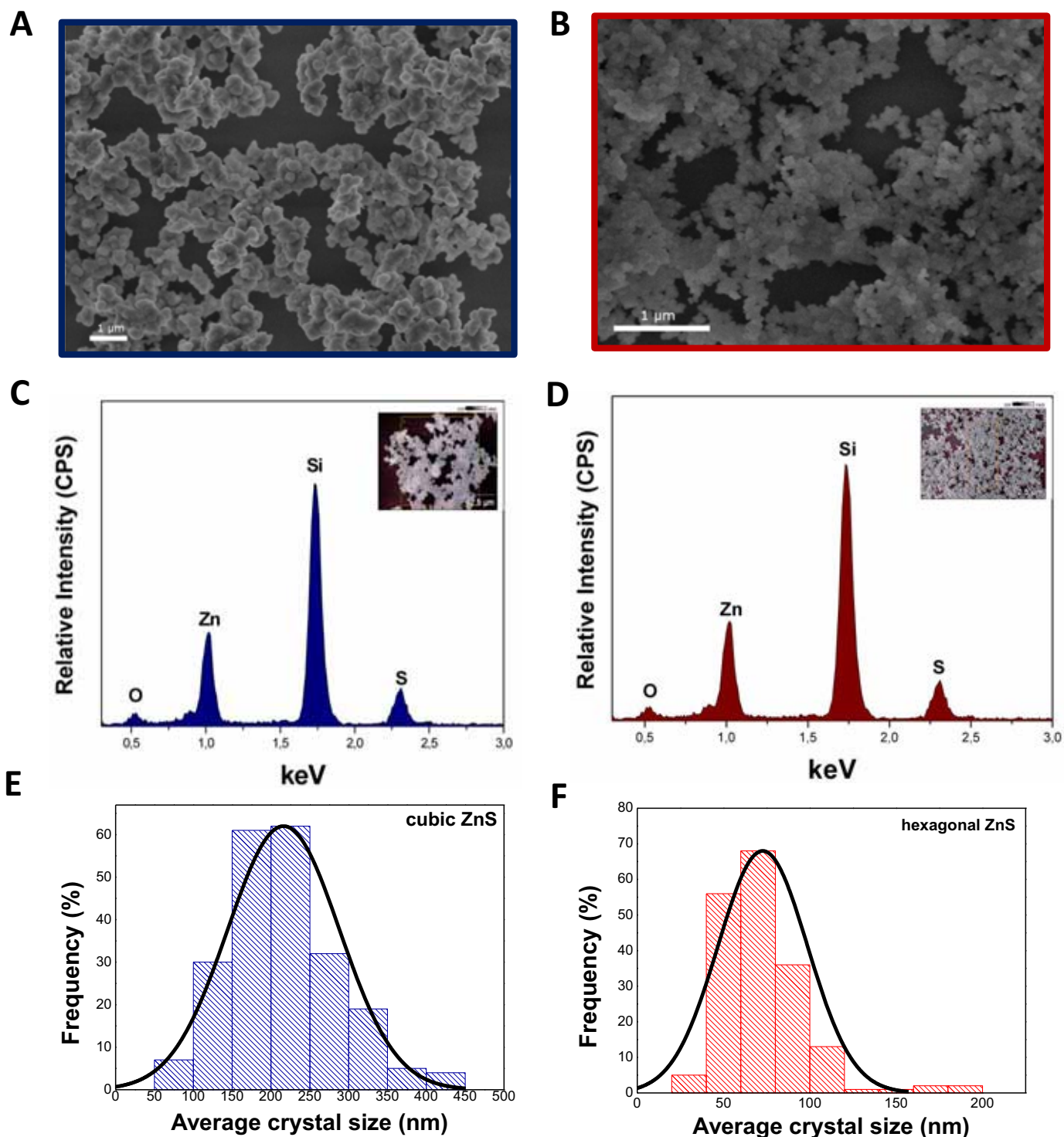
Fonte: elaboração do próprio autor.

Os resultados de MEV-FEG foram utilizados no estudo da morfologia e distribuição do tamanho das partículas (veja a Figura 14 (a-f)). As imagens de MEV-FEG mostram que a síntese produz aglomerados cristalinos de nanoestruturas de ZnS e podemos observar que as faces das partículas são bastante similares, como apresentados na Figura 14 (a-b). Podemos notar a partir destes resultados, que estes pequenos cristais espontaneamente se agregam dentro de superestruturas complexas. Para as nanoestruturas, os aglomerados apresentam uma forma esférica irregular para as sínteses realizadas na presença do agente modificador enquanto que esta forma esférica fica mais bem definida para as amostras preparadas sem a assistência do agente modificador. A morfologia das nanopartículas ZnS sugere que os aglomerados formados são construídos de clusters de ZnS mais primários de diferentes orientações.

Figura 14 (a-b), e confirmam que o processo de agregação aleatória entre os resultados pequenas partículas na formação de cristalitos de forma irregular. Acreditamos que este processo de agregação está relacionado com o aumento das taxas de colisão eficazes entre as pequenas partículas por radiação de micro-ondas. Estes nanocristais apresentam uma forte polarização na superfície, por causa da elevada concentração de defeitos a curta e médio alcance. A análise química composicional semi-quantitativa, destas nanoestruturas foram realizadas, utilizando espectroscopia de energia dispersiva (EDS), apresentadas a seguir na Figura 14 (c-d). A análise elementar revela que os produtos contêm uma alta concentração de Zn e S, indicando uma elevada pureza das amostras processadas no sistema solvotérmico assistido por micro-ondas. Assim, é importante notar que nós obtivemos nanoestruturas puras relativamente em baixas temperaturas e em curtos tempos providenciando uma eficiência do método de síntese.

É importante enfatizar que as imagens MEV-FEG, também foram empregues para avaliar a distribuição média do tamanho de cristal, por meio da contagem de 200 partículas (que apresentam um bom contorno de superfície para assegurar a autenticidade e reprodutibilidade da resposta estatística), e são apresentadas na Figura 14 (e-f). Para estes sistemas, as nanoesferas de ZnS obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas exibiu uma distribuição de tamanho médio compreendidas na faixa entre 50 a 450 nm para a fase ZB, enquanto, que esta distribuição para a fase W apresentou um valor na faixa entre 25 a 200 nm, respectivamente. De acordo com estes resultados, nós podemos evidenciar uma menor distribuição no tamanho das partículas para a fase hexagonal. Estes resultados estão em bom acordo com resultados teóricos reportados por Zhang e Bandfield.<sup>98</sup> Neste estudo, eles verificaram que a fase W é mais estável do que a ZB, quando o tamanho de partícula de ZnS são menores do que 7 nm.

**Figura 14:** Imagens de MEV-FEG, espectros de EDS e distribuição do tamanho de partículas para as fases de ZnS obtidas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas a 140°C utilizando um tempo de 10 minuto de síntese. Em azul (à esquerda) para fase ZB e em vermelho (à direita) para fase W.



Fonte: elaboração do próprio autor.

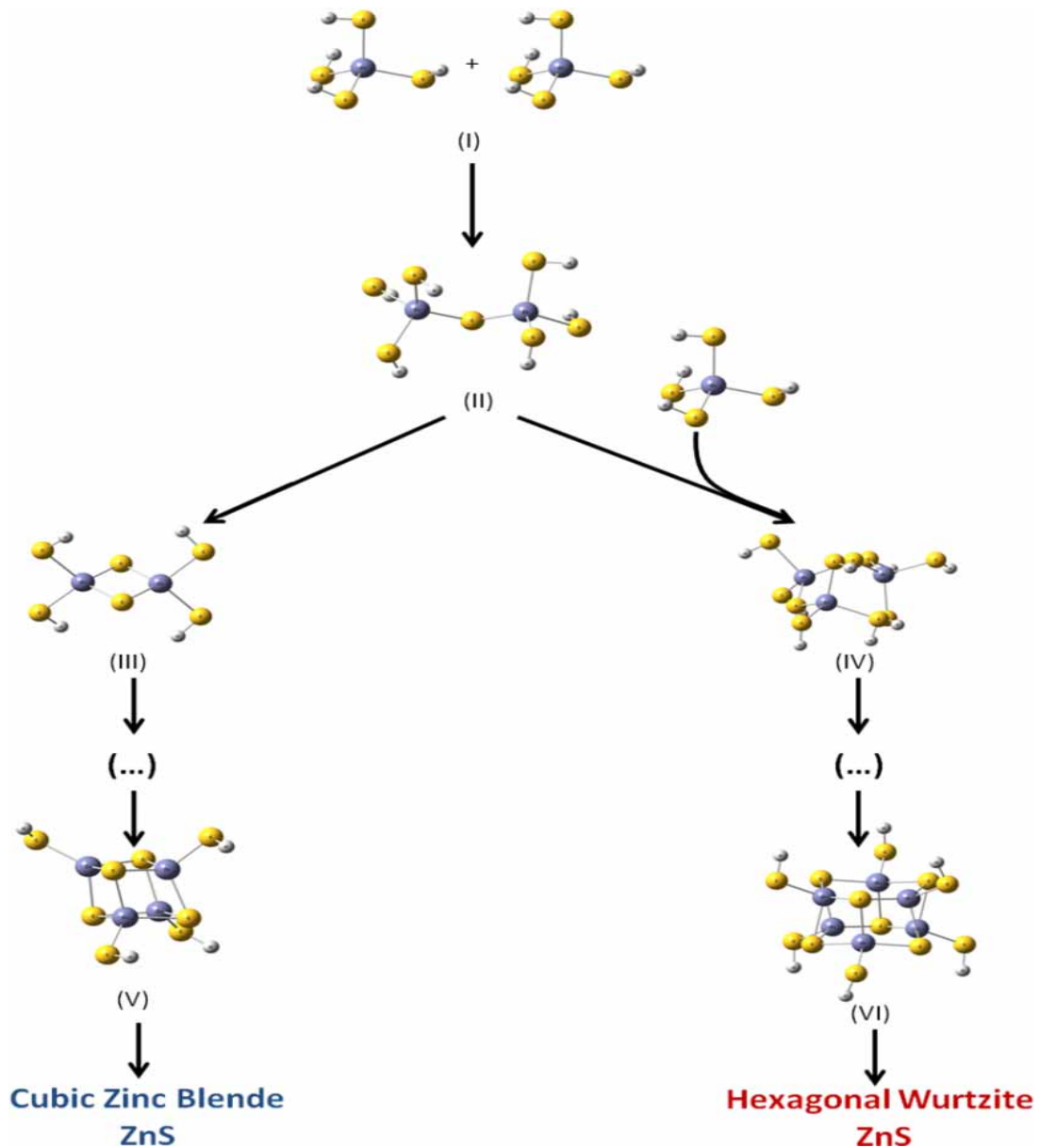
Nos últimos anos, consideráveis esforços dedicados na síntese de nanocristais preparada por um processo solvotérmico e vários agentes modificadores tem sido utilizados para controlar e induzir o crescimento de nanocristais.<sup>23,27,99-102</sup> O uso de agentes modificadores na síntese química de nanomateriais para obter novos formatos e tamanhos diferentes, promove a formação de materiais com diferentes propriedades físico-químicas.<sup>100,101</sup> Recentemente, nosso grupo realizou estudos experimentais e teóricos sobre o papel dos agentes de superfície na síntese das diferentes nanocristais.<sup>27,102</sup> No entanto, os agentes modificadores tem um papel diferente para cada tipo de síntese, e os seus efeitos não são completamente compreendidos. Além disso, os nossos dados sugerem que os agentes modificadores desempenha um importante papel na modificação da superfície do reagente, possibilitando um controle durante a cristalização de nanoestruturas de ZnS.

De acordo com La Mer e Dinegar,<sup>103</sup> as reações de conversão de precursores que limitam a cristalização e determinam a evolução temporal da concentração de monômeros, bem como a supersaturação de estado estacionário durante a fase de crescimento. No nosso caso,  $[\text{Zn}(\text{SH})_4]^{2-}$  complexo em solução podem ser consideradas como à unidade de crescimento para as nanoestruturas ZnS.<sup>104-106</sup> A compreensão do mecanismo de crescimento destes nanocristais a base de ZnS é crucial para o desenvolvimento de novos materiais e dispositivos. Baseado em nossos resultados experimentais e teóricos, nós podemos propor um esquema para o processo de controle de fase de nanoestruturas de ZnS proporcionando desta forma um entendimento mecanicista detalhado e que será discutido aqui agora (veja a Figura 15).

Na Figura 15, apresentamos um mecanismo proposto para o controle de fase de nanoestruturas de ZnS. De acordo com estes resultados, podemos observar que a condensação destes complexos ocorre através de um mecanismo de substituição nucleofílica, na qual originalmente dois complexos de zinco ou monômeros encontram-se na solução e reagem para formar um dímero, com eliminação de  $\text{H}_2\text{S}$  e formam uma ponte de enxofre  $[\text{Zn-S-Zn}]$  que são ligações químicas mais fortes, intermediário II. A partir deste intermediário II, existem duas vias possíveis de reação: (i) o rearranjo intramolecular cíclica deste dímero para formar uma estrutura cíclica, o intermediário III, ou (ii) a

formação de um trímero, do intermediário IV. Este segundo passo pode ser associado ao controlo de fase ao longo do processo de crescimento de nanocristais de ZnS (veja a Figura 15).

**Figura 15:** Estrutura química dos intermediários de reação para o crescimento de nanoestruturas de ZnS.



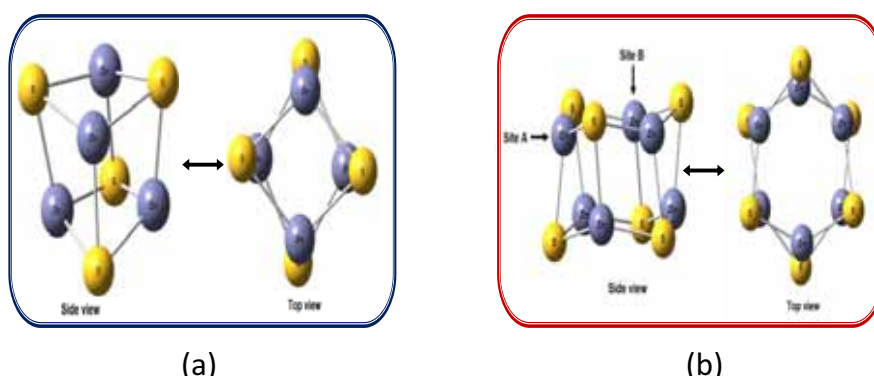
Fonte: elaboração do próprio autor.

Uma análise dos resultados mostra que a via de reação para a formação da fase ZB é energeticamente mais favorável no que diz respeito a estrutura W a

partir de um ponto de vista termodinâmico. Além disso, estas reações se procedem até a formação dos intermediários V e VI (veja a Figura 15), em particular, estes clusters funcionam como uma camada inicial e funcional para o crescimento de cristais ainda maiores e governam o crescimento dos nanocristais de ZnS e serve como um bom ponto de partida para a compreensão das propriedades dos diferentes polimorfos de ZnS. Que tem sua morfologia determinada pelas características da interface e o crescimento é orientado pela superfície.

Na figura 16, apresentamos as estruturas dos clusters modelo  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$  que foram selecionados para representar as estruturas ZB e W, respectivamente. Em particular, Burnin et al.<sup>107</sup> têm caracterizado experimentalmente estes dois clusters por Espectrometria de Massa. Os comprimentos médios de ligação entre Zn-S foram calculados e são 2.38 Å para cluster  $Zn_4S_4$ , enquanto que para o cluster  $Zn_6S_6$  os valores estimados foram de 2.32/2.42 Å, respectivamente. Estes resultados são consistentes com outros estudos teóricos para estes sistemas.<sup>22,107-112</sup> É importante ressaltar que os valores experimentais dos parâmetros de rede reportados para as estruturas do bulk de ZnS, apresentam distâncias médias de ligação Zn-S que são bastante semelhantes para as estruturas ZB e W (~ 2,34 Å), devido a sua grande semelhança na coordenação local dos clusters tetraédrico  $[ZnS_4]$  nas estruturas do ZnS.<sup>113</sup>

**Figura 16:** Representação geométrica para os clusters de ZnS: (a)  $Zn_4S_4$  e (b)  $Zn_6S_6$ .



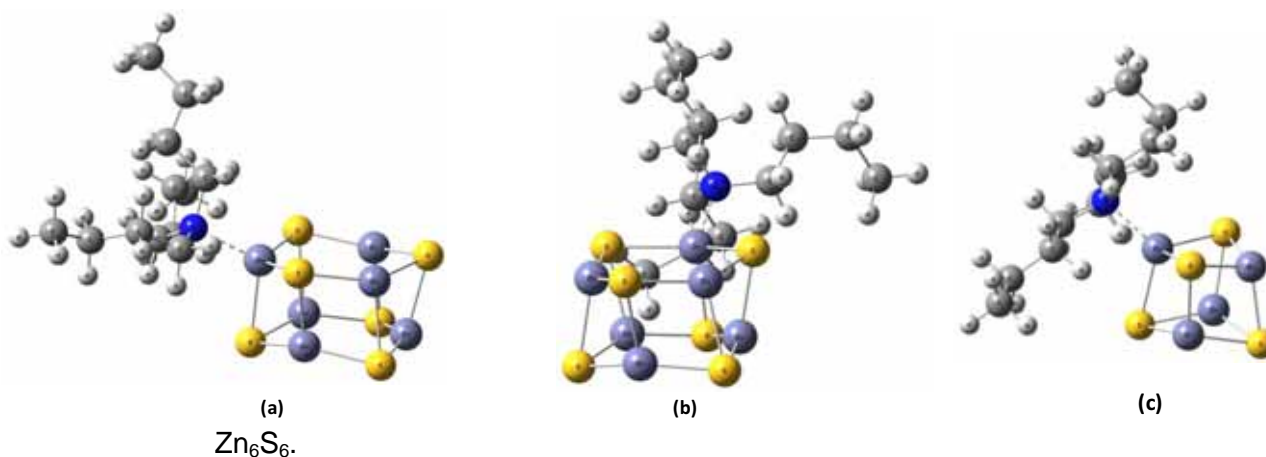
Fonte: elaboração do próprio autor.

A respeito da estrutura, o cluster  $Zn_4S_4$  apresenta um tipo de átomo de Zn, enquanto que para o cluster  $Zn_6S_6$  contém dois átomos de Zn diferentes (veja a Figura 16). A fim de melhor compreender a função do agente modificador na síntese do ZnS, isto é, a influência do hidróxido de tetrabutilamônio, a energia de interação com a superfície de ambos os clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$  (com os sítios ativos A e B) têm sido obtidos de acordo com a Equação 7:

$$\Delta E_{inter} = E_{A/B} - E_A - E_B \quad (7)$$

onde  $\Delta E_{inter}$  é a energia de interação,  $E_{A/B}$  é a energia total calculado para a molécula do modificador adsorvida na superfície dos clusters  $Zn_4S_4$  ou  $Zn_6S_6$ ,  $E_A$  representa a energia da molécula de modificador e  $E_B$  são as energias dos clusters de ZnS são apresentadas na Tabela 7.

**Tabela 7:** Representação geométrica para os clusters de ZnS: (a)  $Zn_4S_4$  e (b)



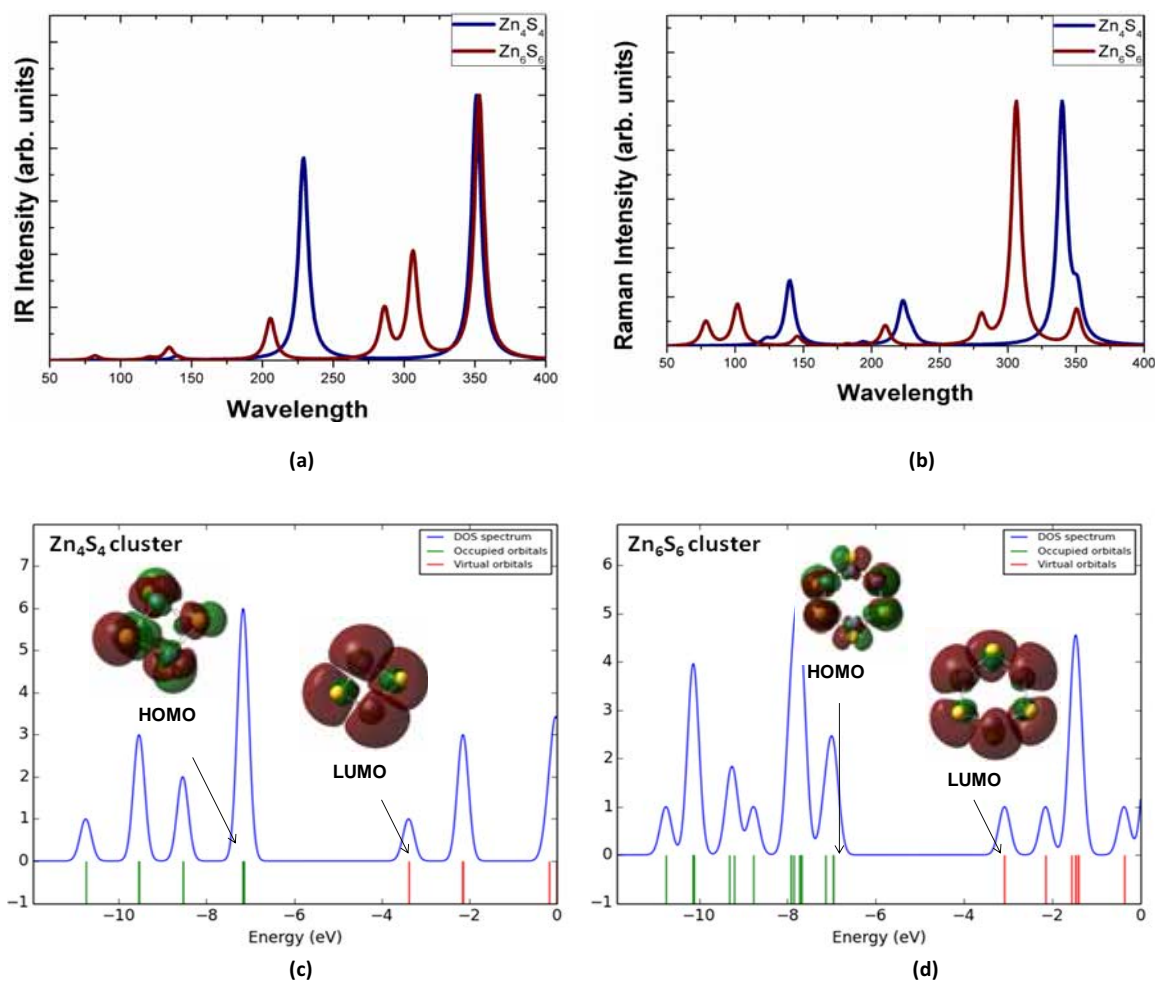
Model	Bond Length $Zn-N$ (Å)	Angle [N-Zn-S] (°)	$\Delta E_{inter}$ (kcal.mol <sup>-1</sup> )
$Zn_6S_6$ Site A	2.18	114.03	-87.27
$Zn_6S_6$ Site B	2.15	110.47	-94.23
$Zn_4S_4$	2.10	117.04	-30.87

Fonte: elaboração do próprio autor.

Um das análises dos resultados apresentados na Tabela 7 mostram um valor para as energias de interação do modificador, são mais favoráveis energeticamente para o cluster  $Zn_6S_6$  em relação ao cluster  $Zn_4S_4$ . Este resultado é capaz de explicar o fato de o modificador de hidróxido de tetrabutylamônio favorece a formação de fase W. Estas descobertas oferecem novas possibilidades e mostram que a teoria pode ser um parceiro adequado, com a experiência no desenvolvimento e racionalização dessas propriedades em um nível atômico, que são muito importantes para o progresso em nanotecnologia.

Desta forma, uma investigação mais profunda sobre estes clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$  foram realizadas neste estudo uma vez que eles servem como ponto de partida para uma racionalização das propriedades de ambas as estruturas de ZnS. Os modos ativos no infravermelho e Raman teórico para os clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$ , são apresentados na Figura 17 (a-b). Uma análise detalhada destes resultados mostra que os clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$  apresentam dois e cinco modos ativos no infravermelho, enquanto que quatro e sete modos são ativos no Raman, respectivamente. Ainda na Figura 17 (c-d), apresentamos a forma de orbitais moleculares calculados para os clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$ , respectivamente. As energias do band gap foram calculadas (HOMO – LUMO) e valores experimentais estão indicados entre parênteses: 3.16 (3.40) e 3.88 (3.59) eV para os clusters  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$ , respectivamente.<sup>22, 107-112</sup> No estudo atual, os cálculos teóricos têm sido usados para obter os potenciais de ionização verticais (IP's) dos clusters de ZnS, utilizando a técnica de MO, bem como calculado utilizando o teorema de Koopman's.<sup>114</sup> As energias de IP que é definida como a quantidade de energia necessária para remover um elétron dos aglomerados de ZnS e representa bandas de fotoemissão para estes materiais. As primeiras energias de IP calculados são 7.15 e 6.95 eV para os aglomerados  $Zn_4S_4$  e  $Zn_6S_6$ , respectivamente. Uma análise do DOS para os clusters (ZB)  $Zn_4S_4$  e (W)  $Zn_6S_6$  mostra que o HOMO orbital consiste principalmente de S 3p orbitais enquanto o LUMO é composto por Zn orbitais híbridos 4sp (ver Figura 17 (c-d)). Em bom acordo com os resultados reportados na secção anterior, para o bulk de ZnS.

**Figura 17:** Representação geométrica para os clusters de ZnS: (a)  $Zn_4S_4$  e (b)  $Zn_6S_6$ .



Fonte: elaboração do próprio autor.

Tendo em vista os resultados obtidos até o presente momento, o método de síntese foi empregado com sucesso permitindo a obtenção e o controle de fase das nanoestruturas de ZnS num curto período de tempo. Os resultados apresentados correspondem a dois diferentes caminhos de crescimento em diferentes direções, implicado em partículas de forma esférica. Além disso, para a reação na mesma temperatura, o rendimento reacional é aumentando significativamente com assistência dos agentes modificadores durante o processo de síntese das nanoestruturas, passando de algo em torno de 67% para 91% de rendimento respectivamente. Estes resultados indicam que a estrutura cristalina dos materiais preparados pode ser controlada com ajuste

dos parâmetros experimentais e estão em boa concordância com outros estudos experimentais.

## 5.2 Nanoestruturas de ZnS: Fotoluminescência e Fotocatálise

Na figura 18, é mostrado o band gap óptico dos materiais que foram estimados por análise de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis. A energia do band gap óptico ( $E_{\text{gap}}$ ) dos materiais foram estimados por análise de espectroscopia de reflectância difusa na região do UV-vis. O cálculo dos valores de  $E_{\text{gap}}$  foi realizado utilizando o método proposto por Kubelka e Munk.<sup>115</sup> Esta metodologia baseia se na transformação das medidas de reflectância difusa e possibilita estimar os valores  $E_{\text{gap}}$  com boa precisão.<sup>23,48,50,61</sup> A equação de Kubelka-Munk para qualquer comprimento de onda é descrito como:

$$F(R_{\infty}) = \frac{(1 - R_{\infty})^2}{2R_{\infty}} = \frac{k}{s} \quad (8)$$

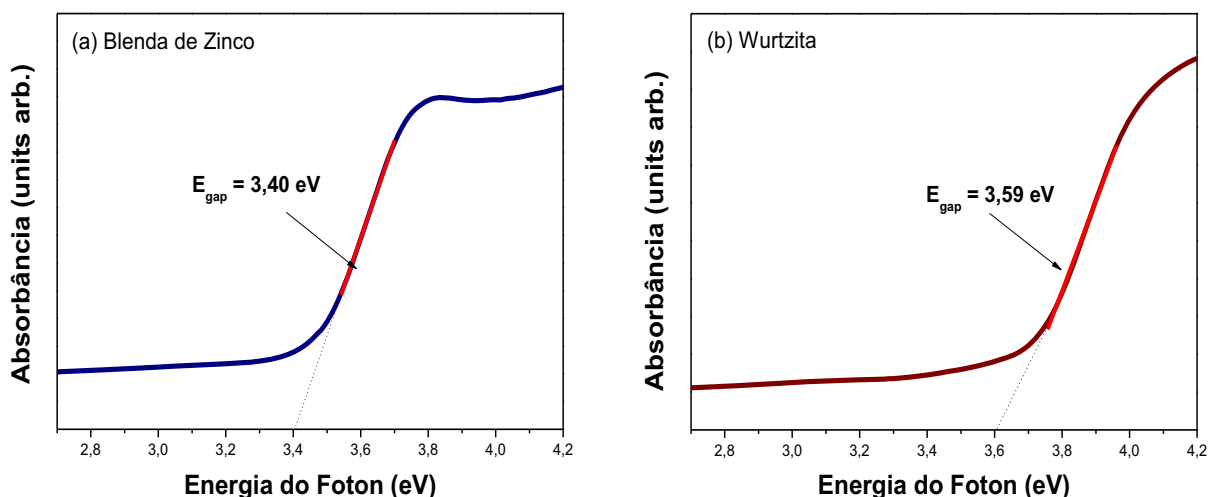
onde  $F(R_{\infty})$  é a função de Kubelka-Munk ou a reflectância absoluta do amostra,  $s$  representa o coeficiente de dispersão, e  $k$  é o coeficiente de absorção molar. A função de remissão,  $F(R_{\infty})$  é linearmente dependente da concentração de cromóforo, tanto, que os coeficientes  $k$  e  $s$  dependem fortemente do tamanho das partículas. Além disso, está teoria não leva em conta a reflexão especular, e por isso é apenas aplicável à parte da reflexão difusa da luz.<sup>61</sup> Em uma estrutura de banda parabólica, o espaçamento entre as bandas óptica e coeficiente de absorção de semiconductor pode ser calculada pela seguinte equação.<sup>48,50</sup>

$$\alpha hv = C_1(hv - E_{\text{gap}})^n, \quad (9)$$

onde  $\alpha$  é o coeficiente de absorção linear do material,  $hv$  é a energia do fótons,  $C_1$  é uma constante de proporcionalidade,  $E_{\text{gap}}$  é a diferença de banda óptica e

$n$  é uma constante associada aos diferentes tipos de transições eletrônicas ( $n = 1/2, 2, 3/2$  ou  $3$  para direta permitido, indireta permitido proibido, direta e transições proibidas indiretos, respectivamente).<sup>48,50</sup> As nanoestruturas de ZnS exibem um espectro de absorção óptica governada por transições eletrônicas diretas, conforme foi discutido anteriormente e por isso neste trabalho utilizamos um valor de  $n = 1/2$  na equação 9 para estimar o band gap destes nanomateriais com morfologia esférica.

**Figura 18:** Espectros de UV-vis para os agregados cristalinos de ZnS processados por solvotérmico assistido por micro-ondas a 140 °C: (a) Blenda de Zinco; (b) Wurtzita.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Os valores de  $E_{\text{gap}}$  determinado para as nanoestruturas foram de 3.59 eV para a fase W e 3.40 eV para a fase ZB respectivamente. Nesse fenômeno, para semicondutores com band gap direto, após o processo de absorção eletrônica, os elétrons localizados nos estados de energia máxima na BV cai de volta para os estados de energia mínima na BC sob o mesmo ponto na zona de Brillouin.<sup>27</sup> Uma outra característica importante, e que a borda de absorção óptica é exponencial, e a energia do  $E_{\text{gap}}$  são controlados pelo grau de desordem estrutural. A diminuição na  $E_{\text{gap}}$  pode ser atribuído à existência de defeitos, distorção locais na ligação, estados de superfície intrínsecas e

interfaces, que produzem níveis eletrônicos localizados dentro do gap proibido. Estes resultados de UV-vis confirmam a presença de estados intermediários para as nanoestruturas de ZnS sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

A fim de melhor compreender os efeitos da desordem estrutural nestes materiais preparados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, nos realizamos alguns cálculos teóricos utilizando condições de contorno periódicas baseados na aproximação do DFT. Para estes cálculos realizamos o mesmo tipo de distorção local em ambas as fases do ZnS, estes resultados estão apresentados na Tabela 8. Podemos evidenciar que a estrutura ZB é muito mais sensível aos efeitos de ordem-desordem, de acordo com estes resultados, nossos cálculos sugerem uma maior redução no valor do band gap de energia (0,04 eV) para a fase ZB em comparação com a fase W (0,01 eV), em muito bom acordo com nossos dados experimentais. Portanto, a estrutura de maior simetria é muito mais sensível a introdução de defeitos e estes achados estão em boa concordância com nossas medidas de FL para as nanoestruturas de ZnS preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, sugerindo uma maior concentração de defeitos profundos para a estrutura ZB.

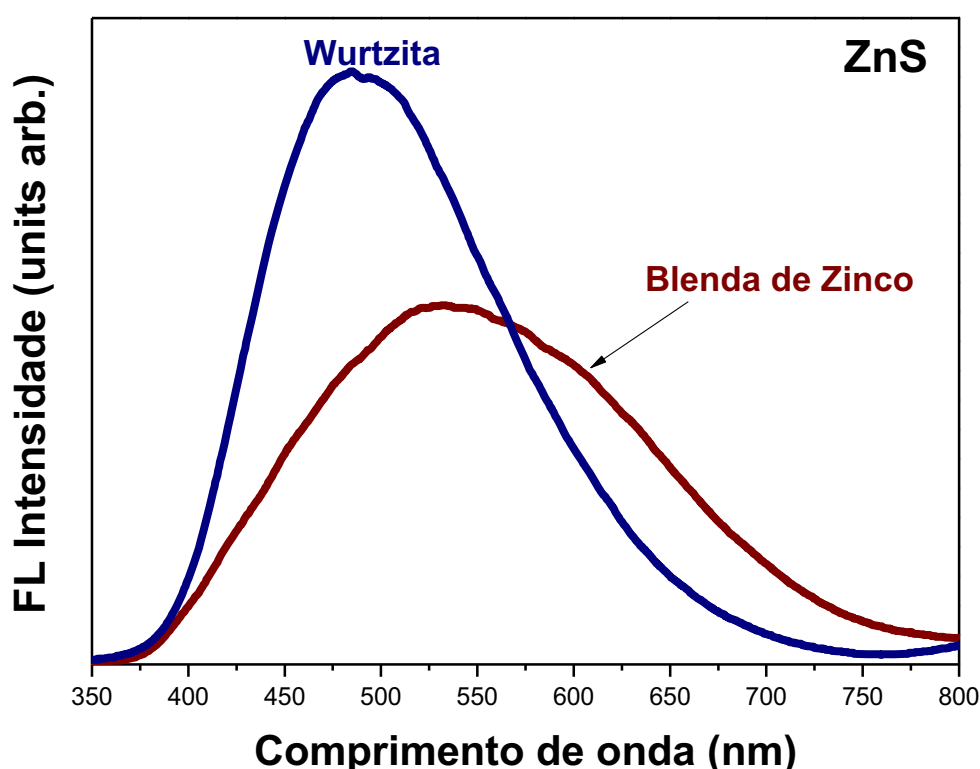
**Tabela 8:** Valores teóricos estimados para a energia do band gap das fases ZB e W do ZnS, para os modelos ordenados e desordenados que foram calculadas utilizando o método DFT.

<b>Modelo</b>		<b>Band gap teórico (eV)</b>
<b>ZB</b>	<b>Ordenado</b>	<b>3.85</b>
	<b>Desordenado (Zn 0.1 z)</b>	<b>3.81</b>
<b>W</b>	<b>Ordenado</b>	<b>3.88</b>
	<b>Desordenado (Zn 0.1 z)</b>	<b>3.87</b>

Fonte: elaboração do próprio autor.

Na Figura 19, apresentamos os espectros de FL na temperatura ambiente para as nanoestruturas de ZnS sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Os espectros de FL para as amostras de ZnS confirmam uma banda larga cobrindo espectros eletromagnética visível na gama de 400 a 800 nm, devido ao forte acoplamento dos elétron com a rede durante o processo de emissão FL para as nanoestruturas de ZnS.

**Figura 19:** FL a temperatura ambiente das nanoestruturas de ZnS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

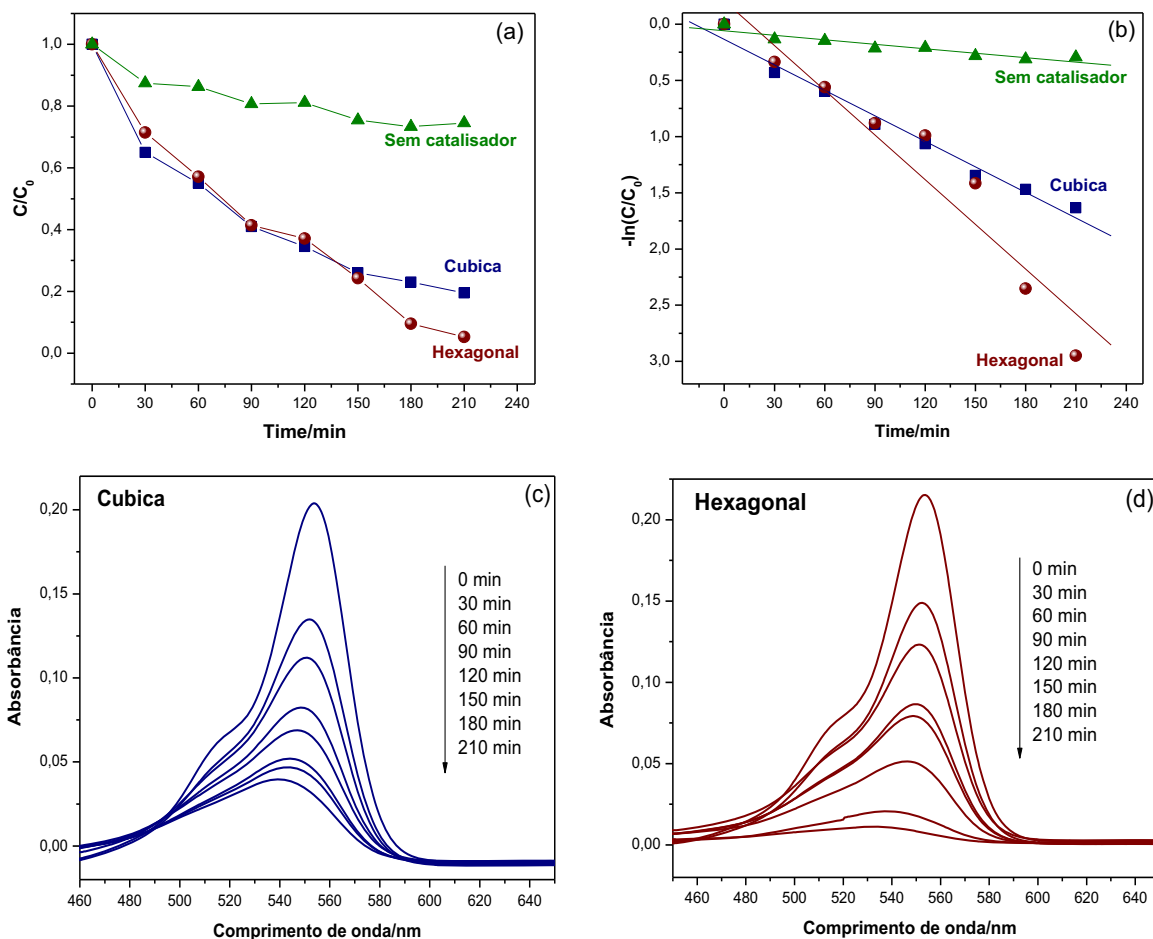
Uma análise mais detalhada destes resultados, nos permite evidenciar que o comportamento FL do ZnS, com estrutura W apresenta uma emissão máxima em 485 nm, enquanto, que para a estrutura ZB apresenta um máximo de emissão em torno de 530 nm, respectivamente (quando excitado com o comprimento de onda de 350 nm). Em particular, o uso de diferentes comprimentos de ondas promove a excitação de elétrons localizados em diferentes níveis de energia no band gap destas nanoestruturas. Esse comportamento FL é fortemente associado com mudanças na forma, tamanho

do cristal, sua estrutura e orientação destes cristais de ZnS sintetizados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. O perfil de banda de emissão é característico de um processo multifônicos, isto é, um sistema em que o relaxamento ocorre por vários caminhos que envolvem a participação de vários estados dentro do band gap do material.<sup>23</sup>

Os defeitos já existentes nestas nanoestruturas podem facilitar o processo de emissão FL, ou seja, na recombinação radioativa. Assim, a desordem estrutural nos clusters tetraédricos de ZnS desempenham um papel chave, e defeitos a curto e médio alcance geram estados intermediários localizados no band gap destas nanoestruturas. Desta forma, acreditamos que diferentes métodos de síntese são responsáveis por gerar diferentes tipos de pares de éxcitons nos diversos tipos de materiais. Mais detalhes sobre o comportamento fotoluminescente destes nanomateriais serão abordados nas próximas secções.

Em adição a estes estudos, também avaliamos a atividade fotocatalítica das nanoestruturas de ZnS (W e ZB) em solução aquosa para remoção da RhB. Na Figura 20, apresentamos os resultados para os testes fotocatalíticos que foram monitorados por espectroscopia de UV-vis. Nossos resultados demonstram que a banda de absorção característica da RhB, em 554 nm, sofre uma redução com o aumento do tempo, durante o processo de fotodegradação sob a radiação de luz UV. Podemos evidenciar nestes resultados uma descoloração em torno de 95% e 80%, foi alcançada com um tempo de 210 min utilizando as estruturas W e ZB, respectivamente. É importante salientar que não ocorreu degradação significativa observada para RhB, quando a solução foi colocada sob radiação de luz visível, sem a adição de fotocatalisador (ver Figura 20). O excelente desempenho fotocatalítico das nanoestruturas de ZnS está relacionada com as suas estruturas especiais e implica numa potencial aplicação fotocatalítica. Além disso, estes resultados demonstram que as amostras preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas apresentam uma propriedade fotocatalítica muito superior ao que tem sido reportado na literatura para este sistema.<sup>116,117</sup>

**Figura 20:** (a) Cinética de degradação fotocatalítica da RhB, (b) cinética de pseudo-primeira ordem para as amostras e espectro de UV-vis do processo fotocatalítico RhB na presença de (c), ZB e (d) W.



Fonte: elaboração do próprio autor.

A cinética para a reação de fotodegradação do corante orgânico pode ser descrito pelo modelo de Langmuir-Hinshelwood modificado.<sup>118,119</sup> Estudos anteriores mostraram que quando a concentração inicial do reagente é muito diluída, o modelo cinético de Langmuir-Hinshelwood pode ser reescrito da seguinte forma aparente reação de primeira ordem, como:

$$-\frac{dC}{dt} = k \cdot C_{cat} \cdot C \quad (10)$$

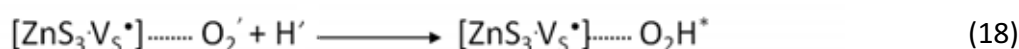
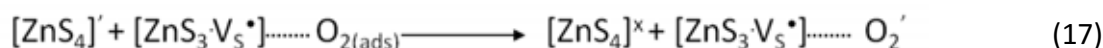
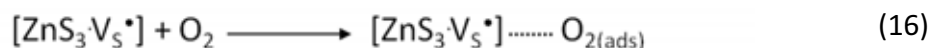
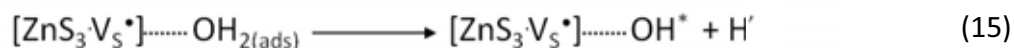
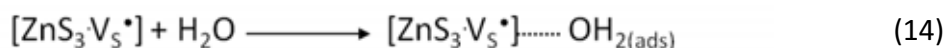
$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} \cdot t \quad (11)$$

$$-\ln \frac{C_0}{C} = k_{app} \cdot t \quad (12)$$

em que  $C_0$  é a concentração inicial do RhB ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $C$  é a concentração de RhB ( $\text{mg.L}^{-1}$ ) em função do tempo,  $t$  é o tempo de iluminação (min),  $C_{CAT}$  é a concentração de catalisador ( $\text{mg.L}^{-1}$ ),  $k$  é a constante de velocidade de reação e  $k_{app}$  é a constante de pseudo-primeira ordem. As constantes de velocidade para a fotodegradação da RhB, após 210 minutos de iluminação, foi determinada para as estruturas ZB, W e sem catalisador foi determinada como sendo 0.00756, 0.01325 e 0.00133  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente (veja a Figura 20).

Em particular, o espectro de ação fotocatalítica das nanoestruturas de ZnS sugerem que diferentes tipos de sítios ativos na superfície destas nanoestruturas são acessados por diferentes energias de fótons, e que somente os pares elétron-buraco criados com excesso de energia significativa pode dirigir o processo de degradação fotocatalítica de moléculas do corante RhB.<sup>120,121</sup> Além disso, acreditamos que cada defeito na superfície do cristal pode atuar como local ativo para a fotodegradação da RhB, que está de acordo com estudos recentes reportados na literatura.<sup>120,121</sup>

Portanto, esses defeitos que são causados por distorções nos clusters de  $[\text{ZnS}_4]$  que polarizam a estrutura e levam a possíveis transições eletrônicas entre clusters desordenados e ordenados (discutidas durante as medidas de FL). Particularmente, os catalisadores de ZnS após a iluminação de UV-vis são gerados os pares de elétron-buraco na BC e BV, respectivamente, nestas nanoestruturas, e podem absorver diretamente UV ou a luz visível em diferentes regiões do espectro solar. Estes pares de excitóns fotogerados nas nanoesferas de ZnS migram para a superfície e promove os processos de oxirredução a partir das espécies de  $\text{O}_2$  e  $\text{H}_2\text{O}$  adsorvidos, para formar os radicais que degradam o corante. A fim de melhor compreender este processo, as principais etapas desta transferência de elétrons, nos permite propor um mecanismo para explicar o processo de ação fotocatalítica das nanoesferas de ZnS sob irradiação de luz visível, de acordo com as seguintes equações:

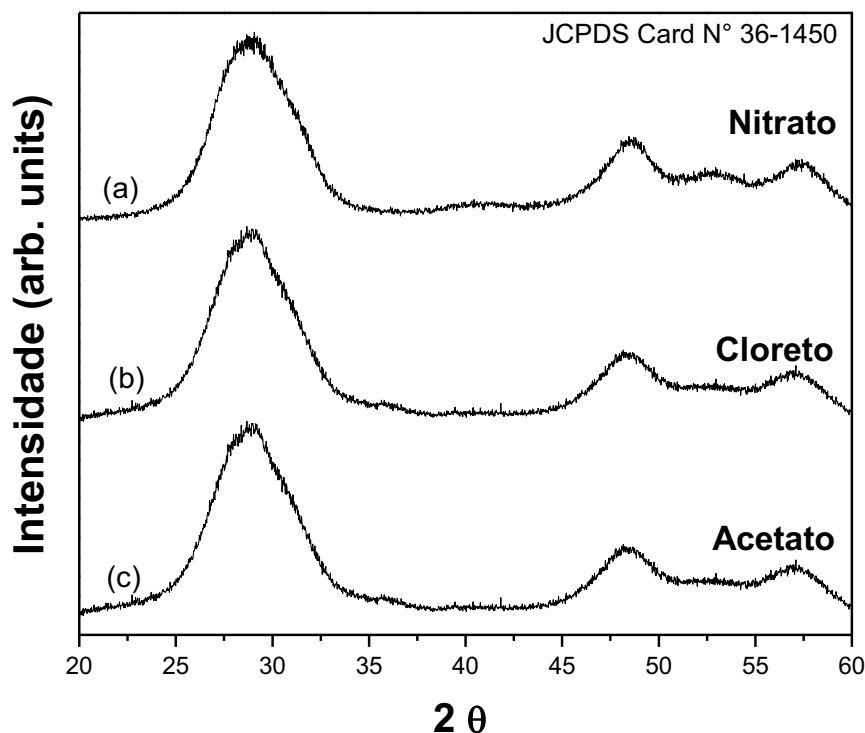


Aqui procuramos destacar algumas tendências básicas encontradas para os processos de fotodegração, e propor um possível mecanismo fotocatalítico para explicar a rápida degradação do corante RhB pelos nossos cristais de ZnS sob luz UV, o que é consistente com os estudos recentes reportados na literatura.<sup>120,121</sup> Esses resultados permitem identificar estas novas nanoestruturas de ZnS, como promissores para a remoção de contaminantes com características diversas, levando a importantes evidências sobre as etapas catalíticas fundamentais envolvidas neste processo oxirredução em um nível atômico.

### 5.3 O papel do precursor sobre as propriedades de nanoesferas de ZnS

Decidimos investigar o efeito do precursor na síntese realizada com a assistência de modificadores. A escolha do estudo da fase W se deve ao fato do seu grande interesse tecnológico e pelas propriedades muito das vezes superiores a da fase ZB, além disso, podemos destacar a sua fácil obtenção em temperaturas baixas com um elevado rendimento. Na figura 21, estão apresentados os DRX obtidos para as amostras preparadas utilizando diferentes precursores em curtos tempos de síntese. Os padrões de DRX obtidos revelam que todos os picos de difração dos pós de ZnS podem ser indexados à estrutura hexagonal wurtzita de acordo com o respectivo banco de dados JCPDS cartão 36-1450.<sup>93</sup>

**Figura 21:** DRX para as nanopartículas de ZnS processadas a 140°C usando diferentes precursores: (A) Nitrato, (B) Cloreto e (C) Acetato de zinco.



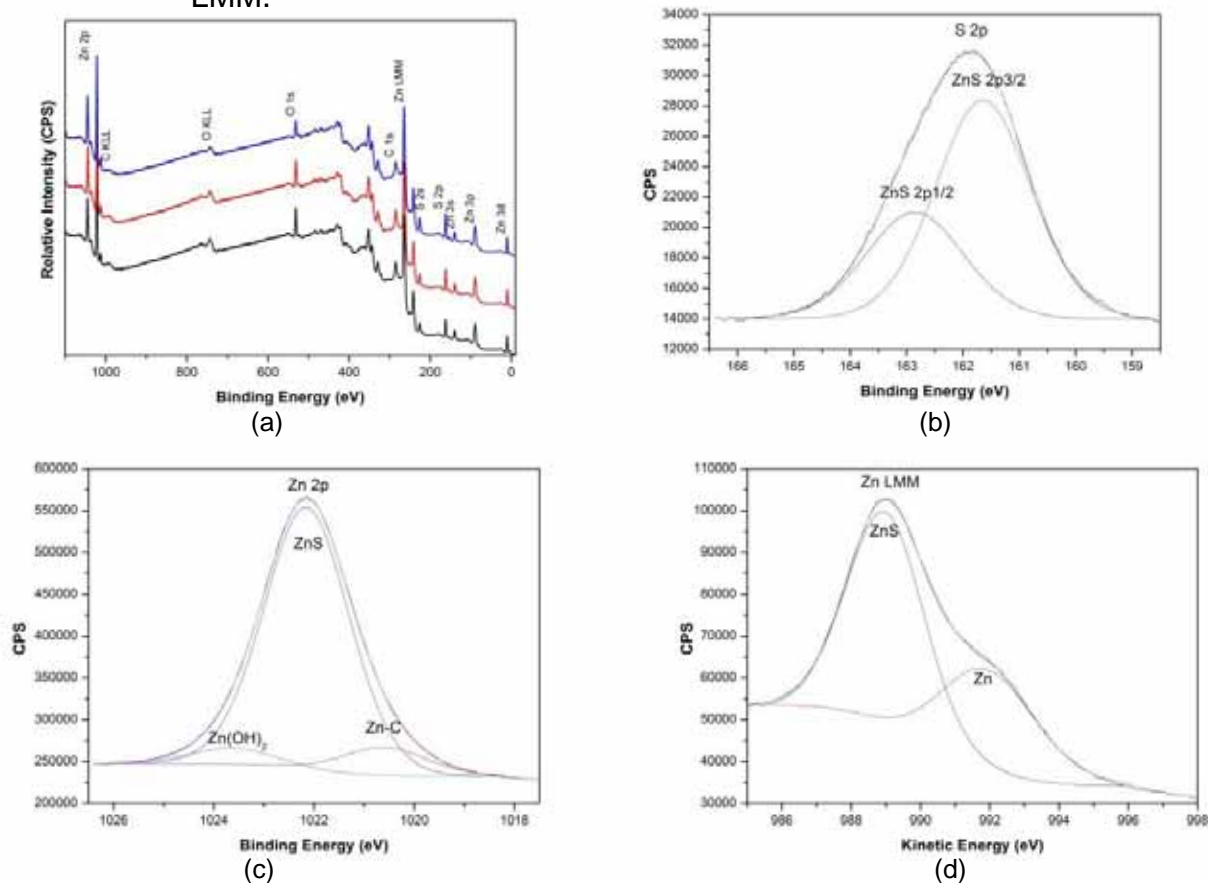
Fonte: elaboração do próprio autor.

Os pequenos deslocamentos químicos observados no DRX podem ser atribuídos aos diferentes ambientes químicos durante a síntese, o que nos permite evidenciar uma transferência de carga diferente para estes sistemas. Porém, não podemos excluir a existência da fase ZB do ZnS a partir dos difratogramas por causa da sua grande semelhança entre as estruturas ZB e W do ZnS.

As amostras foram caracterizadas utilizando técnicas de XPS, os espectros são relatados na figura 22, incluindo (a) o espectro total, (b) o espectro de alta resolução na região do S 2p e (c) e o espectro de alta resolução na região do Zn 2p. Os picos de Zn e S, em conjunto com os de C e O, pode ser claramente visto nos espectros exploratórios (veja Figura 22 (a)). A partir do espectro de XPS, pode-se concluir que o produto obtido é de elevada

pureza. As energias de ligação (BEs) encontradas confirmam que os materiais sintetizados apresentam uma estrutura do tipo wurtzita para ZnS usando diferentes precursores, e os valores obtidos foram em torno de 162 eV para S 2p e 1022 para Zn 2p3, e a energia cinética para Zn LMM é 989 eV. Estes resultados verificam que as superfícies dos materiais preparados com diferentes precursores são semelhantes, e que os modificadores foram removidos durante o processo de lavagem.<sup>25</sup> Como resultado, as partículas são livres dos resíduos orgânicos que afetam negativamente o seu desempenho na maioria das aplicações eletrônicas.

**Figura 22:** Espectros de XPS do ZnS processados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. (a) Espectro total, (b) Região do espectro S 2p (c) Região do espectro Zn 2p e (d) Região do espectro Zn LMM.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Na tabela 9, são apresentados os valores obtidos pela análise por XPS para a energia de ligação e composição da superfície dos materiais preparados. Estes resultados são consistentes com os valores relatados por Wagner et al.<sup>122</sup> A quantificação de picos deu uma razão de Zn e S, que é em excelente concordância com a estequiometria do ZnS (veja a tabela 9). De um modo geral, os valores reportados experimentalmente estão em muito bom acordo com os valores obtidos por cálculos teóricos.

**Tabela 9:** Valores obtidos pelo resultado de XPS para energia de ligação (BEs) em elétron-volts, largura meia altura do pico (FWHM), área do pico e porcentagem atômica determinada pela análise composicional das amostras sintetizadas na presença do etilenoglicol usando diferentes precursores.

	Precursor	BEs	Pos.	FWHM	Área	At%
<b>Espectro Total</b>	Nitrato	C 1s	285.10	4.651	85942.6	42.88
		O 1s	531.35	3.377	65166.8	11.41
		S 2s	161.60	3.076	83340.9	23.90
		Zn3p	88.85	5.293	112777.5	21.81
	Cloreto	C 1s	285.00	4.179	89854.9	43.03
		O 1s	531.25	3.236	98303.4	16.52
		S 2s	161.75	3.039	71853.7	19.77
		Zn3p	89.00	5.203	11480.1	20.69
	Acetato	C 1s	285.15	4.288	78861.5	40.93
		O 1s	531.65	3.144	113171.7	20.61
		S 2s	161.90	2.981	56489.3	16.85
		Zn3p	88.65	5.200	107450.0	21.61
<b>Região S 2 p</b>	Nitrato	ZnS 2p <sub>3/2</sub>	161.64	1.994	66.66	-
		ZnS 2p <sub>1/2</sub>	162.86	2.048	33.34	-
	Cloreto	ZnS 2p <sub>3/2</sub>	161.54	1.925	66.66	-
		ZnS 2p <sub>1/2</sub>	162.73	1.954	33.34	-
	Acetato	ZnS 2p <sub>3/2</sub>	161.89	1.867	66.66	-
		ZnS 2p <sub>1/2</sub>	163.05	1.898	33.34	-
<b>Região Zn 2 p3</b>	Nitrato	Zn-C	120.59	2.000	9.11	-
		ZnS	1022.15	1.998	85.63	-
		Zn(OH) <sub>2</sub>	1023.61	2.000	5.26	-
	Cloreto	Zn-C	1020.68	2.000	8.01	-
		ZnS	1022.39	2.000	87.00	-
		Zn(OH) <sub>2</sub>	1023.93	2.000	4.99	-
	Acetato	Zn-C	1020.57	2.000	8.37	-
		ZnS	1022.31	2.000	89.03	-
		Zn(OH) <sub>2</sub>	1024.23	1.732	2.60	-

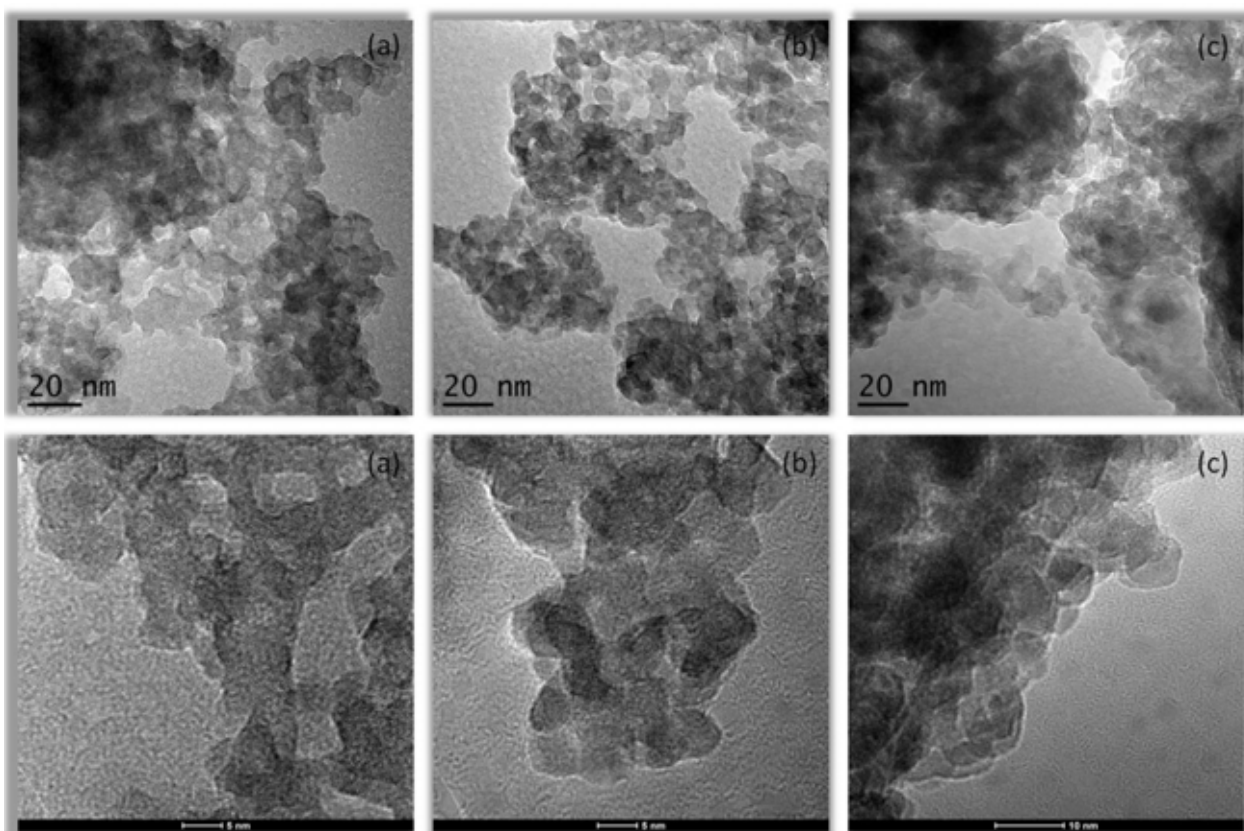
Fonte: elaboração do próprio autor.<sup>23</sup>

A caracterização morfológica das amostras preparadas utilizando diferentes precursores foi realizada pelas análises de MET, que são apresentadas nas figuras 23. As morfologias dos materiais preparados utilizando diferentes precursores mostram que a síntese produz aglomerados cristalinos de nanoestruturas de ZnS e podemos observar que as faces das partículas são bastante similares. Para os nanocristais, os aglomerados cristalinos e as formas das partículas apresentam diâmetros em torno de aproximadamente 110 nm para a síntese de 1 min, e existe uma maior variação em tamanho com o aumento do tempo de síntese.<sup>27</sup> Nem todas as superfícies provocam crescimento sustentado na superfície. Uma razão da formação de defeitos talvez seja o rápido crescimento do cristal, que não propicia às partículas o tempo necessário para se acomodarem nos estados de menor energia potencial e ficam numa posição intermediária quando sobre elas se forma novas camadas do material. A ocupação da superfície é desordenada até que a ordem seja imposta pelas exigências do empacotamento das partículas. Se as partículas adsorvidas se atraem mutuamente, tendem a se aglomerar e o crescimento ocorre nas bordas destas aglomerações.

No entanto, uma questão pertinente é perguntar quais os tipos de partículas que podem sofrer agregação. A maioria dos processos de crescimento presumivelmente começa com a formação de aglomerados que são coloidalmente estáveis, enquanto nenhuma precipitação é observada. Em seguida, os pequenos nanocristais são homoganeamente nucleados, devido à sua estrutura regular interior e da adição de uma polarização coerente, bem como um momento de dipolo, esses cristais têm uma maior constante de Hamaker e uma menor estabilidade coloidal acoplado do que os seus precursores de fragmentação.<sup>123</sup> Entre as diferentes contribuições para a interação entre as superfícies, por exemplo, dupla camada, estrutural, repulsão estérica, hidratação e as forças hidrofóbicas, há um tipo de interação que está sempre presente, as do tipo de Van der Waals. Esta interação pode ser ubíqua de importância variável em função do sistema. A constante de Hamaker representa uma forma convencional e conveniente para avaliar a magnitude da interação.<sup>23,110</sup> Com a diminuição da estabilização coloidal (quer pela concentração, as condições de reação ou o consumo do estabilizador), uma adição de cristal-cristal irá ocorrer em primeiro lugar devido as espécies

coloidais, com a maior atração mútua. Após dois cristais serem adicionados, a anisotropia é gerada, e é uma questão de energia onde a interação da partícula seguinte será adicionada. Se a adição é um dipolo controlado, a próxima partícula será, certamente, adicionada ao longo do eixo da partícula.<sup>124</sup>

**Figura 23:** Imagens MET para as amostras preparadas pelo método Solvotérmico-micro-ondas utilizando diferentes precursores: (A) nitrato de zinco, (B) Cloreto de zinco e (C) Acetato de zinco.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Um mecanismo de nucleação-dissolução recristalização ocorre no processamento de solvotérmico assistido por micro-ondas que é considerado altamente sensíveis às taxas relativas de dissolução de partículas sólido amorfo e de nucleação da fase cristalina.<sup>23</sup> Como consequência, este mecanismo envolve a formação de uma elevada concentração de agregado nano-partículas com um crescimento predominante controlado pelo processo de coalescência.<sup>124</sup> Usando cálculos baseados na aproximação do DFT, Ghazi

et al.<sup>125</sup> determinaram que o crescimento é um padrão de ordem-desordem-ordem de uma natureza cíclica. Entre dois clusters ordenados, receitas de crescimento através de grupos desordenados, e ordem global emergem de repente, com a adição de apenas um ou dois átomos. O mecanismo de nucleação-dissolução-recristalização<sup>125</sup> é favorecido pelo processo solvotérmico assistido por micro-ondas, pode ser visto como um processo de ordem-desordem da ordem de natureza.<sup>23</sup> Partículas amorfas podem ser observadas nas imagens HR-TEM é uma evidência de o mecanismo de nucleação-dissolução-recristalização observado na síntese de micro-ondas assistida para um crescimento solvotérmico (veja a Figura 23).

Na tabela 10, são apresentados os valores para o  $E_{\text{gap}}$  experimental e teórico determinado para os aglomerados cristalinos de ZnS processados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. A diminuição na  $E_{\text{gap}}$  pode ser atribuída à existência de uma densidade de defeitos, distorção local na ligação, estados de superfície intrínsecos e interfaces, que produzem níveis eletrônicos localizados dentro do band gap proibido, e que foram discutidas em detalhes anteriormente.

**Tabela 10:** Valores do Band-gap óptico experimental e teórico para os aglomerados meso-cristalinos de ZnS processadas a 140 °C usando diferentes precursores.

Precursor	Band gap experimental (eV)
Nitrato	3.45
Cloreto	3.54
Acetato	3.52
Modelo	Band gap teórico (eV)
Ordenado	3.88
Desordenado (Zn 0.3x)	3.77
Desordenado (Zn 0.3z)	3.42

Fonte: elaboração do próprio autor.

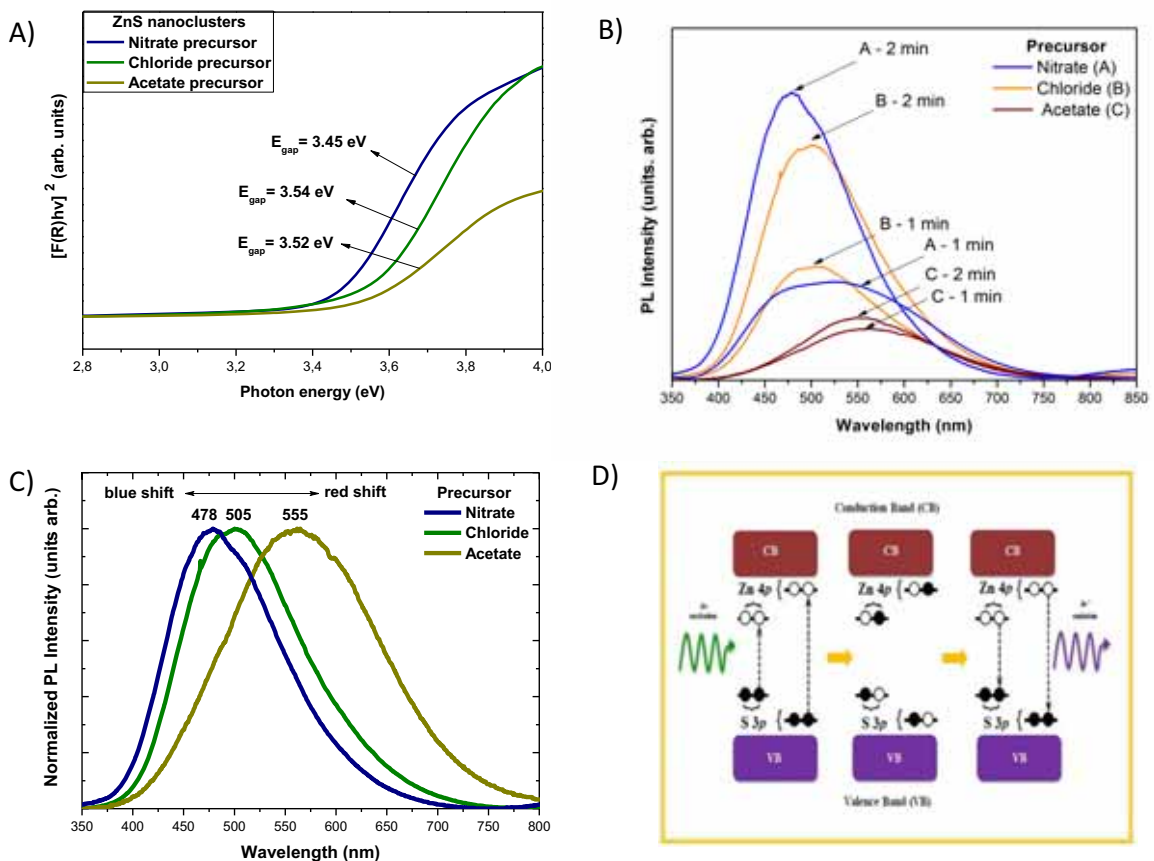
Para melhor descrever a distorção nos cluster devido às variações nas distâncias médias da ligação entre os átomos de Zn e S, e sua influência no ambiente de coordenação para a estrutura W foram realizados calculados baseados na mecânica quântica. Os cálculos *ab initio* têm demonstrado que a quebra de simetria devido à desordem estrutural é responsável por estados eletrônicos na região proibida do gap e revelam que esta estrutura desordenada promove uma polarização local e uma gradiente de carga na estrutura. Os valores da energia determinados teoricamente para o Band gap estão de acordo com os valores determinados experimentalmente para a estrutura o-ZnS. Estes cálculos foram realizados utilizando o programa CRYSTAL 09 e sem levar em conta os efeitos dispersivos. Os novos níveis são formados acima da BV e abaixo da BC, e os modelos desordenados e estão associados com desordem estrutural específica do ZnS. Estes níveis eletrônicos podem ser confirmados por medições experimentais de UV-vis, e estão em bom acordo com os resultados teóricos (veja a Tabela 10).

A capacidade de aperfeiçoar e adaptar as propriedades para um determinado desempenho requerido e uma compreensão detalhada das relações entre os efeitos de ordem-desordem estrutural e eletrônico para estes sistemas. As pequenas variações entre as propriedades dos materiais podem ser relacionadas com a peculiaridade de cada método de síntese, onde as variáveis experimentais (temperatura, tempo de processamento, taxa de aquecimento, solventes, etc) são capazes de influenciar a organização dos  $[ZnS_4]$  clusters, dentro da estrutura W do ZnS.<sup>23,27</sup> Estas variáveis podem causar a formação ou a redução de defeitos estruturais (vacâncias de enxofre, a distorção nas ligações, e na rede cristalina) dos materiais sintetizados.<sup>23</sup> Como resultado, observamos uma variação no comprimento ao longo do eixo c da célula unitária de ZnS, e é uma direção razoável para ocorrer, devido os diferentes arranjos entre os clusters que promovem uma redução na relação entre os parâmetros  $c/a$ , e estes defeitos são responsáveis por promover mais distorção nestes  $[ZnS_4]$  clusters tetraédricos. Portanto, os resultados obtidos no nosso trabalho estão em boa concordância com a literatura.<sup>3,5,23,27,50</sup>

A Figura 24, mostra os espectros de UV-vis as evoluções FL de ZnS amostras usando diferentes sais de zinco. A emissão FL é considerada uma ferramenta poderosa para obter informação sobre a estrutura eletrônica e o

grau de organização estrutural de materiais a médio alcance. Os espectros de FL para amostras ZnS confirmam uma banda larga cobrindo espectros eletromagnética visível na gama de 400 a 800 nm, com um máximo de emissão FL em 478, 505 e 555 nm, para a síntese usando zinco nitrato de zinco, acetato e cloreto de zinco como precursores, respectivamente quando excitado com 350 nm de comprimento de onda.<sup>23</sup>

**Figura 24:** a) Espectros de UV-vis para os agregados cristalinos de ZnS. b) FL a temperatura ambiente das nanopartículas de ZnS processadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas em diferentes tempos utilizando diferentes precursores. c) Espectros de FL normalizados para nanopartículas sintetizadas por 10 min. d) Esquema representativo baseado no modelo da banda larga para explicar o comportamento FL destas nanoestruturas.



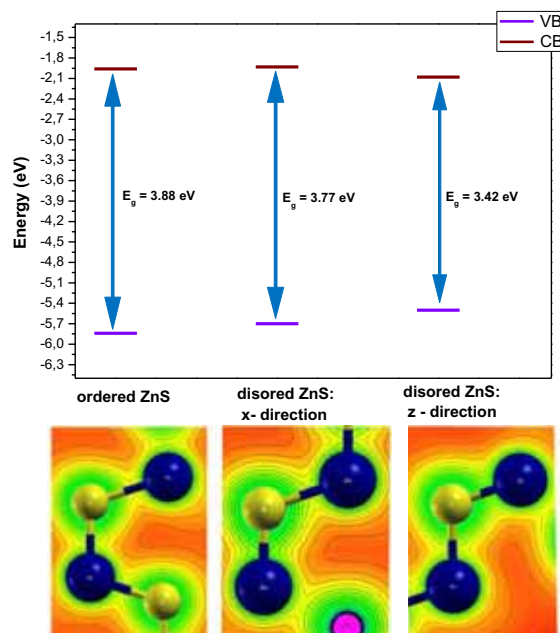
Fonte: elaboração do próprio autor.

De acordo com os diferentes precursores utilizado na síntese de nanopartículas de ZnS, observamos um desvio para a região do vermelho no comportamento FL. Estes resultados nos permite evidenciar que diferentes precursores podem ser utilizados para o preparo de LEDs com cores diferentes. O fenômeno FL em ZnS à temperatura ambiente é diretamente influenciada pela desordem estrutural que produzem níveis intermediários na região do band gap, e que foram confirmados por UV-vis. Com a evolução da cristalização do projeto atômico cristalino de prestar uma melhor configuração eletrônica que potencializa a emissão de FL (veja a Figura 23 (a-c)). Além disso, nossos resultados sugerem que o mesmo tipo de defeito é obtido em nossa síntese (veja a Figura 24 (b)).

O modelo de banda larga implica na existência de ordem-desordem estrutural nos *clusters* a curto, médio e longo alcance (veja a Figura 24 (d)).<sup>68,69</sup> Os compostos ditos altamente desordenados ou amorfos podem exibir certo grau de organização local ou de curta distância, levando em consideração a coordenação dos átomos com seus vizinhos. Quando há uma ligeira modificação na posição de equilíbrio dos átomos de *cluster* via distorção de ângulos diedros, dizemos então que há uma desordem a média distância. A ordem a longo alcance é característica típica de materiais cristalinos, onde evidenciado um grau de periodicidade no arranjo tridimensional da rede cristalina. Os diferentes tipos de defeitos estrutural nos *clusters* tais como a curto, médio e longo alcance e distorções angulares, podem ser atribuídos pela interconversão de configurações possíveis da conformação wurtzita durante as condições de crescimento.

A Figura 25 mostra as posições das bandas e os contorno da densidade de cargas está representado para os modelos ordenados e desordenados para o ZnS. Diferentes tipos de defeitos (rasos ou profundos) no sistema podem gerar deferentes tipos de estados de transições eletrônicas na região do band gap (veja a Figura 24 (d)). Os deslocamentos nas direções x ou y estão relacionados ao surgimento de defeitos rasos, enquanto que o deslocamento na direção z provoca o aparecimento de defeitos estruturais mais profundos na região proibida do gap de energia. Desta forma, diferentes níveis de organização estrutural são responsáveis pela modificação nas propriedades ópticas destes materiais.

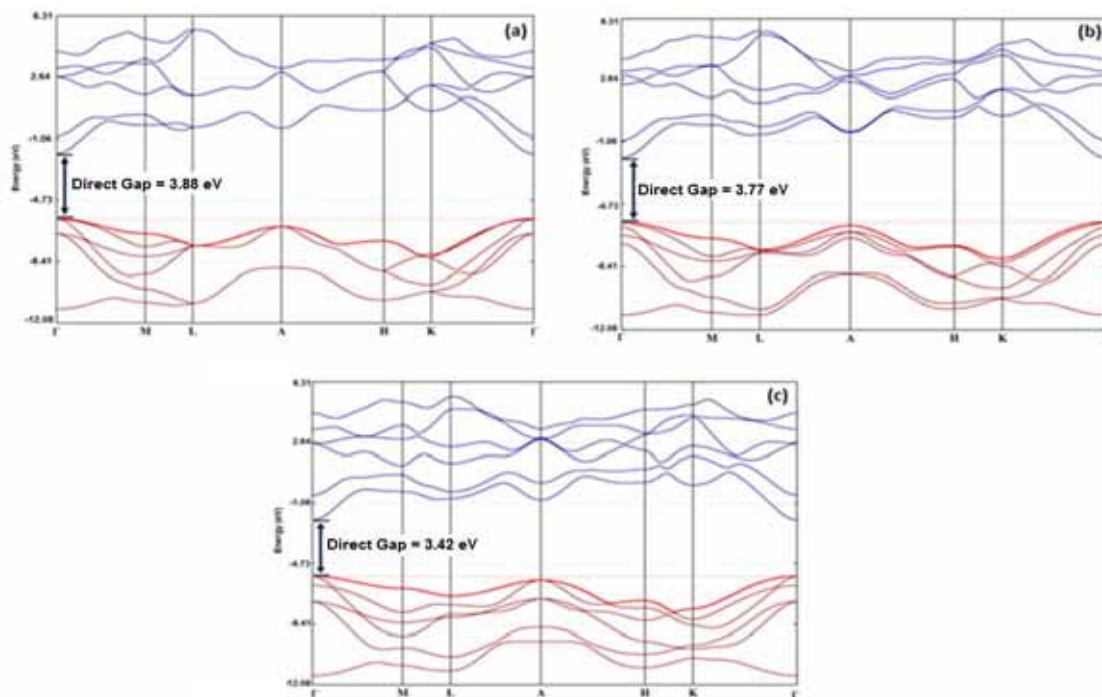
**Figura 25:** Posições das bandas (BV e BC) e mapa da densidade de cargas para os modelos ordenado e desordenado de ZnS calculado pelo método DFT. Mapas de densidade de carga para os polimorfos de ZnS



Fonte: elaboração do próprio autor.

A estrutura de banda para os modelos estudados foram calculada e está apresentada na figura 26. Fundamentalmente, o topo da BV bem como a parte inferior da BC estão no mesmo ponto  $\Gamma$  da zona de Brillouini, que são caracterizados por transições eletrônicas diretas bem definidas. Assim, a coexistência de dois tipos de ambientes de coordenação para Zn é demonstrado: a primeira os clusters de ZnS apresentam uma coordenação quatro  $[ZnS_4]$ , e enquanto que na segunda situação, os clusters apresentam um ambiente de coordenação três  $[ZnS_3]$ . Estes clusters estão ligados por uma vacância de enxofre  $[ZnS_3V_S^Z]$ , onde ( $V_S^Z = V_S^x, V_S^{\cdot}$  e  $V_S^{\bullet\bullet}$ ). Este comportamento pode ser devido a ligações de defeitos estruturais locais entre S-Zn-S para o cluster  $[ZnS_4]$ . Esta dispersão em fortes ligações (Zn-S) podem modificar as distâncias interatômicas na rede do material e, portanto, promover o aparecimento de ambientes de coordenação diferentes do ZnS.

**Figura 26:** Estrutura de bandas do ZnS: (a) modelo ordenado ZnS, (b) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0,3 Å na direção x (c) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0,3 Å na direção z.



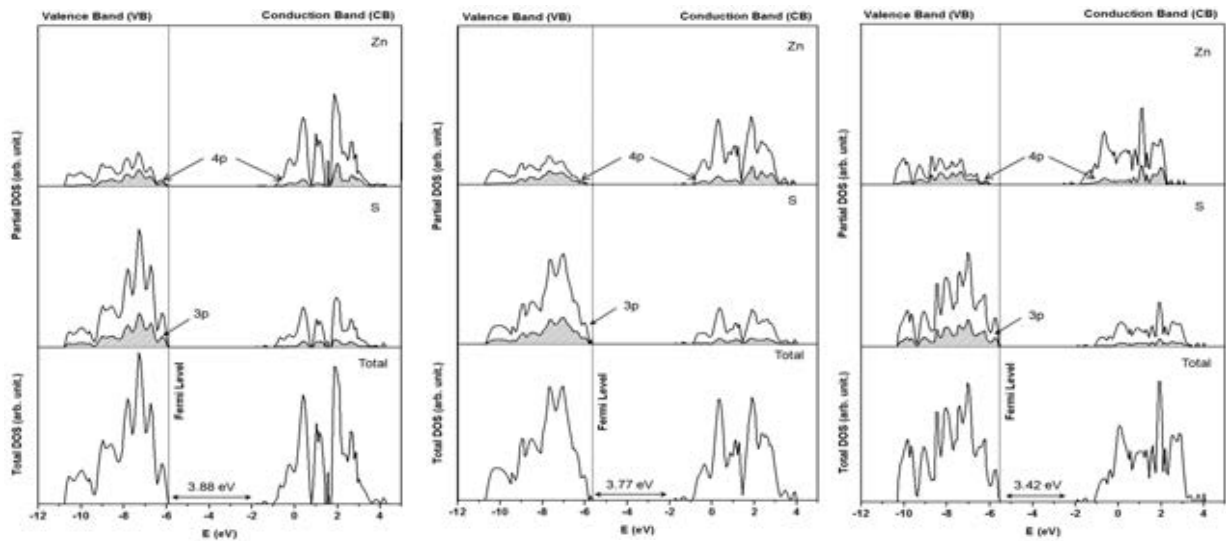
Fonte: elaboração do próprio autor.

Defeitos estruturais podem ser destacados pela análise da estrutura de banda (ver Figura 26), em bom acordo com os resultados experimentais. Desta maneira, as distorções experimentais dos clusters complexos são cruciais para a compreensão propriedades dos materiais.<sup>23,27,48,50,124</sup> Esta pesquisa oferece uma estrutura conceitual para entender, discutir e aperfeiçoar as propriedades eletrônicas de nanomateriais com base em suas distorções.

A Figura 27 contém diagramas eletrônicos que ilustram o DOS projetado para os modelos de ZnS (ordenados e desordenados). A análise do DOS para átomos de S do modelo o-ZnS indicam que a BV é constituído principalmente por  $3p_x$ ,  $3p_y$  e níveis  $3p_z$ . A contribuição BC principal vem de contribuições menores níveis de  $3p_x$ ,  $3p_y$  e  $3p_z$  com uma menor contribuição do 3s níveis de átomos de S. O DOS projetado para os átomos de Zn do modelo o-ZnS mostra que o BV é composto de  $4p_x$ ,  $4p_y$  e  $4p_z$  orbitais com uma contribuição menor dos níveis de 4s, os níveis de 3d têm uma menor influência. A presença de

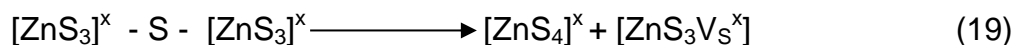
estados 3d na BV nos três modelos revela um caráter forte de ligação entre S e Zn.<sup>27</sup> O mesmo comportamento foi observado para a BC.

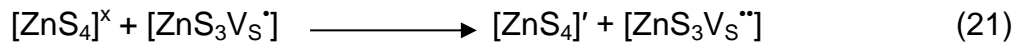
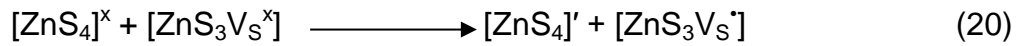
**Figura 27:** Densidade de estados projetada sobre os átomos e orbitais para os modelos: (a) ordenados ZnS; (b) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0.3 Å na direção x; (c) desordenado ZnS: deslocamento do átomo de Zn, 0.3 Å na direção z.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Durante o processo de excitação, um aumento da energia e da frequência de vibração nos clusters de ZnS promove uma polarização estrutural e, como consequência, uma transferência de carga entre os clusters (CCCT) em um cristal, que contém mais de um tipo de conjunto, e é caracterizada por excitações envolvendo transições eletrônicas a partir de um conjunto para outro.<sup>23,48</sup> Estes estudos mostraram que a ordem de distúrbios estruturas nas nanopartículas de ZnS obtidas utilizando o método de uma síntese sovoltérmica assistida por micro-ondas, em particular, dois tipos de coordenação para átomos de Zn ou S, como descrita anteriormente. As vacâncias de enxofre em uma estrutura desordenada com espécies ou clusters complexos  $[ZnS_4]^x/[ZnS_3V_S^x]$  são centros de aprisionamento de "elétron-buraco", de acordo com as seguintes equações:





onde  $[\text{ZnS}_4]'$  é doadores,  $[\text{ZnS}_3\text{V}_S']$  está doadores/aceitadores e  $[\text{ZnS}_3\text{V}_S'']$  é aceptores. Assume-se que a redistribuição de carga pode conduzir a recombinação dos pares de excitons. As reconstituições estruturais e eletrônicas de todas as combinações possíveis de aglomerados que pertencem a um cristal específico são essenciais para a compreensão do processo CCCT e suas influências sobre o fenômeno FL.<sup>23,48</sup> Neste caso, o aumento do intervalo de banda (como mostrado pelas medições de UV-vis), que promove a formação de níveis intermédios (defeitos de profundidade), uma mudança de azul para vermelho nas emissões FL, como resposta ao aumento do tamanho do cristal. Esta série de equações representa os grupos estruturais complexas em sólidos desordenados e ilustra as ocorrências de vacância de enxofre que permitam a interação entre interclusters. Além disso, esta forma de linha indica que o efeito de confinamento não pode ser considerado como o mecanismo predominante de luminescência. Estes argumentos também são válidos para as nanoestruturas de ZnS obtidas na fase ZB, porém neste caso as distorções são equivalentes em todas as direções devido ao tipo de estrutura.

Neste trabalho nós mostramos que as estruturas distintas e diferentes ordem-desordem na estrutura produzem diferentes tipos de emissão FL. Os aglomerados complexos já existentes no estado fundamental facilita o processo de emissão e leva à FL, isto é, a recombinação radiativa. Assim, as distorções de aglomerados de complexos são cruciais para uma compreensão das propriedades dos materiais. Os defeitos estruturais de curto e médio alcance geram estados localizados no gap e distribuição não homogênea da carga na estrutura do ZnS, permitindo assim o aprisionamento de elétrons. Os níveis localizados são energeticamente distribuídos de modo que várias energias são capazes de excitar os elétrons aprisionados. No entanto, o modelo baseia se num conjunto de cristais no seu estado fundamental (energia mais baixo), portanto, um modelo de estados excitados será recebido no futuro para clarificar as transições eletrônicas em sistemas cristalinos como anteriormente descrito por Gracia et al.<sup>126,127</sup> Além disso, pode ser atribuída a alta emissão FL e o efeito da redução do tamanho médio dos cristais o controla da

distribuição do tamanho do cristal e possivelmente devido à orientação cristalográfica promovida pelo agente modificador.

Esta pesquisa oferece uma estrutura conceitual para entender, discutir e aperfeiçoar as propriedades eletrônicas de nanoestruturas de ZnS, com base em suas distorções locais. Por isso, o acordo entre os resultados experimentais e teóricos pode ser uma ferramenta poderosa para entender a natureza deste fenômeno óptico, possibilitando uma compreensão a nível molecular e levando a novas perspectivas e ideias sobre o planejamento de novos materiais e o entendimento de suas propriedades.

#### ***5.4 O papel das modificações estruturas na fotoluminescência de nanoestruturas hierárquicas de ZnS***

Uma grande variedade de nanoestruturas hierárquicas de diversos semicondutores, incluindo o ZnS, tem sido sintetizado por diferentes estratégias de síntese.<sup>3</sup> O interesse nestas nanoestruturas hierárquicas tem intensificado nos últimos anos, e é um dos campos de pesquisa mais ativo hoje em nanotecnologia, principalmente porque as modificações químicas na composição, estrutura, morfologia e no tamanho destas nanoestruturas baseadas no ZnS, podem alterar drasticamente suas propriedades para uma ampla faixa de aplicações. No entanto, a origem destas notáveis propriedades apresentadas por estas nanoestruturas hierárquicas ainda não é completamente entendida, devido à falta de algumas evidências conclusivas o que torna um empolgante e atrativo campo para a investigação.

A síntese de nanoestruturas hierárquicas de ZnS preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, normalmente envolve a hidrólise de precursores seguidas por uma rápida cristalização dos clusters de ZnS e são sensíveis a uma grande variedade de parâmetros experimentais, que foram discutidos em detalhes anteriormente. Em analogia com os estudos anteriores, os efeitos da dopagem de semicondutores nanocristalinos podem apresentar uma alta eficiência luminescente, mesmo em temperatura ambiente, devido ao fato que a adição de impurezas, muitas das vezes induzem mudanças

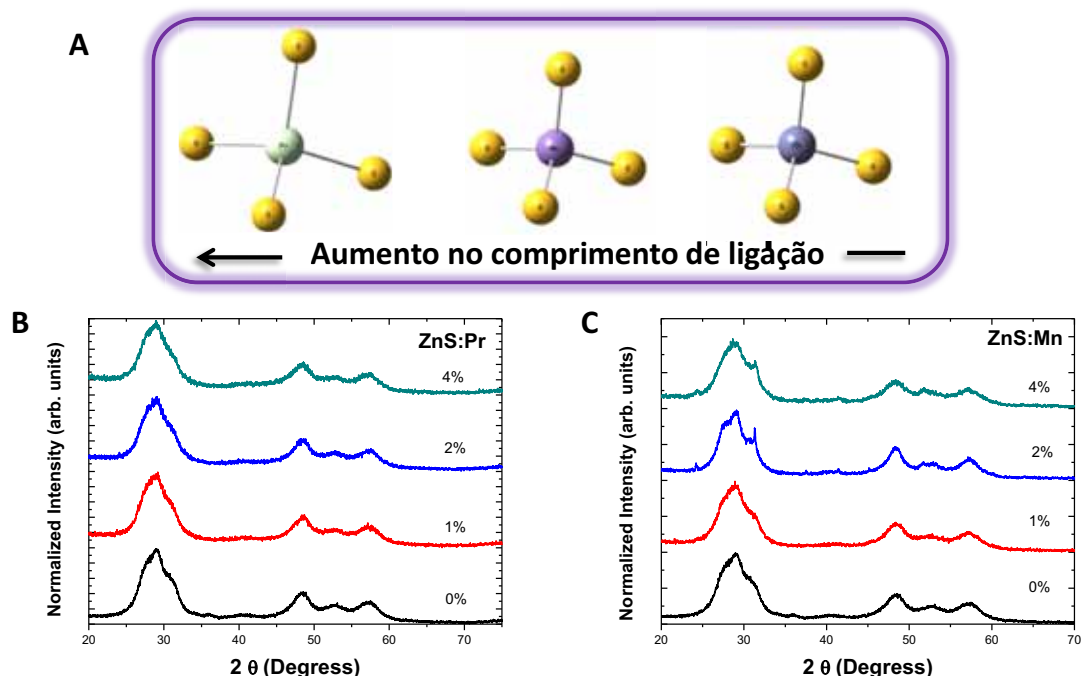
dramáticas em suas propriedades físicas e químicas, o que é uma maneira eficiente para aumentar ainda mais a sua ampla faixa de aplicação.

Dentre os atuais desafios, os recentes avanços no controle da incorporação de dopantes têm progredido de maneira impressionante nos últimos anos, abrindo novas oportunidades em nanotecnologia.<sup>36-39</sup> Quando estas impurezas são introduzidas em tais sistemas, o surgimento de novas propriedades e o desenvolvimento de novos avanços em suas aplicações pode ser facilmente previsto.<sup>36-39</sup> Nos últimos anos, a dopagem de nanoestruturas de ZnS tem despertado um grande interesse científico e tecnológico, devido que este sistema apresenta excelentes propriedades físicas e químicas atrativas para inúmeras aplicações.

Em particular, decidimos realizar a dopagem e o preparo das heteroestruturas para a fase W do ZnS, sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Uma das razões para escolha deste sistema se deve pelo fato que a estrutura W ser mais compacta do que ZB, e suportar melhor a introdução de impurezas e também pelo fato desta estrutura apresentar propriedades muitas vezes superiores a da fase ZB. Para este estudo foram utilizados os metais  $Mn^{+2}$  e  $Pr^{+3}$  em diferentes concentrações como centros ativadores luminescentes, conforme discutidos anteriormente.

Na Figura 28, são apresentados os resultados de DRX obtidos para as nanoestruturas de ZnS dopadas com diferentes concentrações de  $Mn^{+2}$  e  $Pr^{+3}$ . Nenhum pico de segunda fase foi detectado o que indica que a dopagem foi realizada com sucesso. A partir da posição e largura dos picos de DRX, é possível obter informações estruturais importantes para estas nanoestruturas de ZnS dopadas preparados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas.

**Figura 28:** a) Esquema representativo do comprimento de ligação em função do tipo de cluster. Resultados de DRX para as amostras de ZnS dopadas com 0, 1, 2 e 4% de b)  $\text{Pr}^{+3}$  e c)  $\text{Mn}^{+2}$ .



Fonte: elaboração do próprio autor.

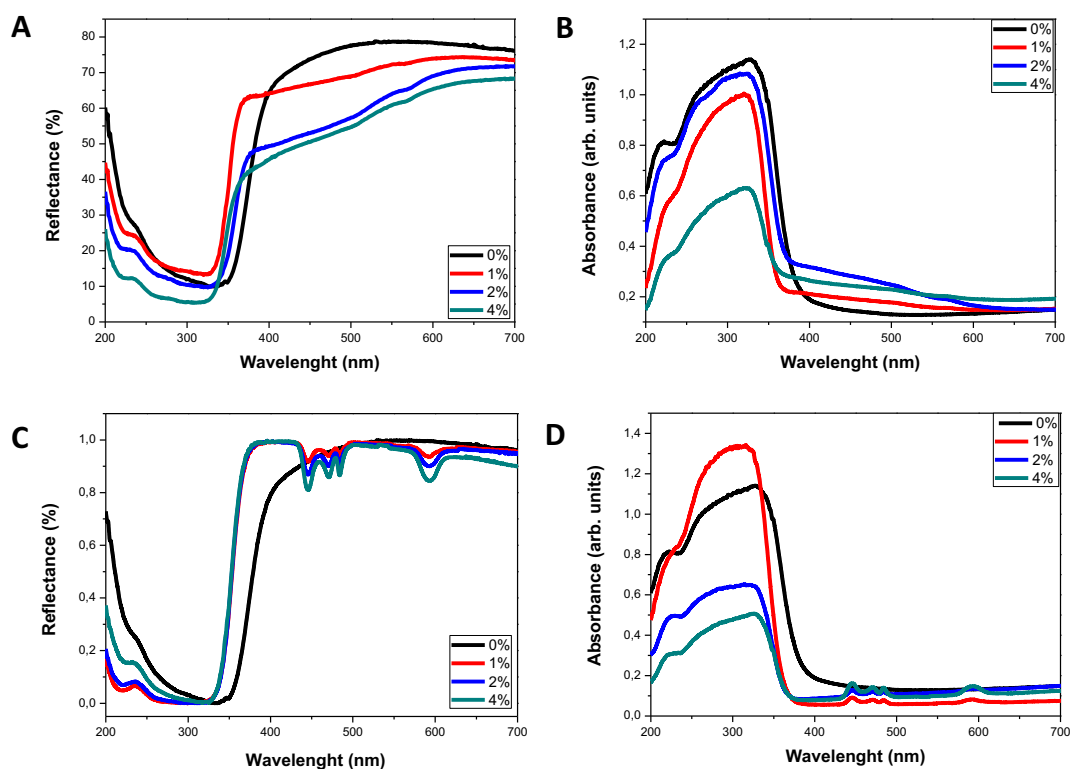
Baseado nestes resultados, podemos observar um deslocamento químico sutil para baixos ângulos nos padrões de DRX em função do aumento da concentração de dopantes para todas as amostras sintetizadas. Estes resultados evidenciam uma possível incorporação destes dopantes na matriz, devido ao aumento dos respectivos comprimentos de ligação. Além disso, de acordo com nossos estudos a capacidade de incorporação de Mn nas estruturas W de ZnS preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas podem ser superiores a 16% em número de mols, o que torna estes nanomateriais de ZnS:Mn dopados, excelentes candidatos para o preparo de dispositivos spintrônicos.

UV-vis tem sido aplicado na investigação estrutural das nanoestruturas de ZnS dopadas, conforme apresentados na Figura 29 (a-d). As estruturas destes materiais estão associadas com efeitos de ordem-desordem a curta,

média e longo alcance, e o procedimento para estimar o band gap destes materiais foi descrito anteriormente.

Na tabela 11, estão apresentados os valores de energia estimados para o band gap destas nanoestruturas preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Com base nos resultados, podemos observar que o band gap destes materiais não apresenta grandes diferenças e mostra uma tendência não linear em sua variação (veja a Tabela 11). Este efeito é mais pronunciado para pequenas partículas e está relacionados com uma forte hibridação entre os estados  $sp$  da matriz de ZnS com as bandas  $3d$  do Mn e  $4f$  do Pr,<sup>40-42</sup> devido a um confinamento da função de onda nestes sistemas estudados.

**Figura 29:** Medidas de UV-vis para as amostras de ZnS preparadas com diferentes concentrações de dopantes. (a-b) ZnS:Mn e (c-d) ZnS:Pr.



Fonte: elaboração do próprio autor.

**Tabela 11:** Valores estimados para o band gap das nanoestruturas de ZnS dopadas com diferentes concentrações.

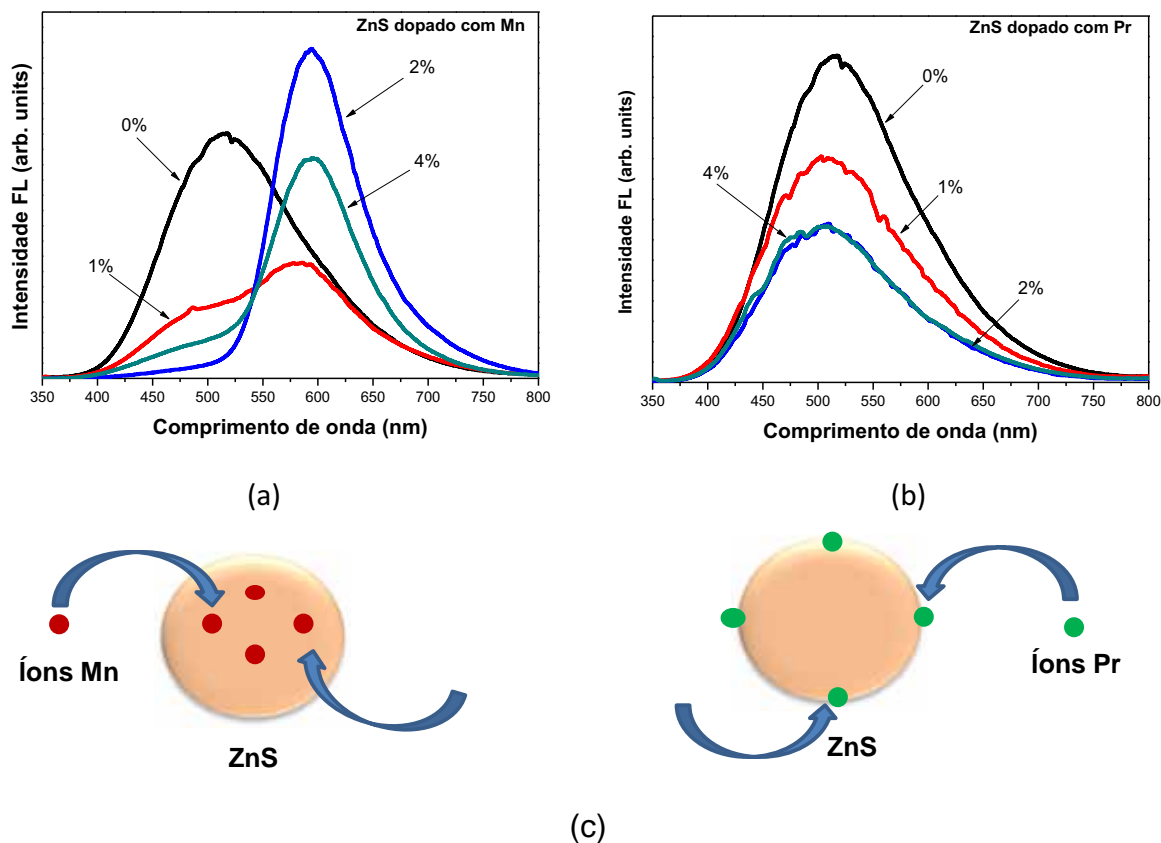
ZnS:Mn (%)	Band gap (eV)	ZnS:Pr (%)	Band gap (eV)
0	3.52	0	3.52
1	3.49	1	3.56
2	3.41	2	3.56
4	3.54	4	3.51

Fonte: elaboração do próprio autor.

Na Figura 30 (a-b), apresentamos os resultados de FL para as amostras de ZnS dopadas com  $Mn^{+2}$  ou  $Pr^{+3}$ . Para as amostras dopadas com diferentes concentrações de Mn preparados pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas, o comportamento FL é apresentado na Figura 30 (a), em bom acordo com os resultados reportados na literatura. De um modo geral, nossos resultados possibilitam evidenciar que os estados da superfície do ZnS, que aparecem a 520 nm, são quase totalmente extintos com 2% de Mn dopando as amostras de ZnS, e somente uma transição do Mn d-d na região do laranja é observado com um máximo de emissão em 594 nm. Este pico de emissão em 594 nm é associado com a transição eletrônica dos níveis de energia  ${}^4T_1$  e  ${}^6A_1$  dos átomos de Mn. Além disso, tem sido reportado por Biswas et al.,<sup>128</sup> que o aumento da concentração de Mn durante a dopagem da estrutura W do ZnS pode induzir uma transformação estrutural neste sistema.

Enquanto que na Figura 30 (b), ilustra os espectros de FL das amostras de ZnS dopadas com 0, 1, 2 e 4% de praseodímio. Nesses resultados podemos observar pequenas picos na região de 436 a 483 nm que são relacionadas as transições f-f do  $Pr^{+3}$ . A dopagem com o  $Pr^{+3}$  tem o efeito de blindagem dos elétrons de valência, e como consequência, apresentam as características do átomo isolado com mudança única nos valores de energia. Em particular, este efeito não é válido para os orbitais *d*, que é o caso da dopagem com  $Mn^{+2}$ , pois neste caso estes orbitais *d* são muito mais difusos que os orbitais *f*. É importante ressaltar que os elementos do quinto período da tabela periódica apresentam efeitos de interação de configuração e o acoplamento “spin-orbita” se torna mais significativo para estes sistemas.

**Figura 30:** Fotoluminescência a temperatura ambiente de nanoestruturas de ZnS dopadas. (a) ZnS dopado com  $Mn^{+2}$ ; (b) ZnS dopado com  $Pr^{+3}$ ; (c) Representação esquemática sobre o processo de incorporação de impurezas na matriz hospedeira de ZnS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

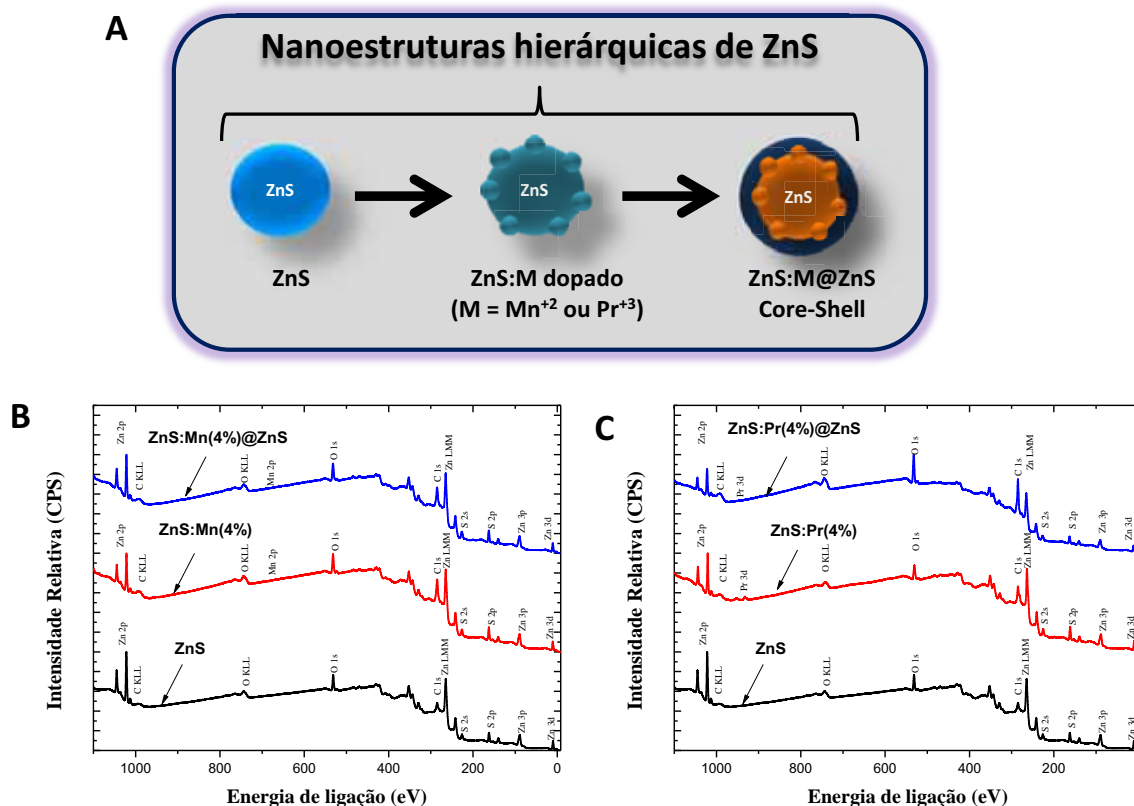
Outra característica importante destes resultados, é que podemos evidenciar um efeito quenching nos espectros de absorção de UV-vis e FL para as amostras dopadas. Em particular, este efeito pode ser definido como uma transferência de energia por processo não radiativo, que provoca uma diminuição na emissão FL deste sistema. Portanto, para todas as amostras dopadas com Mn, observamos este possível efeito, enquanto que para as amostras preparadas com Pr, este efeito se tornar significativo a partir da dopagem de 2% das nanoestruturas de ZnS.

Estes sucessos têm incentivado pesquisadores a ir além nanocristais puros ou intencionalmente dopados com certas impurezas, grandes esforços têm se concentrando no preparo de heteroestruturas baseadas em ZnS. Em particular, este tipo de estrutura favorece uma polarização no cristal,

principalmente na região de interface entre o "core" e o "shell" destes materiais, e como consequência, acaba maximizado as propriedades destes dois materiais, e abre novas possibilidades para sua pesquisa e aplicação em diversos campos de ciência e tecnologia. Além disso, tem sido caracterizada para estes materiais a presença de defeitos na superfície e efeitos de confinamento quântico, que afetam significativamente as propriedades destes materiais com propriedades muito diferentes do bulk.

As amostras foram caracterizadas utilizando técnicas de XPS, e os espectros são relatados na figura 31. Estes resultados confirmam que as nanoestruturas hierárquicas de ZnS sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas apresentam uma elevada pureza. Além disso, as energias de ligação são características para uma estrutura hexagonal. Uma análise composicional realizada por XPS para as amostras de ZnS dopadas, sugerem que as amostras sintetizadas na presença do elemento Mn apresenta a formação de uma solução sólida devido a uma pequena quantidade deste elemento quantificada na superfície destas nanoestruturas, enquanto que para as amostras sintetizadas na presença do Pr mais de 2% deste elemento é detectado na superfície destes nanomateriais, evidenciando desta forma que este elemento está presente quase que em toda sua totalidade na superfície destas nanoestruturas. Com base nestes resultados confirmamos a presença de  $Mn^{+2}$  e  $Pr^{+3}$  nestas nanoestruturas de ZnS.

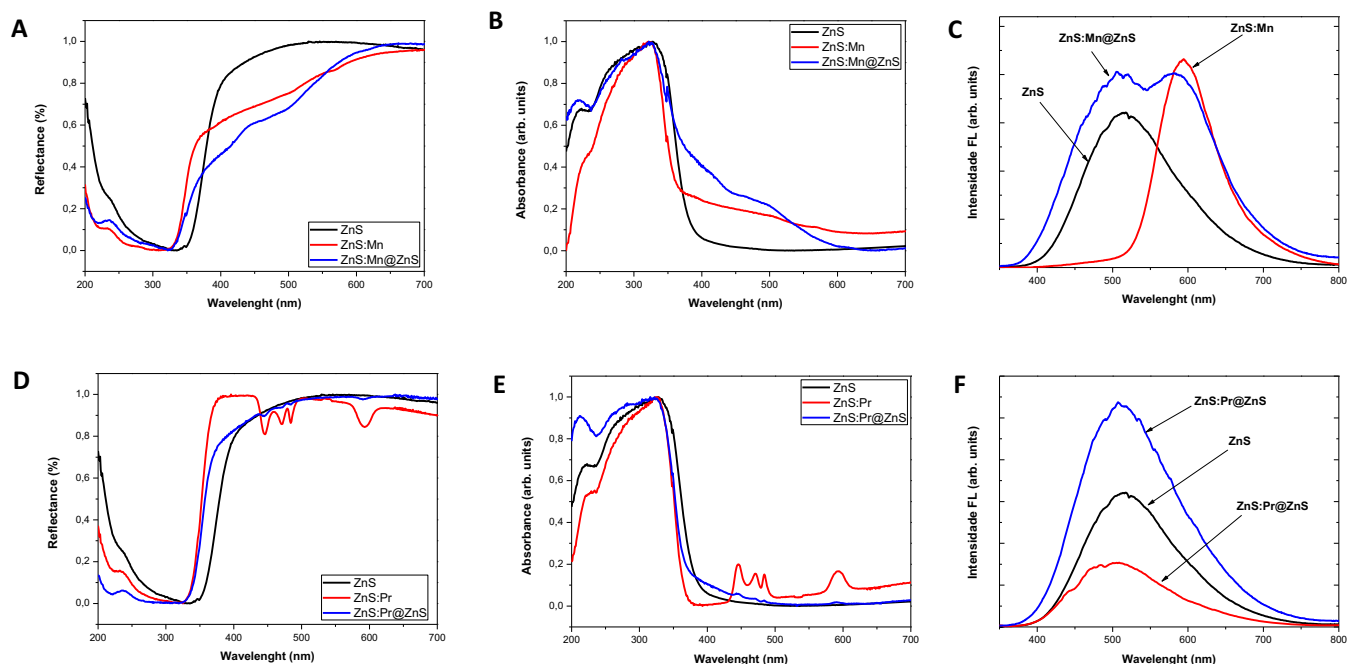
**Figura 31:** (a) Representação das nanoestruturas hierárquicas de ZnS estudadas. (b-c) Espectros de XPS para estas nanoestruturas baseadas no ZnS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

As propriedades ópticas destas heteroestruturas sintetizadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas foram investigadas à temperatura ambiente, e estão apresentadas na Figura 32. Neste estudo demonstramos diferentes estratégias que possibilitam sintonizar as propriedades ópticas destas nanoestruturas a base de ZnS, e representam uma poderosa ferramenta para um alto controle de suas propriedades estruturais e eletrônicas. As características deste comportamento óptico para estas nanoestruturas refletem o papel da superfície e da interface em suas propriedades físicas e são moduladas pela densidade eletrônica destes sistemas.

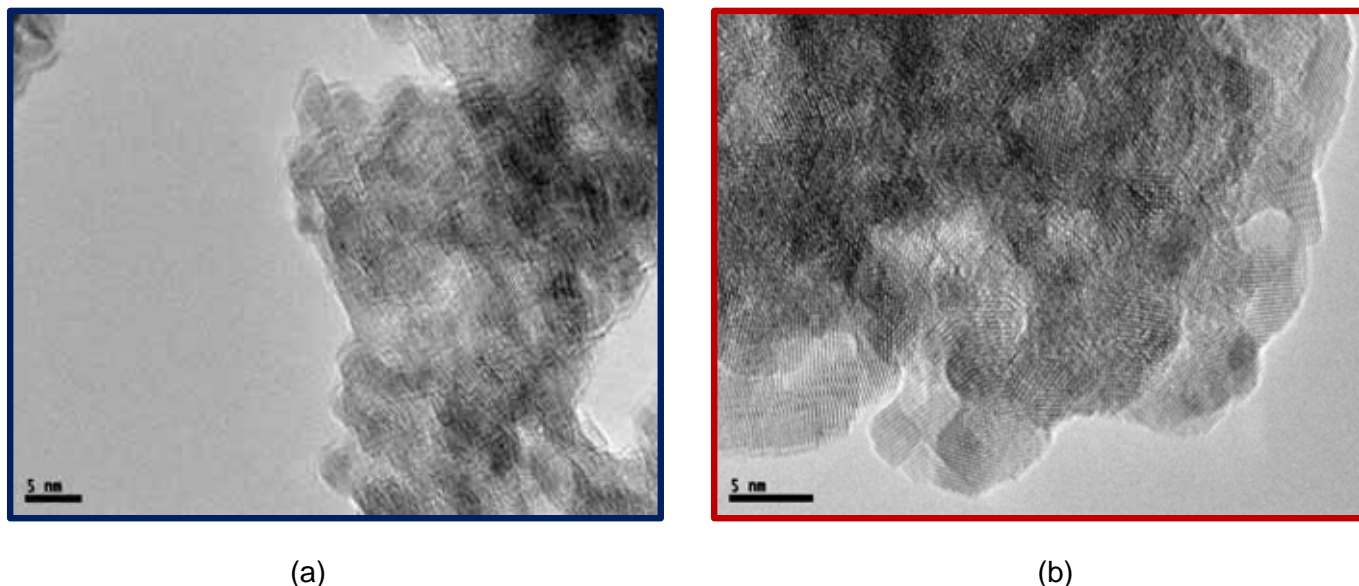
**Figura 32:** Propriedades ópticas (UV-vis e FL) das nanoestruturas a base de ZnS. (a-c) ZnS, ZnS:Mn e ZnS:Mn@ZnS e (d-f) ZnS, ZnS:Pr e ZnS:Pr@ZnS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Particularmente, as medidas de XPS, UV-vis e emissões FL, possibilitam destacar o papel dos íons trivalentes e divalentes na estrutura cristalina do ZnS preparados e, além disso, estes resultados confirmam a formação de diferentes nanoestruturas a base de ZnS baseados na modificação de sua superfície. As heteroestruturas baseadas em nanopartículas de ZnS foram preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas utilizando uma estratégia baseada em duas etapas. Primeiro, promovemos o crescimento das nanoestruturas de ZnS dopadas com Mn ou Pr, e com base no produto desta reação, realizamos a segunda etapa que basea-se na modificação da superfície a partir de um recobrimento destas nanopartículas dopadas com uma ou várias camadas de ZnS crescidas em condições solvotérmicas assistida por micro-ondas. Na Figura 33, apresentamos as imagens de MET para as heteroestruturas preparadas.

**Figura 33:** Imagens MET para as amostras preparadas pelo método Solvotérmico assistido por micro-ondas utilizando diferentes precursores: Em azul ZnS:Mn(4%)@ZnS e em vermelho ZnS:Pr(4%)@ZnS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

As imagens de MET são muito bem resolvidas para estas heteroestruturas sintetizadas, onde podemos observar que os planos cristalográficos são mais bem definidos, o que indica uma maior cristalinidade. Esses resultados possibilitam evidenciar uma possível formação de um aglomerado mesocristalino. De um modo mais geral, os aglomerados mesocristalino envolvem a presença de regiões com diferentes interfaces que possibilita maximizar desta forma as propriedades destas estruturas do tipo core-shell, e é composto de regiões ao qual podemos claramente identificar mesocristais, por apresentarem uma ordem de simetria cristalina com a mesma orientação, e também podemos observar regiões em que os cristalinos envolvem os cristais mesos, apresentando desta forma uma desordem de simetria cristalina. Este tipo de estrutura favorece o processo de recombinação eletrônica nestes materiais, maximizando desta forma suas propriedades FL conforme foi evidenciado na Figura 32. Além disso, nossos resultados

confirmam a obtenção das heteroestruturas em muito bom acordo com os resultados de XPS.

No entanto, esta estratégia de síntese química não possibilita um controle específico do tamanho durante o recobrimento da superfície de nanopartículas de ZnS, em outras palavras, crescimento do shell não é controlado. Algumas nanopartículas crescerão mais camadas que outras, apresentando uma grande heterogeneidade para estas amostras sintetizadas. Este parâmetro é crítico no desenvolvimento de heteroestruturas e apresenta um dos maiores desafios no preparo destes nanomateriais. Nesse momento, novos estudos estão em progresso a fim de superar estes desafios.

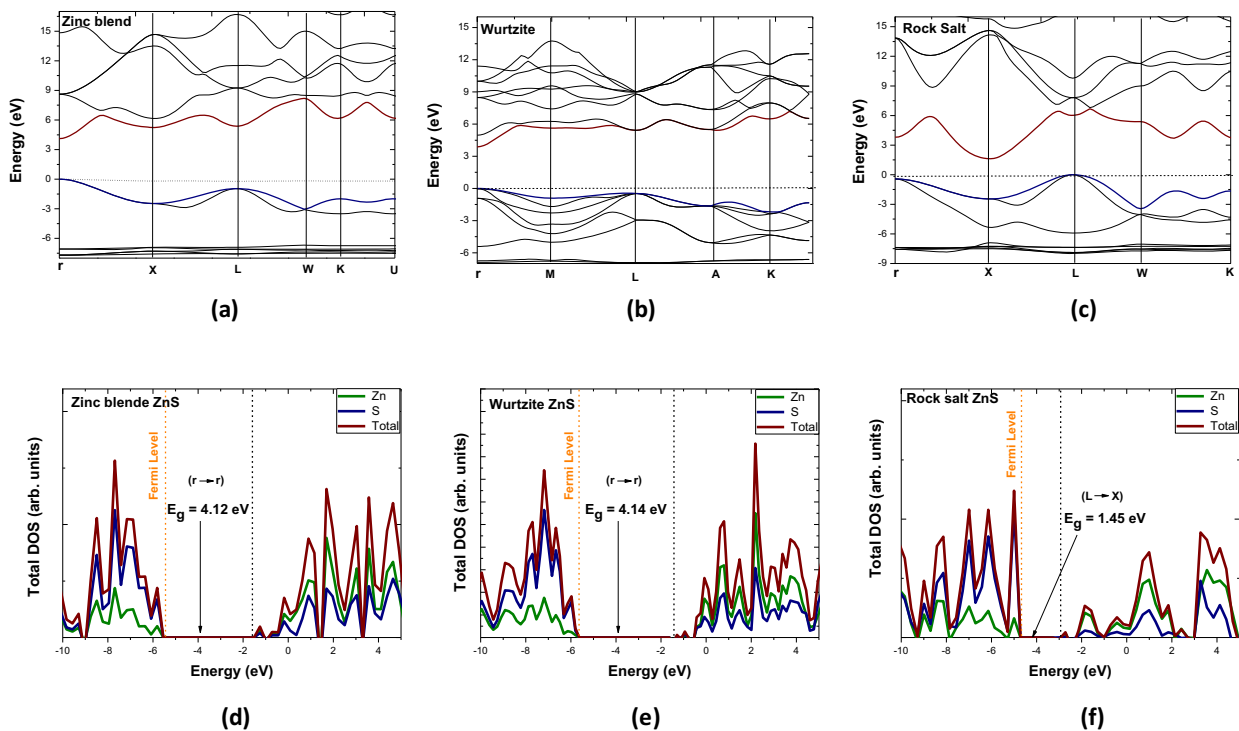
### **5.5 Relação entre estrutura-propriedade e transformações de fase no ZnS induzidas por pressão: *ab initio* insights**

Uma investigação sistemática usando cálculos de primeiros princípios, sobre a estrutura eletrônica dos diferentes polimorfos do ZnS são imprescindíveis para o desenvolvimento de novos materiais e, além disso, fornecem um entendimento mais profundo de suas propriedades físicas. Assim, um estudo sobre o fenômeno da metaestabilidade no ZnS foi realizado utilizando o formalismo do método DFT a nível B3LYP, incluindo uma correção dos efeitos de dispersão de longo alcance, tem sido realizado para calcular as propriedades estruturais e eletrônicas e transições de fase sob pressão das três fases de ZnS (ZB, W e RS). Compreender as relações entre as propriedades estruturais e eletrônicas e as transições de fase induzidas por pressão dos materiais semicondutores é crucial na concepção e aplicação de novas nanoestruturas com propriedades altamente ajustáveis.

A estrutura de banda e DOS para os diferentes polimorfos de ZnS foram calculadas e os resultados são mostrados a seguir na Figura 34 (a-f). Uma análise da estrutura de banda (ver Figura 34 (a-c)), mostra que tanto ZB e fase W têm um gap direto no ponto  $\Gamma$ , enquanto fase RS tem um gap indireto no ponto  $L \rightarrow X$ . Os valores do band gap calculados para polimorfos de ZnS são 4,10; 4,14 e 1,45 eV para ZB, W e RS, respectivamente, em bom acordo com os valores encontrados na literatura.<sup>6</sup> Em um estudo prévio,<sup>27</sup> reportamos os cálculos teóricos para a fase W sem incluir correções para os efeitos

dispersivos de longo alcance usando o mesmo nível teórico. O valor teórico para o band gap obtidos neste estudo para a fase W foi de 3,88 eV, enquanto no presente estudo, há um aumento no valor estimado para o gap de 4,14 eV. Estes resultados mostram que a inclusão de dispersão no cálculo DFT gera um aumento de aproximadamente 6.3% no valor do band gap, semelhante para todas as fases do ZnS. A inclusão dos efeitos dispersivos em nossos cálculos foi realizada em ordem de obter uma correta ordem na estabilidade das fases de ZnS durante as transformações induzidas por pressão.

**Figura 34:** Estruturas de banda e DOS projetadas sobre os níveis atômicos para os polimorfos de ZnS: (a-d) ZB, (b-e) W e (c-f) RS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

Uma análise do DOS para o bulk dos polimorfos de ZnS mostra que no ponto mais alto de BV consiste principalmente de orbitais S 3p com uma contribuição menor de orbitais híbridos Zn 4s e 4p, enquanto que a BC consiste de estados 4s de e 4p dos átomos de Zn com uma pequena contribuição dos estados S 3p. Para os outros materiais semicondutores II-VI a base de Zn, características semelhantes são encontradas também na análise do DOS.<sup>22</sup> As contribuições atômicos na BV e BC para os polimorfos de ZnS obtidos a partir

da análise dos resultados de DOS, nomeado como átomos presentes no sítio ativo (APAS), foram obtidos seguindo um protocolo desenvolvido recentemente. Para mais detalhes sobre esta metodologia ver as referências.<sup>60</sup> Na Tabela 12, apresentamos os resultados para ZnS polimorfos obtidas na análise APAS.

**Tabela 12:** Contribuição APAS (%) para os polimorfos de ZnS.

Polymorphs	atoms	APAS contribution %	
		VB	CB
ZB	Zn	30,16	63,05
	S	69,84	36,95
W	Zn	29,90	61,65
	S	70,10	38,35
RS	Zn	31,90	71,58
	S	68,10	28,42

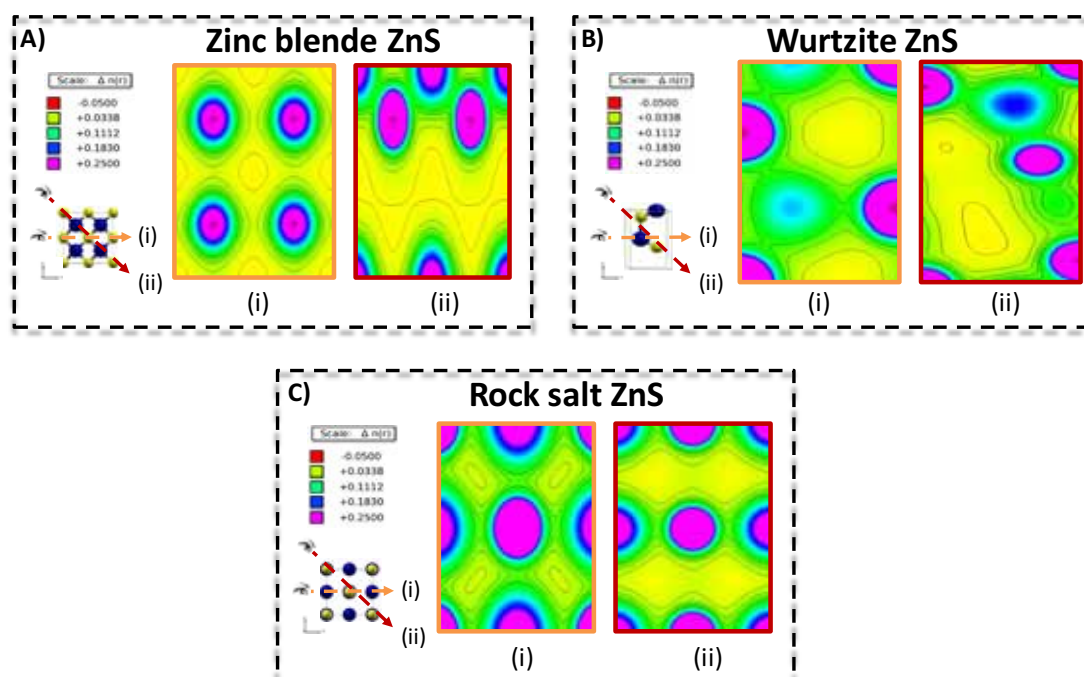
Fonte: elaboração do próprio autor.

Além disso, calculou-se as energias de ligação (BEs) da banda de Zn 3*d* para os polimórfos de ZnS, a fim de obter informação sobre o núcleo de ionização energias em sólidos. Em particular, as BEs podem ser estimado pela diferença entre  $\Delta E = E^{\text{HOMO}} - E^{\text{core-level}}$  e representam uma valiosa contribuição na análise dos resultados de XPS.<sup>22</sup> Em particular, a posição da banda 3*d* dos átomos de Zn nas estruturas de ZnS é muito difícil calcular com precisão, devido à forte interação entre estes níveis 3*d* e a BC. Estes cálculos fornecem valores estimados para a BEs obtidas para os níveis 3*d* dos átomos de Zn, para as diferentes estrutura do ZnS. Os valores são de 7,43; 6,98 e 7,67 eV, para as fases ZB, W e RS, respectivamente. A mudança na energia de ligação entre a fase W e ZB, é algo em torno de 0,45 eV. Estes resultados são consistentes com os valores reportados experimentais relatados para o bulk de ZnS, que estão compreendidos na faixa de 8,5 à 10,1 eV, para os níveis 3*d* do Zn.<sup>32,33</sup>

Nossos resultados podem revelar uma relação fundamental entre a natureza da ligação química e as propriedades do bulk para os diferentes polimorfos ZnS, mostrando a presença de uma mistura iônica - covalente na ligação para esses sistemas. A ligação química é predominantemente covalente para as fases ZB e W, enquanto que para a estrutura RS este caráter é mais iônico. As distâncias Zn-S é 2,308 Å, 2,313/2,316 Å e 2,510 Å para as estruturas ZB, W e RS, respectivamente. Estes resultados estão de acordo com estudos anteriores relatados por Jaffe et al.<sup>129</sup>

Na Figura 35, os contornos da densidade de cargas está representado para os diferentes polimorfos de ZnS. Uma análise detalhada destes resultados apontam que a maior contribuição da ligação covalente nos clusters ZnS provoca uma preferencia na estabilização energética num coordenação tetraédrica destes clusters nas estruturas ZB e W, enquanto, que para a estrutura RS a ligação mais iônica favorece uma estrutura estável em uma simetria de coordenação octaédrica na estrutura cristalina deste materiais. Estes resultados estão em bom acordo com a literatura.

**Figura 35:** Mapas de densidade de carga para os polimorfos de ZnS: a) ZB, b) W e c) RS.



Fonte: elaboração do próprio autor.

A investigação dos efeitos de pressão, assim como a temperatura, sobre sólidos em condições extremas é um campo atrativo e em evolução atualmente. Desta forma, entre os fenômenos mais interessantes, os efeitos induzidos por pressão sobre as estruturas polimórficas do ZnS (ZB, W e RS), é especialmente relevante e tem sido objeto de muitos estudos teóricos e experimentais.<sup>23,30,129,130</sup>

Assim, neste trabalho temos explorado teoricamente os efeitos de pressão sobre a estrutura cristalina das diferentes fases de ZnS, no intuito de avaliar a estabilidade e as mudanças físico-químicas nestes materiais induzidas por pressões (até cerca de 60 GPa). Desta forma, podemos simular condições extremas, de difícil acesso experimental no intuito de prever alguns comportamentos destas estruturas. Além disso, muita das estruturas que tem sido previstas teoricamente tem sido posteriormente confirmada por experimentos, demonstrando que os estudos teóricos e computacionais, possibilitam compreender aspectos importantes e relevantes na predição de novas propriedades e na concepção de novos dispositivos, além de possibilitar identificar estruturas intermediárias, assim como o mecanismo durante o processo de transformação estrutural.

Na Tabela 13, apresentamos os valores que foram calculados para parâmetros de rede e as distâncias entre os átomos de Zn e S em diferentes pressões, bem como o módulo de volume e a derivada de pressão para os polimórfos de ZnS (ZB, W e RS). Para a fase ZB obtivemos a EOS, sendo  $B_0 = 115,6$  GPa e  $B_0' = 3,3$ , um pouco maior do que o valor experimental relatado por Nazzal et al.,<sup>131</sup> de 83,3 GPa. Para a fase de W, o módulo de volume foi  $B_0 = 112,3$  GPa e  $B_0' = 3,5$ , um valor maior do que o obtido em outros estudos experimentais<sup>132</sup> e teóricos.<sup>130</sup> Quanto às alterações no ambiente de coordenação, ocorrem à medida que a pressão é aplicada, e os cálculos mostram que a distorção nos clusters tetraédricos  $[ZnS_4]$  é reduzida na fase de W, a 35 GPa, há apenas uma distância de Zn-S.

Na Figura 36 (a), mostramos as energias obtidas em relação curvas de volume para os diferentes polimórfos de ZnS. Enquanto que as curvas de entalpia são representados como uma função da pressão na Figura 36 (b). Ambas as fases, W e ZB apresentar entalpias muito semelhantes. Após o aumento da compressão descobrimos que a estrutura de RS torna-se

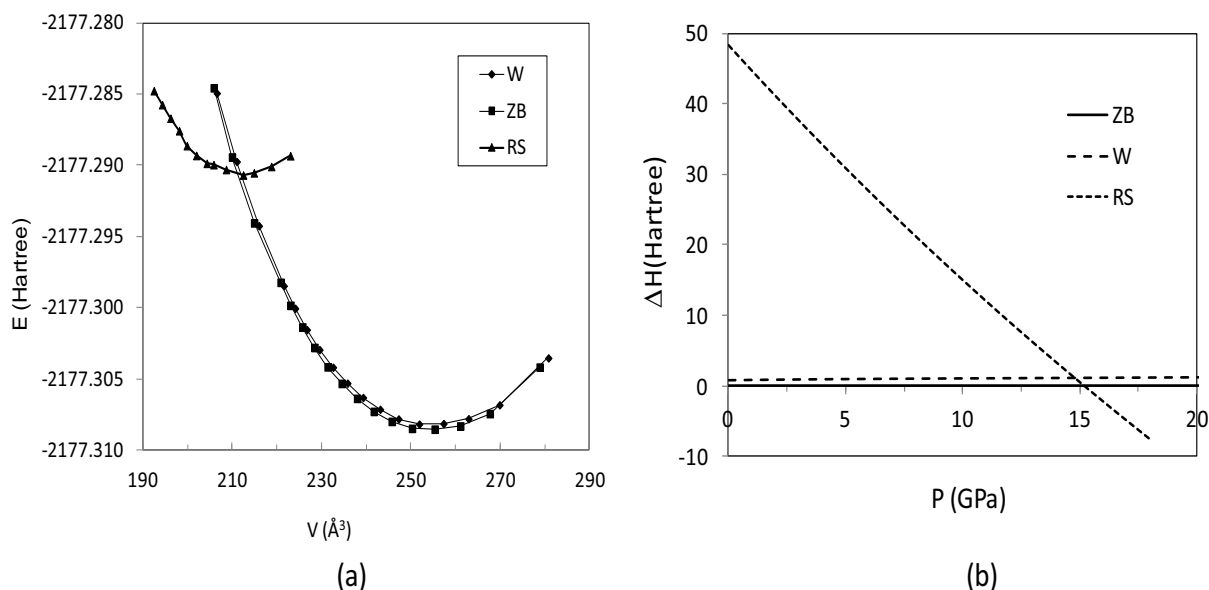
termodinamicamente mais estável do que as fases ZB e W a 15,0 e 15,5 GPa, respectivamente. Essas pressões de transição estão em excelente concordância com os valores experimentais de 15,0-16,0 GPa reportados para o ZnS.<sup>133,134</sup>

**Tabela 13:** Parâmetros estruturais de polimorfos de ZnS em diferentes pressões.

Zinc Blende ( $B_0 = 115,6$ GPa and $B_0' = 3,3$ )				
P (GPa)	a (Å)		V(Å <sup>3</sup> )	Zn-S (Å)
0,0	3,77		37,84	2,308
4,0	3,72		36,42	2,278
8,0	3,68		35,27	2,254
12,0	3,65		34,29	2,233
16,0	3,62		33,45	2,215
20,0	3,59		32,73	2,199
25,0	3,56		31,85	2,179
30,0	3,53		31,12	2,162
35,0	3,51		30,51	2,148
Wurtzite ( $B_0 = 112,3$ GPa and $B_0' = 3,5$ )				
P (GPa)	a (Å)	c (Å)	V(Å <sup>3</sup> )	Zn-S (Å)
0,0	3,79	6,14	38,14	2,312/2,316
4,0	3,74	6,06	36,64	2,282/2,286
8,0	3,70	6,00	35,47	2,258/2,261
12,0	3,66	5,95	34,47	2,236/2,239
16,0	3,63	5,90	33,60	2,218/2,219
20,0	3,60	5,86	32,83	2,201/2,202
25,0	3,57	5,81	32,01	2,182/2,183
30,0	3,54	5,77	31,27	2,165/2,166
35,0	3,51	5,74	30,61	2,150/2,150
Rock salt ( $B_0 = 155,4$ GPa and $B_0' = 5,1$ )				
P (GPa)	a (Å)		V(Å <sup>3</sup> )	Zn-S (Å)
0,0	3,54		31,48	2,510
4,0	3,51		30,50	2,480
8,0	3,49		29,93	2,464
12,0	3,46		29,36	2,449
16,0	3,44		28,80	2,433
18,0	3,43		28,52	2,425

Fonte: elaboração do próprio autor.

**Figura 36:** (a) Curvas de energia em função do volume para as três estruturas diferentes de ZnS. (b) As curvas de entalpia em função da pressão.



Fonte: elaboração do próprio autor.

A transição para uma estrutura do tipo RS envolve um colapso maior no volume. Para esta estrutura os valores obtidos foram  $B_0 = 155,4$  GPa e  $B_0' = 5,1$ , respectivamente. Estes valores são ligeiramente mais elevado do que o valor experimental descrito por Nazzari et al.,<sup>131</sup> de 104,4 GPa, e um módulo de volume, aproximadamente, 25% maior do que o valor para as estruturas ZB e W. Esta diminuição da compressibilidade do bulk é causada pelo rearranjo das unidades poliédricas que tem lugar na zona de transição.

A transformação estrutural W para RS é uma transição de fase de reconstrução e o mecanismo da transformação está associada a grandes deslocamentos e tensão atômicas. A redução de volume durante a transição de fase para ambas as fases ZB e W está previsto para ser de cerca de 13,9 e 14,3%, respectivamente, que são comparáveis com outros estudos experimentais de 15,7-17%,<sup>132</sup> e teóricos de 14,4%.<sup>135</sup> Apesar da controvérsia acerca do valor da pressão de transição entre os resultados experimentais e teóricos, ambos demonstram claramente que as pressões de transição das mudanças de fase W à RS e ZB à RS são muito próximos uns dos outros.

Uma análise dos resultados obtidos para os valores de entalpia, podemos observar que nenhuma transição de fase entre ZB e W ocorre com

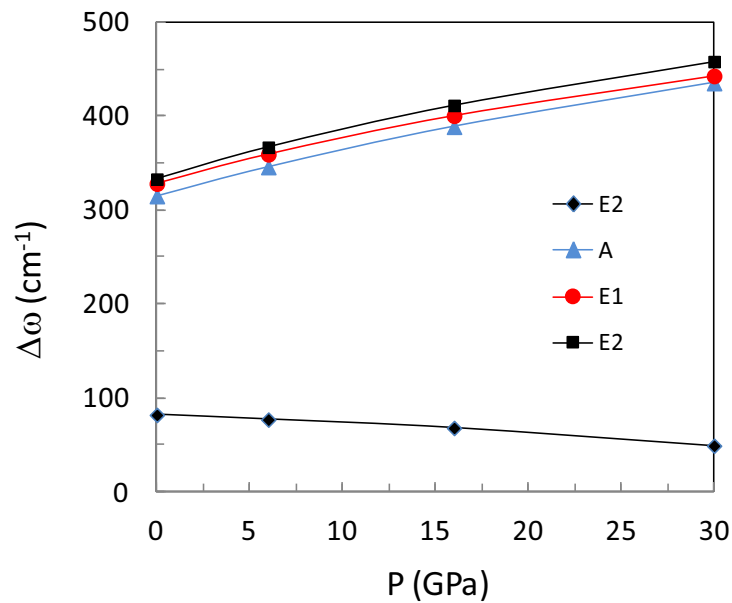
aplicação à de grandes quantidades de pressão, porque as entalpias estão sempre paralelas uma a outra. No entanto, tem sido reportado experimentalmente este tipo de transição para nanocristais de ZnS.<sup>129-135</sup> Este comportamento de nanocristais provavelmente está associada com a presença de efeitos significativos da superfície de energia nestes sistemas.

As distâncias médias de ligação entre Zn-S aumentaram em torno de 8,8 e 9,0% na pressão de transição (W para RS e ZB para RS), respectivamente. A Tabela 13, relaciona a evolução da pressão e os parâmetros da célula unitária para os polimórfos de ZnS. A análise dos resultados apresentados na Tabela 13 mostra que a variação com a pressão do parâmetro  $c$  é maior do que o valor para o parâmetro  $a$ . No entanto, os valores obtidos para as compressibilidades lineares  $1,3 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  and  $1,7 \times 10^{-3} \text{ GPa}^{-1}$  para  $k_c$  e  $k_a$ , respectivamente, mostram um comportamento altamente anisotrópica para estrutura W. A partir desses números, foram calculados os valores  $B_0$  que são consistentes com os valores deduzidos a partir de dados P-V. Portanto, a estrutura W não é comprimida de forma significativa ao longo do  $c$ -eixo, em acordo com o trabalho de Durandurdu et al.<sup>130</sup> que relataram um mecanismo de W-a-RS, que é diferente de outros caminhos de transformação observados em estruturas hexagonais e tetragonais para uma grande variedade de materiais com estruturas do tipo W. O mecanismo de ZB-a- RS transformação de ZnS está bem estabelecida na literature por uma via ortorômbica (através de um estado intermediário com  $Pmm2$  simetria).<sup>136,137</sup>

Em particular, os modos vibracionais são importantes na caracterização e na modelagem de diversos materiais orgânicos e inorgânicos, e seu comportamento sob pressão fornece informações úteis sobre a instabilidade estrutural e as transformações de fase. Freqüências ( $\omega$ ) de modos Raman ativos para a estrutura W foram calculados, bem como parâmetros Grüneisen ( $\gamma = B_0 \partial \ln \omega / \partial P$ ) e suas dependências da pressão. A Figura 37 mostra a mudança das frequências de modos de Raman ativos da estrutura W em função da pressão. Para estruturas W e ZB, Tabela 14 lista os coeficientes de pressão calculados de todos os modos e seus parâmetros Grüneisen calculada usando a  $B_0 = 112,3 \text{ GPa}$ , valor encontrado neste estudo. A estrutura W tem um modo suave, que é caracterizada por uma diminuição da frequência vibratória com a pressão. Este modo tem uma simetria  $E_2$  e está associada

com uma vibração assimétrica entre as unidades Zn-S, o que sugere que a pressões mais elevadas, a fase hexagonal deve sofrer uma transição envolvendo um forte acoplamento entre a zona central do modo óptico e um estirpe de simetria  $E_2$  neste caso. Os modos Raman, bem como parâmetros Grüneisen estão de acordo com fônons ópticos reportados para o ZnO,<sup>138</sup> que foi utilizado para comparação devido que não encontramos nenhuma referencia sobre está análise para o ZnS.

**Figura 37:** Dependência da pressão dos modos Raman de primeira ordem.



Fonte: elaboração do próprio autor.

**Tabela 14:** Pressão coeficientes calculados de modos Raman de wurtzite e Zinco Blende, e seus parâmetros Grüneisen.

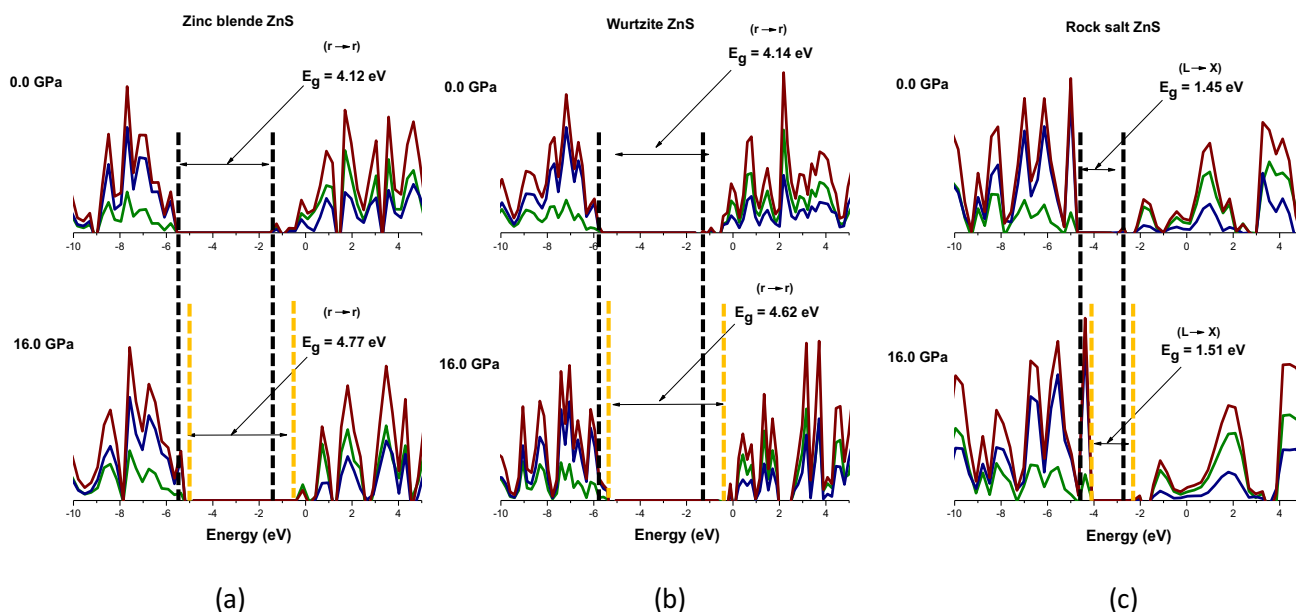
		$\omega_0$	$\delta\omega/\delta P$	$\gamma_0$
Wurtzite	$E_2$	81.70	-0.89	-1.23
	A	315.06	4.30	1.53
	$E_1$	328.34	4.11	1.41
	$E_2$	333.08	4.46	1.50
Zinc Blende	F	358.6	4.01	1.29

Fonte: elaboração do próprio autor.

A dependência da pressão do band gap das estruturas do ZnS é mostrado na Figura 38. Em particular, a abertura da faixa depende do grau de ordem-desordem estrutural e eletrônica na estrutura. A análise do DOS para os polimórfos de ZnS mostra mudanças no BV e BC que aumentam o valor gap com a pressão. Em especial, nós observamos uma grande mudança na BC para os polimórfos ZnS (veja a Figura 38), e é possível monitorar o comportamento do band gap com o aumento da pressão, em bom acordo com outros resultados relatados para outros sistemas.<sup>139,140</sup>

De acordo com nossos cálculos, um comportamento linear é observada entre os valores de gap com o aumento da pressão. Nossos resultados mostram uma maior variação nos valores de energia do band gap com o aumento da pressão nas fases ZB e W, enquanto que uma pequena mudança é observada para a fase RS. Estes resultados seguem a mesma tendência dos estudos teóricos relatados por Gupta et al.<sup>141</sup> e Huang et al.,<sup>142</sup> mas com uma melhor descrição dos valores do band gap destes materiais, que está em muito boa concordância com os resultados experimentais relatados por Ves et al.<sup>135</sup>

**Figura 38:** DOS total projetado para os polimorfos ZnS com a pressão.



Fonte: elaboração do próprio autor.

O conhecimento sobre a estabilidade estrutural dependente da pressão e de suas relações com suas propriedades físicas e químicas e com a sua estrutura eletrônica podem oferecer uma forma sistemática para o desenvolvimento de novos materiais de forma mais racional. Várias propriedades de equilíbrio e dinâmicas dos sólidos dependem da densidade de estados eletrônicos calculadas no nível de Fermi. Assim, um dos objetivos principais da teoria de bandas é a determinação precisa da densidade de estados em função da energia  $e$ , em especial, do seu valor da energia de Fermi conforme foi demonstrando ao longo desta secção.

## 6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho busca mostrar a importância da densidade de defeitos nas nanoestruturas de ZnS, e é dedicado ao entendimento das propriedades físicas e químicas destas nanoestruturas preparadas pelo método solvotérmico assistido por micro-ondas. Essa desordem estrutural local provoca uma polarização nos clusters de ZnS capaz de modular a densidade eletrônica a curta, média e longo alcance, e é fortemente dependente das características físicas do material preparado, tais como, o tamanho, a morfologia, a composição e a estrutura.

Diferentes estratégias foram utilizadas no preparo de nanoestruturas hierárquicas baseadas no ZnS, e os nossos resultados possibilitaram evidenciar que as características físicas destes nanomateriais são muito sensíveis aos ajustes dos parâmetros experimentais. O presente processo de síntese tem eficácia de custo baixo e pode ser utilizado para a produção em larga escala de nanoestruturas de ZnS, com elevada pureza, em baixas temperaturas num curto espaço de tempo de síntese.

Neste trabalho, também foi estudado teoricamente o mecanismo envolvido durante a transição de fase induzidas por pressão dos polimorfos de ZnS, utilizando o formalismo do método DFT. Nossos resultados sugerem que ambas as fases W e ZB do ZnS apresentam entalpias muito similares, e a fase RS é mais estável termodinamicamente do que as estruturas ZB e W a partir de 15,0 e 15,5 GPa, respectivamente. Estas transições de fase são acompanhadas de um aumento na primeira esfera de coordenação dos átomos de Zn, e o volume da célula se colapsam 13,9 e 14,3% para as fases ZB e W, respectivamente. A contribuição atômica da BC e BV é obtida para os diferentes polimorfos de ZnS. Nossos resultados sugerem que a fase ZB é mais sensível às distorções geradas durante o processamento destes materiais quando comparados com a fase W. Além disso, os valores das energias de ligação para o Zn 3d são obtidas pelo método DFT e são consistentes com os valores experimentais de XPS.

Ao longo deste trabalho diferentes técnicas de caracterização (DRX, XPS, FTIR, FEG-MEV, EDS, MET, medidas de UV-Vis, FL e cálculos teóricos) foram amplamente empregados e analisados para investigar as propriedades

estruturais, eletrônicas, ópticas e aplicações fotocatalíticas destas nanoestruturas de ZnS.

A irradiação de micro-ondas é capaz de promover a colisão eficaz entre as nanopartículas, contribuir para o crescimento de nanocristais de ZnS agregados com morfologia esférica. Como resultado, as partículas de ZnS estão isentas de resíduos orgânicos que afetam negativamente o seu desempenho na maioria das aplicações eletro-ópticas e fotocatalíticas.

Os resultados obtidos neste trabalho sugerem fortemente que a estrutura cristalina do ZnS pode ser controlada pela quantidade do agente modificador utilizado, ou seja, pelo hidróxido de tetrabutilamônio. Temos sugerido a partir dos nossos resultados que os mecanismos Ostwald-ripening e de automontagem podem ser responsáveis pelo processo de crescimento dos nanocristais. Além disso, um modelo é proposto para explicar os possíveis mecanismos para o controle de fase deste sistema. Estes resultados abrem um novo caminho para a construção de novas nanoestruturas promissoras para aplicações como em dispositivos luminescentes e na fotodegradação oxidativa de contaminantes orgânicos em meio aquoso.

A respeito do comportamento FL das nanoestruturas de ZnS à temperatura ambiente, é diretamente influenciado por alterações estruturais nos clusters que produzem níveis discretos na região do band gap. De acordo com os diferentes precursores utilizados, o comportamento FL de ZnS causa um deslocamento para o vermelho, o que permite a concepção e controle de cores diferentes. A intensidade da emissão FL depende principalmente da interação de defeitos estruturais (formados agregados complexos) e o comprimento de onda de excitação. Esses achados confirmam que o FL está diretamente associado com os estados localizados no gap. As nanoestruturas de ZnS também foram testadas na oxidação de compostos orgânicos em meio aquoso, na degradação da RhB, o que permite identificar que estes novos materiais são promissores para a remoção de contaminantes com características diversas. A fim de lançar mais luz sobre este processo em nanoescala, baseado nos aspectos fundamentais e na identificação da natureza química dos intermediários formados ao longo do processo fotocatalítico é proposto um mecanismo químico neste estudo, levando a

importantes evidências sobre as etapas catalíticas fundamentais envolvidas neste processo oxi-redução em um nível atômico.

Neste trabalho, escolhemos realizar a dopagem da fase W do ZnS. A escolha do estudo da fase W se deve ao fato do seu grande interesse tecnológico e pelas propriedades muito das vezes superiores a da fase ZB, além disso, podemos destacar a sua fácil obtenção em temperaturas baixas com um elevado rendimento. No geral, a respeito das amostras dopadas, evidenciamos em nossos resultados uma transformação de fase induzidas pela introdução de impurezas na nanoestrutura de ZnS. Assim, com o aumento da concentração do elemento dopante temos uma transformação de fase W para uma estrutura tipo ZB. O preparo de nanomateriais heteroestruturados a base de ZnS possibilita um aumento significativo na eficiência destes materiais em dispositivos eletro-ópticos.

Nossos achados, obtidos a partir deste estudo combinado envolvendo cálculos teóricos e evidências experimentais, permitem evidenciar o papel chave dos efeitos de ordem-desordem nestes nanomateriais multifuncionais a base de ZnS, proporcionando um entendimento racional mais profundo sobre propriedades físicas e químicas destes importantes semicondutores em nível atômico. Finalmente, novos estudos baseados nestas estratégias desenvolvidas para o ZnS, estão em agora progresso para outros sistemas, no intuito de confirmar algumas hipóteses apresentadas neste trabalho.

## REFERÊNCIAS

- 1 NEUGEBAUER, J.; HICKEL, T. Density functional theory in materials science. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 3, p. 438-448, Jan. 2013.
- 2 FEYNMAN, R. There's plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics. **Engineering and Science**, v. 23, p. 22-36, 1960.
- 3 SHEN, S.; WANG, Q. Rational tuning the optical properties of metal sulfide nanocrystals and their applications. **Chemistry of Materials**, v. 25, n. 8, p. 1166-1178, Nov. 2013.
- 4 JOO, J.; NA, H. B.; YU, T.; YU, J. H.; KIM, Y. W.; WU, F.; ZHANG, J. Z.; HYEON, T. Generalized and facile synthesis of semiconducting metal sulfide nanocrystals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, n. 36, p. 11100-11105, Sept. 2003.
- 5 FANG, X.; ZHAI, T.; GAUTAM, U. K.; LI, L.; WU, L.; BANDO, Y.; GOLBERG, D. ZnS nanoparticles: from synthesis to applications. **Progress in Materials Science**, v. 56, p. 175-287, Mar. 2011.
- 6 ODOM, T. W.; HENZIE, J.; BABAYAN, Y.; GREYSON, E. C.; KWAK, E. S. Optical properties of surface-patterned nanostructures. **Talanta**, v. 67, p. 507-513, Sept. 2005.
- 7 WANG, Z. L. Triboelectric nanogenerators as new energy technology for self-powered systems and as active mechanical and chemical sensors. **ACS Nano**, v. 7, n. 11, p. 9533-9557, Sept. 2013.
- 8 SMITH, A. M.; NIE, S. Semiconductor nanocrystals: structure, properties, and band gap engineering. **Accounts of Chemical Research**, v. 43, n. 6, p. 190-200, Feb. 2010.
- 9 ALIVISATOS, A. P. Perspectives on the physical chemistry of semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemistry**, v. 100, n. 31, p. 13226-13239, Aug. 1996.
- 10 MACIEL, A. P.; LONGO, E.; LEITE, E. R. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. **Química Nova**, v. 26, n. 6, p. 855-862, dez. 2003.
- 11 ALIVISATOS, A. P. Semiconductor clusters, nanocrystals, and quantum dots. **Science**, v. 271, n. 5251, p. 933-937, Feb. 1996.
- 12 BURDA, C.; CHEN, X.; NARAYANAN, R.; EI-SAYED, M. A. Chemistry and properties of nanocrystals of different shapes. **Chemical Reviews**, v. 105, n. 4, p. 1025-1102, Apr. 2005.

- 13 HOHENBERG, P.; KOHN, W. Inhomogeneous electron gas. **Physical Review**, v. 136, p. B864-B871, Nov. 1964.
- 14 KOHN, W.; SHAM, L. J. Self-consistent equations including exchange and correlation effects. **Physical Review**, v. 140, p. A1133-A1138, Nov. 1965.
- 15 SANTIAGO, R. T.; LA PORTA, F. A.; ROCHA, M. V. J.; RAMALHO, T. C.; FREITAS, M. P. Description of the acid/base behavior of organic phosphines using ab initio and chemometric approaches. **Letters in Organic Chemistry**, v. 7, p. 552-556, Oct. 2010.
- 16 ZHAO, Y.; TRUHLAR, D. G. Density functionals with broad applicability in chemistry. **Accounts of Chemical Research**, v. 41, n. 2, p. 157-167, Jan. 2008.
- 17 KOCH, W.; HOLTHAUSEN, M. C. **A chemist's guide to density functional theory**. New York: Wiley-VCH, 2001.
- 18 LA PORTA, F. A.; SANTIAGO, R. T.; RAMALHO, T. C.; FREITAS, M. P.; CUNHA, E. F. da. The role of the frontier orbitals in acid–base chemistry of organic amines probed by ab initio and chemometric techniques. **International Journal of Quantum Chemistry**, v.110, n. 11, p. 2015-2023, Apr. 2010.
- 19 LA PORTA, F. A. **O papel dos orbitais moleculares de fronteira no estudo teórico de reações de cicloadição 1,3-dipolar**. 2010. 59 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Licenciatura em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de Lavras, Lavras, 2010.
- 20 KLEIN, C. Jr.; HURLBUT, S. **Manual of mineralogy**. 21st ed. New York: John Wiley & Sons; 1993.
- 21 MEDEIROS, M. A. Zinco. **Química Nova na Escola**, v. 34, n. 3, p. 159-160, ago. 2012.
- 22 AZPIROZ, J. M.; INFANTE, I.; LOPEZ, X.; UGALDE, J. M.; DE ANGELIS, F. A firstprinciples study of II–VI (II = Zn; VI = O, S, Se, Te) semiconductor nanostructures. **Journal of Materials Chemistry**, v. 22, p. 21453-21465, Aug. 2012.
- 23 LA PORTA, F. A.; FERRER, M. M.; SANTANA, Y. V. B.; RAUBACH, C. W.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E.; ANDRES, J.; LI, M. S.; VARELA, J. A. Synthesis of wurtzite ZnS nanoparticles using the microwave assisted solvothermal method. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 555, p. 153-159, Apr. 2013.
- 24 CRYSTAL IMPACT. **Diamond download área**: Diamond demonstration. Version 3.2i. Disponível em:  
<<http://www.crystalimpact.com/diamond/download.htm>>. Acesso em: 10 jun. 2013.

- 25 DING, Y.; WANG, X. D.; WANG, Z. L. Phase controlled synthesis of ZnS nanobelts: zinc blende vs wurtzite. **Chemical Physics Letters**, v. 398, p. 32-36, Nov. 2004.
- 26 BRAFMAN, O.; MITRA, S. S. Raman effect in wurtzite- and zinc-blende-type ZnS single crystals. **Physical Review**, v. 171, p. 931-934, July 1968.
- 27 SANTANA, Y. V. B.; RAUBACH, C. W.; FERRER, M. M.; LA PORTA, F.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, V. M.; LEITE, E. R.; LONGO, L. Experimental and theoretical studies on the enhanced photoluminescence activity of zinc sulfide with a capping agent. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 123507, Dec. 2011.
- 28 ZHANG, H.; HUANG, F.; GILBERT, B.; BANFIELD, J. F. Molecular dynamics simulations, thermodynamic analysis and experimental study of phase stability of zinc sulfide nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, n. 47, p. 13051-13060, Nov. 2003.
- 29 HUANG, F.; BANFIELD, J. F. Size-dependent phase transformation kinetics in nanocrystalline ZnS. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, n. 12, p. 4523-4529, Mar. 2005.
- 30 WANG, Z. W.; DAEMEN, L. L.; ZHAO, Y. S.; ZHA, C. S.; DOWNS, R. T.; WANG, X. D.; WANG, Z. L.; HEMLEY, R. J. Morphology-tuned wurtzite-type ZnS nanobelts. **Nature Materials**, v. 4, p. 922-927, Dec. 2005.
- 31 SIQUEIRA, G. O.; MATENCIO, T.; SILVA, H. V. da; SOUZA, Y. G. de; ARDISSON, J. D.; LIMA, G. M. de; PORTO, A. O. Temperature and time dependence on ZnS microstructure and phases obtained through hydrothermal decomposition of diethyldithiocarbamate complexes. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 15, p. 6796-6803, May 2013.
- 32 GILBERT, B.; FRAZER, B. H.; ZHANG, H.; HUNG, F.; BANFIELD, J. F.; HASKEL, D.; LANG, J. C.; SRAJER, G.; DE STASIO, G. X-ray absorption spectroscopy of the cubic and hexagonal polytypes of zinc sulfide. **Physical Review B**, v. 66, p. 245205/1-2454205/6, Dec. 2002.
- 33 CHENG, Y. C.; JIN, C. Q.; GAO, F.; WU, X. L.; ZHONG, W.; LI, S. H.; CHU, P. K. Raman scattering study of zinc blende and wurtzite ZnS. **Journal of Applied Physics**, v. 106, p. 123505/1-123505/5, Dec. 2009.
- 34 LEY, L.; POLLAK, R. A.; McFEELY, F. R.; KOWALCZYK, S. P.; SHIRLEY, D. A. Total valence-band densities of states of III-V and II-VI compounds from x-ray photoemission spectroscopy. **Physical Review B**, v. 9, p. 600-621, Jan. 1974.
- 35 JANA, S.; MANNA, G.; SRIVASTAVA, B. B.; PRADHAN, N. Tuning the emission colors of semiconductor nanocrystals beyond their bandgap tunability: all in the dope. **Small**, v. 9, n. 22, p. 3753-3758, June. 2013.

- 36 KARAB, N. S.; SARMA, D. D.; KADAM, R. M.; PRADHAN, N. Doping transition metal (Mn or Cu) ions in semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemical Letters**, v. 1, n. 19, p. 2863-2866, Sept. 2010.
- 37 PRADHAN, N.; SARMA, D. D. Advances in light-emitting doped semiconductor nanocrystals. **The Journal of Physical Chemical Letters**, v. 2, n. 21, p. 2818-2826, Oct. 2011.
- 38 NORRIS, D. J.; EFROS, A. L.; ERWIN, S. C. Doped nanocrystals. **Science**, v. 319, n. 5871, p. 1776-1779, Mar. 2008.
- 39 SILVA, A. A. da; DAVOLOS, M. R. Determination of the local site occupancy of Eu<sup>3+</sup> ions in ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocrystalline powders. **Optical Materials**, v. 33, p. 1226-1233, June 2011.
- 40 HOA, T. T. Q.; THE, N. D.; McVITIE, S.; NAM, N. H.; VU, V. L.; CANH, T. D.; LONG, N. N. Optical properties of Mn-doped ZnS semiconductor nanoclusters synthesized by a hydrothermal process. **Optical Materials**, v. 33, p. 308-314, Oct. 2011.
- 41 VUOJOLA, J.; SOUKKA, T. Luminescent lanthanide reporters: new concepts for use in bioanalytical applications. **Methods and Applications in Fluorescence**, v. 2, p. 012001-012029, Jan. 2014.
- 42 KACZMAREK, A. M.; DEUN, R. V. Rare earth tungstate and molybdate compounds – from 0D to 3D architectures. **Chemical Society Review**, v. 42, p. 8835-8848, May 2013.
- 43 NEVES, V. M. F. M. **Quantum dots de PbSe**. 2007. 80 f. Tese (Doutorado em Física) – Departamento de Física, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2007.
- 44 RAUBACH, C. W.; SANTANA, Y. V. B.; FERRER, M. M.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; BUZOLIN, P. G. C.; SAMBRANO, J. R. Structural and optical approach of CdS@ZnS core-shell system. **Chemical Physics Letters**, v. 536, p. 96-99, Apr. 2012.
- 45 QUAN, Z.; WANG, Z.; YANG, P.; LIN, J.; FANG, J. Synthesis and characterization of high-quality ZnS, ZnS:Mn<sup>2+</sup>, and ZnS:Mn<sup>2+</sup>/ZnS (core/shell) luminescent nanocrystals. **Inorganic Chemistry**, v. 46, p. 1354-1360, Oct. 2007.
- 46 KLIMOV, V. I. Mechanisms for photogeneration and recombination of multiexcitons in semiconductor nanocrystals: implications for lasing and solar energy conversion. **The Journal of Physical Chemical B**, v. 110, n. 34, p. 16827-16845, July 2006.
- 47 PAZOS-PÉRES, N.; RODRÍGUES-GONZÁLEZ, B.; HILGENDORFF, M.; GIERSIG, M.; LIZ-MARZÁN, L. M. Gold encapsulation of star-shaped FePt nanoparticles. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 61-64, Aug. 2010.

- 48 CAVALCANTE, L. S.; LONGO, V. M.; BATISTA, A. A.; VARELA, J. A.; ORLANDI, M. O.; LONGO, E.; LI, M. S. Electronic structure, growth mechanism and photoluminescence of  $\text{CaWO}_4$  crystals. **CrystEngComm**, v. 14, p. 853-868, Oct. 2012.
- 49 MULINARI, T. A.; LA PORTA, F. A.; ANDRÉS, J.; CILENSE, M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Microwave-hydrothermal synthesis of single-crystalline  $\text{Co}_3\text{O}_4$  spinel nanocubes. **CrystEngComm**, v. 15, p. 7443-7449, July 2013.
- 50 LA PORTA, F. A.; FERRER, M. M.; SANTANA, Y. V. B.; RAUBACH, C. W.; LONGO, V. M.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E.; ANDRES, J.; LI, M. S.; VARELA, J. A. Towards an understanding on the role of precursor in the synthesis of ZnS nanostructures. **Current Physical Chemistry**, v. 3, n. 4, p. 378-385, Dec. 2013.
- 51 BILECKA, I.; NIEDERBERGER, M. Microwave chemistry for inorganic nanomaterials synthesis. **Nanoscale**, v. 2, n. 8, p. 1358-1374, Jan. 2010.
- 52 BAGHBANZADEH, M.; CARBONE, L.; COZZOLI, P. D.; KAPPE, C. O. Microwave-assisted synthesis of colloidal inorganic nanocrystals. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 50, n. 48, p. 11312-11359, Nov. 2011.
- 53 GLASNOV, T. N.; KAPPE, C. O. The microwave-to-flow paradigm: translating high-temperature batch microwave chemistry to scalable continuous-flow processes. **Chemistry: A European Journal**, v. 17, n. 43, p. 11956-1968, Sept. 2011.
- 54 KITCHEN, H. J.; VALLENCE, S. R.; KENNEDY, J. L.; TAPIA-RUIZ, N.; CARASSITI, L.; HARRISON, A.; WHITTAKER, A. G.; DRYSDALE, T. D.; KINGMAN, S. W.; GREGORY, D. H. Modern microwave methods in solid-state inorganic materials chemistry: from fundamentals to manufacturing. **Chemical Reviews**, v. 114, n. 2, p. 1170-1206, Jan. 2014.
- 55 MARQUES, V. S.; CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; ALCÂNTARA, A. F. P.; ORLANDI, M. O.; MORAES, E.; LONGO, E.; VARELA, J. A.; LI, M. S.; SANTOS, M. R. M. C. Effect of different solvent ratios (water/ethylene glycol) on the growth process of  $\text{CaMoO}_4$  crystals and their optical properties. **Crystal Growth & Design**, v. 10, n. 11, p. 4752-4768, Oct. 2010.
- 56 THONGTEM, T.; PHURUANGRAT, A.; THONGTEM, S. Preparation and characterization of nanocrystalline  $\text{SrWO}_4$  using cyclic microwave radiation. **Current Applied Physics**, v. 8, p. 189-197, Mar. 2008.
- 57 ROBINSON, J.; KINGMAN, S.; IRVINE, D.; LICENCE, P.; SMITH, A.; DIMITRAKIS, G.; OBERMAYER, D.; KAPPE, C. O. Understanding microwave heating effects in single mode type cavities-theory and experiment. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, n. 18, p. 4750-4758, May 2010.

- 58 MOREIRA, M. L. **Titanatos de alcalinos terrosos**: a ordem associada à desordem. 2010. 113 f. Tese (Doutorado em Química) – Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.
- 59 OLIVUCCI, M. **Computational photochemistry**. San Diego: Elsevier, 2005.
- 60 LA PORTA, F. A.; RAMALHO, T. C.; SANTIAGO, R. T.; ROCHA, M. V. J.; CUNHA, E. F. F. Orbital signatures as a descriptor of regioselectivity and chemical reactivity: the role of the frontier orbitals on 1,3-dipolar cycloaddition. **The Journal of Physical Chemical A**, v. 115, n. 5, p. 824-833, Jan. 2011.
- 61 LA PORTA, F. A.; RAMOS, P. H.; RESENDE, E. C. de; GUERREIRO, M. C.; GIACOPPO, J. O. S.; RAMALHO, T. C.; SAMBRANO, J. R.; ANDRÉS, J.; LONGO, E. Structural, electronic and optical properties of Fe(III) complex with pyridine-2,6-dicarboxylic acid: a combined experimental and theoretical study. **Inorganica Chimica Acta**, v. 416, n. 24, p. 200-206, May 2014.
- 62 RAMALHO, T. C.; OLIVEIRA, L. C. A.; CARVALHO, K. T. G.; SOUZA, E. F.; CUNHA, E. F. F. da; NAZZARO, M. The molecular basis for the behaviour of niobia species in oxidation reaction probed by theoretical calculations and experimental techniques. **Molecular Physics**, v. 107, p. 171-179, Oct. 2009.
- 63 SILVA, R. R. **O papel dos orbitais moleculares na química**: sobre os limites dos argumentos HOMO-LUMO para a reatividade. 2006. 142 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2006.
- 64 THIEL, W. Semiempirical quantum-chemical methods. **WIREs Computational Molecular Science**, v. 4, p. 145-157, Mar. 2014.
- 65 MORGON, N.; COUTINHO, K. **Métodos de química teórica e modelagem molecular**. São Paulo: Livraria da Física, 2007.
- 66 CAVALCANTE, L. S. **Ordem-desordem**: uma avaliação estrutural do  $Ba(Zr_xTi_{1-x})O_3$ . 2009. 132 f. Tese (Doutorado em Química) - Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2009.
- 67 SCZANCOSKI, J. C. **Estudo das propriedades ópticas e morfológicas de pós de  $SrMoO_4$  processados em sistemas hidrotérmicos**. 2011. 177 f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.
- 68 FARINOLA, G. M.; RAGNI, R. Electroluminescent materials for white organic light emitting diodes. **Chemical Reviews**, v. 40, p. 3467-3482, Mar. 2011.
- 69 YAN, R.; GARGAS, D.; YANG, P. Nanowires photonics. **Nature Photonics**, v. 3, p. 569-576, Sept. 2009.
- 70 ABRAMS, B. L.; HOLLOWAY, P. H. Role of the surface in luminescent processes. **Chemical Reviews**, v. 104, n. 12, p. 5783-5801, Dec. 2004.

- 71 CHRISTANTE, L. O século da fotônica. **Unesp Ciência**, p. 28-29, Oct. 2012.
- 72 STOLTZE, P. **Introduction to heterogeneous catalysis**. Aalborg: Department of Chemistry and Applied Engineering Science, 2006. Disponível em: <<http://bookzz.org/book/564434/6a59b4>>. Acesso em: 20 jun. 2014.
- 73 ASTRUC, D. **Nanoparticles and catalysis**. Weinheim: Wiley-VCH, 2008.
- 74 ZAERA, F. Nanostructured materials for applications in heterogeneous catalysis. **Chemical Society Reviews**, v. 112, n. 5, p. 2920-2986, May 2012.
- 75 ZHANG, Q.; LEE, I.; JOO, J. B.; ZAERA, F.; YIN, Y. D. Core-shell nanostructured catalysts. **Accounts of Chemical Research**, v. 46, n. 8, p. 1816-1824, Aug. 2013.
- 76 OLIVEIRA, L. C. A.; GONÇALVES, M.; GUERREIRO, M. C.; RAMALHO, T. C.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C.; SAPAG, K. A new catalyst material based on niobia/iron oxide composite on the oxidation of organic contaminants in water via heterogeneous Fenton mechanisms. **Applied Catalysis A: General**, v. 316, n. 1, p. 117-124, Jan. 2007.
- 77 DJURIŠIĆ, A. B.; LEUNG, Y. H.; NG, A. M. C. Strategies for improving the efficiency of semiconductor metal oxide photocatalysis. **Materials Horizons**, v. 1, p. 400-410, Apr. 2014.
- 78 NOGUEIRA, R. F. P.; JARDIN, W. F. A fotocatalise heterogênea e sua aplicação ambiental. **Química Nova**, v. 21, p. 69-72, jan./fev. 1998.
- 79 GOMES, L. M. **Estudo da otimização do processo Fenton para o descolorimento de corantes azo**. 2009. 109 f. Dissertação (Mestrado em Química Analítica) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.
- 80 HU, J-S.; REN, L-L.; GUO, Y-G.; LIANG, H-P.; CAO, A-M.; WAN, L-J.; BAI, C-L. Mass production and high photocatalytic activity of ZnS nanoporous nanoparticles. **Angewandte Chemie International Edition**, v. 117, n. 8, p. 1295-1299, Feb. 2005.
- 81 MARTINS, E. A. J. **Síntese e caracterização de sulfetos metálicos em baixas temperaturas por reação sólido-sólido utilizando-se gerador de sulfeto**. 2002. 97 f. Tese (Doutorado em Química) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
- 82 FRISCH, M. J. et al. **Gaussian 09**. Revision A.1. Wallingford: Gaussian, 2009.
- 83 DOVESI, R.; SAUNDERS, V. R.; ROETTI, C.; ORLANDO, R.; ZICOVICH-WILSON, C. M.; PASCALE, F.; CIVALLERI, B.; DOLL, K.; HARRISON, N. M.; BUSH, I. J.; ARCO, P. D.; LLUNELL, M. **CRYSTAL09: users manual**. Torino: University of Torino, 2009.

84 BECKE, A. D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. **The Journal of Chemical Physics**, v. 98, p. 5648-5652, Apr. 1993.

85 LEE, C.; YANG, W.; PARR, R. G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. **Physical Review B**, v. 37, p. 785-789, Aug. 1988.

86 MIERTUS, S.; SCROCCO, E.; TOMASI, J. Electrostatic interaction of a solute with a continuum. A direct utilization of ab initio molecular potentials for the prevision of solvent effects. **Chemical Physics**, v. 55, p. 117-129, Feb. 1981.

87 MIERTUS, S.; TOMASI, J. Approximate evaluations of the electrostatic free energy and internal energy changes in solution processes. **Chemical Physics**, v. 65, n. 2, p. 239-241, Mar. 1982.

88 O'BOYLE, N. M.; TENDERHOLT, A. L.; LANGNER, K. M. Software news and updates cclib: a library for package-independent computational chemistry algorithms. **Journal of Computational Chemistry**, v. 29, n. 5, p. 839-845, Apr. 2008.

89 PLAYFORD, H. Y.; OWEN, L. R.; LEVIN, I.; TUCKER, M. G. New insights into complex materials using reverse monte carlo modeling. **Annual Review of Materials Research**, v. 44, p. 12-49, Apr. 2014.

90 HAUTIER, G.; JAIN, A.; ONG, S. P. From the computer to the laboratory: materials discovery and design using first-principles calculations. **Journal of Materials Science**, v. 47, p. 7317-7340, May 2012.

91 KOKALJ, A. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. **Computational Materials Science**, v. 28, n. 2, p. 155-168, Oct. 2003.

92 BLANCO, M. A.; FRANCISCO, E.; LUNA, V. GIBBS: isothermal-isobaric thermodynamics of solids from energy curves using a quasi-harmonic Debye model. **Computer Physics Communications**, v. 158, n. 1, p. 57-72, Mar. 2004.

93 INTERNATIONAL CENTRE FOR DIFFRACTION DATA. **Powder diffraction file**. Newton Square, 2012. File n° 80-20; 36-1450.

94 ZHANG, J.; LIN, Z.; LAN, Y.; REN, G.; CHEN, D.; HUANG, F.; HONG, M. A Multistep oriented attachment kinetics: coarsening of ZnS nanoparticle in concentrated NaOH. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, n. 39, p. 12987-12987, Sept. 2006.

95 DOVE, P. M.; DE YOREO, J. J.; WEINER, S. (Ed.) **Biomaterialization**. Washington, DC: Mineralogical Society of America, 2003. v. 54, p. 57.

- 96 MELDRUM, F. C.; CÖLFEN, H. Controlling mineral morphologies and structures in biological and synthetic systems. **Chemical Reviews**, v. 108, p. 4332-4432, Nov. 2008.
- 97 RAUWEL, E.; GALECKAS, A.; RAUWEL, P.; SUNDING, M. F.; FJELLVAG, H. Precursor-dependent blue-green photoluminescence emission of ZnO nanoparticles. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 25227-25233, Dec. 2011.
- 98 ZHANG, H.; GILBERT, B.; HUNG, F.; BANFIELD, J. F. Water-driven structure transformation in nanoparticles at room temperature. **Nature**, v. 424, p. 1025-1029, June 2003.
- 99 RAJAMATHIA, M.; SESHARDI, R. Oxide and chalcogenide nanoparticles from hydrothermal/solvothermal reactions. **Current Opinion in Solid State and Materials Science**, v. 6, p. 337-345, Aug. 2002.
- 100 ALMEIDA, M. A. P.; CAVALCANTE, L. S.; LI, M. S.; VARELA, J. A.; LONGO, E. Effect of different surfactants on the shape, growth and photoluminescence behavior of MnWO<sub>4</sub> crystals synthesized by the microwave-hydrothermal method. **Advanced Powder Technology**, v. 23, p. 124-128, Jan. 2012.
- 101 CAVALCANTE, L. S.; SCZANCOSKI, J. C.; LI, M. S.; LONGO, E.; VARELA, J. A.  $\beta$ -ZnMoO<sub>4</sub> microcrystals synthesized by the surfactant-assisted hydrothermal method: growth process and photoluminescence properties. **Colloids and Surfaces A**, v. 396, p. 346-351, Feb. 2012.
- 102 BOMIO, M. R. D.; TRANQUILIN, R. L.; MOTTA, F. V.; PASKOCIMAS, C. A.; NASCIMENTO, R. M.; GRACIA, L.; ANDRES, J.; LONGO, E. Toward understanding the photocatalytic activity of PbMoO<sub>4</sub> powders with predominant (111), (100), (011), and (110) facets. A combined experimental and theoretical study. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 117, n. 41, p. 21382-21395, Oct. 2013.
- 103 LAMER, V. K.; DINEGAR, R. H. Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols. **Journal of the American Chemical Society**, v. 72, p. 4847-4854, Nov. 1950.
- 104 CATLOW, C. R. A.; BROMLEY, S. T.; HAMAD, S.; MORA-FONZ, M.; SOKOL, A. A.; WOODLEY, S. M. Modelling nano-clusters and nucleation. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 12, p. 786-811, Dec. 2010.
- 105 GOLIC, D. L.; BRANKOVIC, Z.; DANEU, N.; BERNIK, S.; BRANKOVIC, G. Solvothermal syntheses of nano- and micro-sized ZnO powders with a controllable morphology. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 63, n. 1, p. 116-125, July 2012.

106 TOSSELL, J. A.; VAUGHAN, D. J. Bisulfide complexes of zinc and cadmium in aqueous solution: calculation of structure, stability, vibrational, and NMR spectra, and of speciation on sulfide mineral surfaces. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 57, n. 9, p. 1935-1945, May 1993.

107 BURNIN, A.; SANVILLE, E.; BELBRUNO, J. J. Experimental and computational study of the Zn(n)S(n) and Zn(n)S(n)+ clusters. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 109, p. 5026-5034, June 2005.

108 ZWIJNENBURG, M.; ILLAS, F.; BROMLEY, S. T. The fate of optical excitations in small hydrated ZnS clusters: a theoretical study into the effect of hydration on the excitation and localisation of electrons in Zn<sub>4</sub>S<sub>4</sub> and Zn<sub>6</sub>S<sub>6</sub>. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 13, p. 9311-9317, May 2011.

109 ZWIJNENBURG, M.; SOUSA, C.; ILLAS, F.; BROMLEY, S. T. The fate of optical excitations in small polyhedral ZnS clusters: a theoretical study of the excitation and localization of electrons in Zn<sub>4</sub>S<sub>4</sub> and Zn<sub>6</sub>S<sub>6</sub>. **The Journal of Chemical Physics**, v. 134, n. 6, p. 064511/1-064511/8, Feb. 2011.

110 AZPIROZ, J. M.; UGALDE, J. M.; INFANTE, I. Benchmark assessment of density functional methods on group II-VI MX (M = Zn, Cd; X = S, Se, Te) quantum dots. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 10, p. 76-89, Jan. 2014.

111 AZPIROZ, J. M.; LOPEZ, X.; UGALDE, J. M.; INFANTE, I. Modeling surface passivation of ZnS quantum dots. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 116, p. 2740-2750, Dec. 2012.

112 NGUYEN, K. A.; PACHTER, R.; DAY, P. N. Computational prediction of structures and optical excitations for nanoscale ultrascale ZnS and CdSe clusters. **Journal of Chemical Theory and Computation**, v. 9, p. 3581-3596, June 2013.

113 WANG, Y. R.; DUKE, C. B. Atomic and electronic structure of ZnS cleavage surfaces. **Physical Review B**, v. 36, p. 2763-2769, Ago. 1987.

114 KOOPMANS, T. A. Über die zuordnung von wellenfunktionen und eigenwerten zu den einzelnen elektronen eines atoms. **Physica**, v. 1, p. 104-113, 1933.

115 KUBELKA, P.; MUNK-AUSSIG, F. Ein beitrag zur optik der farbanstriche. **Zeit Tech Physics**, v. 12, p. 593-601, 1931.

116 JOO, J. B.; ZHANG, Q.; DAHL, M.; LEE, I.; GOEBL, J.; ZAERA, F.; YIN, Y. Control of the nanoscale crystallinity in mesoporous TiO<sub>2</sub> shells for enhanced photocatalytic activity. **Energy & Environmental Science**, v. 5, p. 6321-6327, Oct. 2012.

- 117 PAN, L.; ZOU, J.-J.; WANG, S.; LIU, X.-Y.; ZHANG, X.; WANG, L. Morphology evolution of TiO<sub>2</sub> facets and vital influences on photocatalytic activity. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 4, p. 1650-1655, Feb. 2012.
- 118 HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. Environmental applications of semiconductor photocatalysis. **Chemical Reviews**, v. 95, p. 69-96, Oct. 1995.
- 119 LETTMANN, C.; HINDENBRAND, K.; KISCH, H.; MACYK, W.; MAIER, W. F. Visible light photodegradation of 4-chlorophenol with a coke-containing titanium dioxide photocatalyst. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 32, p. 215-227, Aug. 2001.
- 120 CAVALCANTE, L. S.; BATISTA, F. M. C.; ALMEIDA, M. A. P.; RABELO, A. C.; NOGUEIRA, I. C.; BATISTA, N. C.; VARELA, J. A.; SANTOS, M. R. M. C.; LONGO, E.; LI, M. S. Structural refinement, growth process, photoluminescence and photocatalytic properties of (Ba<sub>1-x</sub>Pr<sub>2x/3</sub>)WO<sub>4</sub> crystals synthesized by the coprecipitation method. **RSC Advances**, v. 2, p. 6438-6454, June 2012.
- 121 RAUBACH, C. W.; SANTANA, Y. V. B.; FERRER, M. M.; BUZOLIN, P. G.; SAMBRANO, J. R.; LONGO, E. Photocatalytic activity of semiconductor sulfide heterostructures. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 11111-11116, May 2013.
- 122 WAGNER, C. D.; RIGGS, W. W.; DAVIS, L. E.; MOULDER, J. F.; MUILENBERG, G. E. **Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy**. Wellesley: Perkin-Elmer, 1979.
- 123 BERGSTRÖM, L. Hamaker constants of inorganic materials. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 70, n. 18, p. 125-169, July 1997.
- 124 LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; PARIS, E. C.; SCZANCOSKI, J. C.; PIZANI, P. S.; LI, M. S.; ANDRÉS, J.; LONGO, E.; VARELA, J. A. Hierarchical assembly of CaMoO<sub>4</sub> nano-octahedrons and their photoluminescence properties. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 115, p. 5207-5219, Mar. 2011.
- 125 GHAZI, S. M.; ZORRIASATEIN, S.; KANHERE, D. G. Building clusters atom-by-atom: from local order to global order. **The Journal of Physical Chemistry A**, v. 113, p. 2659-2662, Jan. 2009.
- 126 GRACIA, L.; LONGO, V. M.; CAVALCANTE, L. S.; BELTRÁN, A.; AVANSI, W.; LI, M. S.; MASTELARO, V. R.; VARELA, J. A.; LONGO, E.; ANDRÉS, J. Presence of excited electronic state in CaWO<sub>4</sub> crystals provoked by a tetrahedral distortion: an experimental and theoretical investigation. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 043501-043511, Aug. 2011.
- 127 GRACIA, L.; ANDRÉS, J.; LONGO, V. M.; VARELA, J. A.; LONGO, E. A theoretical study on the photoluminescence of SrTiO<sub>3</sub>. **Chemical Physics Letters**, v. 493, p. 141-146, June 2010.

- 128 BISWAS, S.; KAR, S.; CHAUDHURI, S. Optical and magnetic properties of manganese-incorporated zinc sulfide nanorods synthesized by a solvothermal process. **The Journal of Physical Chemical B**, v. 109, n. 37, p. 17526-17530, Aug. 2005.
- 129 JAFFE, J. E.; PANDEY, R.; SEEL, M. J. Ab initio high-pressure structural and electronic properties of ZnS. **Physical Review B**, v. 47, p. 6299-6303, Mar. 1993.
- 130 DURANDURDU, M. Pressure-induced phase transition in wurtzite ZnS: an ab initio constant pressure study. **Journal of Physics Chemistry Solid**, v. 70, p. 645-649, Apr. 2009.
- 131 NAZZAL, A.; QTEISH, A. Ab initio pseudopotential study of the structural phase transformations of ZnS under high pressure. **Physical Review B**, v. 53, p. 8262-8266, Apr. 1996.
- 132 DESGRENIERS, S.; BEAULIEU, L.; LEPAGE, I. Pressure-induced structural changes in ZnS. **Physical Review B**, v. 61, p. 8726-8733, Apr. 2000.
- 133 ZHOU, Y.; CAMPBELL, A. J.; HEINZ, D. L. Equations of state and optical properties of the high pressure phase of zinc sulfide. **Journal of Physics Chemistry Solids**, v. 52, p. 821-825, Feb. 1991.
- 134 PAN, Y.; QU, S.; DONG, S.; CUI, Q.; ZHANG, W.; LIU, X.; LIU, J.; LIU, B.; GAO, C.; ZOU, G. An investigation on the pressure-induced phase transition of nanocrystalline ZnS. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 14, p. 10487-10490, Oct. 2002.
- 135 VES, S.; SCHWARZ, U.; CHRISTENSEN, N. E.; SYASSEN, K.; CARDONA, M. Cubic ZnS under pressure: optical-absorption edge, phase transition, and calculated equation of state. **Physical Review B**, v. 42, p. 9113-9118, Nov. 1990.
- 136 MUJICA, A.; RUBIO, A.; MUÑOZ, A.; NEEDS, R. J. High-pressure phases of group-IV, III-V, and II-VI compounds. **Reviews of Modern Physics**, v. 75, p. 863-912, July 2003.
- 137 CATTI, M. First-principles study of the orthorhombic mechanism for the B3/B1 high-pressure phase transition of ZnS. **Physical Review B**, v. 65, p. 224115, June 2002.
- 138 REPARAZ, J. S.; MUNIZ, L. R.; WAGNER, M. R.; GOÑI, A. R.; ALONSO, M. I.; HOFFMANN, A.; MEYER, B. K. Reduction of the transverse effective charge of optical phonons in ZnO under pressure. **Applied Physics Letters**, v. 96, p. 23906, June 2010.
- 139 GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. A theoretical study on the pressure-induced phase transitions in the inverse spinel structure Zn<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>. **The Journal of Physical Chemical C**, v. 115, n. 15, p. 7740-7746, Mar. 2011.

140 GRACIA, L.; BELTRÁN, A.; ANDRÉS, J. Characterization of the high-pressure structures and phase transformations in SnO<sub>2</sub>. a density functional theory study. **The Journal of Physical Chemical B**, v. 111, p. 6479-6485, June 2007.

141 GUPTA, S. K.; KUMAR, S.; AULUCK, S. Electronic and optical properties of high pressure stable phases of ZnS: comparison of FPLAPW and PW-PP results. **Optics Communications**, v. 284, p. 20-26, Jan. 2011.

142 HUANG, Y-H; JIE, W-Q.; ZHOU, Y.; ZHA, G-Q. Structural stability, band structure and magnetic properties of ZnS and Zn<sub>0.75</sub>Cr<sub>0.25</sub>S under pressure. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 549, p. 184-189, Feb. 2013.