



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
NÚCLEO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

EMANOEL SILVA CARVALHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE
NANOPARTÍCULAS DE $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$)**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2021

EMANOEL SILVA CARVALHO

**ESTUDO DAS PROPRIEDADES ESTRUTURAIS DE
NANOPARTÍCULAS DE $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0 \leq x \leq 0,15$)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Núcleo de Pós-Graduação em Física, NPGFI, da Universidade Federal de Sergipe, UFS, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Nilson dos Santos Ferreira

SÃO CRISTÓVÃO - SE

2021

Dedico este trabalho à minha família e amigos,
pelos momentos de ausência.

AGRADECIMENTOS

Certamente estas palavras não atenderão a todas as pessoas que fizeram parte dessa nova fase de minha vida. Portanto, peço desculpas àquelas que não estão presentes entre estas palavras, mas podem estar certas de que todas fazem parte do meu pensamento, da minha vida e têm minha gratidão.

Agradeço:

Ao meu Orientador Prof. Dr. Nilson Ferreira, pela sabedoria, paciência e esmero com que me guiou nesta trajetória, uma vez que dificuldades são inerentes ao esforço humano na labuta diária e, no entanto, juntos pudemos superá-las.

A todos os meus colegas pelo companheirismo, pelas horas de estudo que passamos solucionando exercícios e discutindo conceitos e ideias na empreitada de melhor compreender a natureza.

Deixo registrado o meu reconhecimento à minha família, pois acredito que sem o apoio deles seria muito difícil vencer esse desafio.

A minha companheira Jusciele pela partilha da alegria nas horas felizes e incondicional apoio nas horas difíceis.

A Coordenação e a Secretaria do Curso, demais Órgãos e Profissionais da Universidade Federal de Sergipe, por toda a cooperação.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - CAPES pelo apoio financeiro, um recurso indispensável aos pesquisadores.

Enfim, a todos os que por algum motivo contribuíram diretamente ou mesmo indiretamente para a realização desta pesquisa.

“A gravidade é a reação da matéria à solidão”.

(Ellie Chu, 2020)

RESUMO

Neste trabalho são estudadas as propriedades estruturais de nanopartículas cristalinas de óxido de zinco puro e dopado com diferentes concentrações nominais de cério, $[\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}]$ ($x = 0,00, 0,03, 0,06, 0,10$ e $0,15$), obtidas através da rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas. Foram realizadas medidas de difratometria de raios-X, refinamento pelo método de Rietveld e espectroscopia Raman. As análises de DRX indicam que as amostras possuem boa cristalinidade, com todos os picos permitidos para a estrutura hexagonal do tipo wurtzita do grupo espacial $P6_3mc$ e grupo pontual C_{6v}^4 . Foi observado deslocamento não linear do pico de difração (100) para ângulos mais baixos, provocado pelo incremento de dopante na matriz de ZnO. Aumento da intensidade relativa do pico (002) devido ao aumento do tamanho do cristalito na direção [001] e aumento da intensidade do pico (110) associado às condições de produção das amostras. Aumento da largura à meia altura máxima dos picos devido ao aumento da quantidade de defeitos no material. Foi encontrada ainda uma fase secundária inicialmente não identificada, na posição $2\theta \approx 34^\circ$. Os perfis observados e calculados com o refinamento Rietveld estão em bom ajuste e indicam que o material possui estrutura hexagonal tipo wurtzita confirmando os resultados do DRX. A densidade do material aumenta de $5,7 \text{ g/cm}^3$ para $6,1 \text{ g/cm}^3$, o volume da célula unitária de $47,2 \text{ \AA}^3$ para $47,8 \text{ \AA}^3$, os parâmetros de rede “a” de $3,24 \text{ \AA}$ para $3,25 \text{ \AA}$ e “c” de $5,19 \text{ \AA}$ para $5,21 \text{ \AA}$ e a altura relativa normalizada do oxigênio de $0,38$ para $0,40$ com o incremento de cério. O fator c/a permanece $1,60$ para todas as amostras. O tamanho do cristalito aumenta de 30 nm para 31 nm para a amostra com 3% de cério e diminui para as outras amostras ficando próximo de 25 nm . O estresse de rede diminui para as amostras com 3% e 6% de cério e aumenta para as outras amostras. A fase secundária não pôde ser identificada com o refinamento Rietveld. Os espectrogramas Raman apresentam modos os de vibração $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{H})$, $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita. Apresenta os modos $E_2(\text{H})$ - $E_2(\text{L})$ e $A_1(\text{LO})$ - $E_2(\text{H})$ atribuídos a processos Raman de segunda ordem e um modo em aproximadamente 205 cm^{-1} atribuído a vacâncias de oxigênio. Foi identificado ainda outro modo vibracional em 452 cm^{-1} , $465,6 \text{ cm}^{-1}$ e $453,5 \text{ cm}^{-1}$ para as amostras com dopagem de cério com 6%, 10% e 15% respectivamente, atribuído à vibração simétrica do oxigênio em torno dos átomos de cério, identificado como modo $F2g$ característico da estrutura cúbica do tipo fluorita pertencente a cristais de óxido de cério. A existência desse modo nessas amostras indica que a matriz de ZnO possui um limite de solubilidade devido à não compatibilidade entre os átomos de cério e zinco.

Palavras-chave: Propriedades estruturais. Nanopartículas. Óxido de Zinco. Dopagem. Cério.

ABSTRACT

In this work, the structural properties of crystalline nanoparticles of pure and doped zinc oxide with different nominal concentrations of cerium, $[\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}]$ ($x = 0,00, 0,03, 0,06, 0,10$ and $0,15$), obtained through the microwave assisted hydrothermal synthesis route, are studied. X-ray diffraction measurements, refinement by the Rietveld method and Raman spectroscopy were performed. The XRD analyzes indicate that the samples have good crystallinity, with all peaks allowed for the hexagonal wurtzite type structure of the space group $P6_3mc$ and point group C_{6v}^4 . It was observed non-linear displacement of the diffraction peak (100) to lower angles caused by the increase of dopant in the ZnO matrix. Increase in the relative intensity of the peak (002) due to the increase in the size of the crystallite in the direction [001] and increase in the intensity of the peak (110) associated with the conditions of production of the samples. Increasing of the full width at half maximum of the peaks due to the increase amount of defects in the material. A secondary phase was found, at first, not identified in position $2\theta \approx 34^\circ$. The profiles observed and calculated with the Rietveld refinement are in good fit and indicate that the material has a hexagonal wurtzite structure, confirming the results of the XRD. The density of the material increases from $5,7 \text{ g/cm}^3$ to $6,1 \text{ g/cm}^3$, the volume of the unit cell from $47,2 \text{ \AA}^3$ to $47,8 \text{ \AA}^3$, the parameters “a” from $3,24 \text{ \AA}$ to $3,25 \text{ \AA}$ and “c” from $5,19 \text{ \AA}$ to $5,21 \text{ \AA}$ and the normalized relative height of oxygen from 0,38 to 0,40 with the increase of cerium. The c/a factor remains 1.60 for all samples. The size of the crystallite increases from 30 nm to 31 nm for the sample with 3% cerium and decreases for the other samples staying close to 25 nm. The stress decreases for samples with 3% and 6% of cerium and increases for other samples. The secondary phase could not be identified with the Rietveld refinement. Raman spectrograms have vibration modes $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{H})$, $A_1(\text{LO})$ and $E_1(\text{LO})$ characteristic of the hexagonal structure of the wurtzite type. Present $E_2(\text{H})$ - $E_2(\text{L})$ and $A_1(\text{LO})$ - $E_2(\text{H})$ modes assigned to second-order Raman processes and a mode of approximately 205 cm^{-1} assigned to oxygen vacancies. Another vibrational mode was identified at 452 cm^{-1} , $465,6 \text{ cm}^{-1}$ and $453,5 \text{ cm}^{-1}$ for samples with cerium doping with 6%, 10% and 15% respectively, attributed to the symmetric vibration of oxygen in around the cerium atoms identified as F2g mode characteristic of the cubic structure of the fluorite type belonging to cerium oxide crystals. The existence of this mode in these samples indicates that the ZnO matrix has a solubility limit due to the non-compatibility between the cerium and zinc atoms.

Keywords: Structural Properties. Nanoparticles. Zinc Oxide. Doping. Cerium.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Fotoluminescência ilustrativa de nanopartículas CdSe/ZnS.....	18
Figura 2 - Representação da estrutura do ZnO: (a) Rede hexagonal, (b) Wurtzita (c) Coordenação tetraédrica do Oxigênio e (d) Coordenação tetraédrica do Zinco.....	19
Figura 3 - Estruturas do ZnO: a) Sal gema, b) Blenda de zinco e c) Wurtzita.....	21
Figura 4 - Molécula de água sob efeito de campo externo. (a) Se alinhando ao campo e (b) Tentando se alinhar ao campo quando este se inverte	24
Figura 5 - Exemplo de rede de Bravais. a) Na direção de “c” b) Na direção de “a”	25
Figura 6 - Esquema ilustrativo da reflexão dos raios-X nos planos cristalinos.....	29
Figura 7 - Exemplo das curvas. Vermelha é experimental, preta é teórica, azul é resíduo da diferença das duas anteriores e verde é posição de Bragg	31
Figura 8 - Representação da interação da luz com um meio material.....	35
Figura 9 - Esquema dos mecanismos de espalhamento	38
 Gráfico 1 - DRX do $Zn_{1-x}Ce_xO$	 40
Gráfico 2 - DRX do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ com destaque no pico (100).....	42
Gráfico 3 - DRX do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ com destaque nos picos (002) e (110)	43
Gráfico 4 - DRX do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ com destaque no pico (101).....	44
Gráfico 5 - DRX do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ com destaque na fase secundária	45
Gráfico 6 - Refinamento Rietveld do DRX do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$	47
Gráfico 7 - Vol. da Célula e Densidade do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$).....	48
Gráfico 8 - Parâmetros de rede do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)	49
Gráfico 9 - Altura do oxigênio na célula do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)	50
Gráfico 10 - Tamanho do Cristalito e Estresse de Rede do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$).....	51
Gráfico 11 - Refinamento Rietveld da fase secundária da amostra de ZnO: 6%Ce: (a) antes de refinar a largura dos picos e (b) após refinar a largura	52
Gráfico 12 - Espectros Raman do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$	53
Gráfico 13 - Deconvolução do Raman do $Zn_{1-x}Ce_xO_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Átomo, posição, fator de ocupação e sítios de ocupação	20
Tabela 2 - Comprimento de onda dos raios-X	29
Tabela 3 - Relação das amostras estudadas.....	39
Tabela 4 - Fatores de qualidade do RR do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$	46
Tabela 5 - Parâmetros refinados do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	13
1.1	CONSIDERAÇÕES INICIAIS	13
1.2	OBJETIVOS	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
2.1	NANOMATERIAIS	17
2.2	ÓXIDO DE ZINCO	18
2.3	HIDROTHERMAL ASSISDA POR MICRO-ONDAS	22
2.4	REDES CRISTALINAS E DEFEITOS	25
3	MATERIAIS E MÉTODOS	27
3.1	SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS	27
3.2	CARACTERIZAÇÃO	28
3.2.1	Difração de Raios-X (DRX)	28
3.2.2	Refinamento Rietveld (RR)	30
3.2.3	Espectroscopia Raman	34
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	39
4.1	SÍNTESE	39
4.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)	40
4.3	REFINAMENTO RIETVELD (RR)	46
4.4	ESPECTROSCOPIA RAMAN	52
5	CONCLUSÕES	57
	REFERÊNCIAS	58

1 INTRODUÇÃO

Neste capítulo inicial da dissertação são apresentadas, na seção 1.1, as considerações iniciais do trabalho com uma breve discussão sobre a importância das descobertas científicas, tecnológicas e seus produtos para a humanidade, bem como algumas considerações sobre os materiais óxidos em particular o óxido de zinco, abordando algumas de suas características e aplicações, e na seção 1.2 são apresentados os objetivos do trabalho.

Embasamento teórico, procedimentos metodológicos, resultados, discussões e conclusões serão tratados em capítulos posteriores.

1.1 CONSIDERAÇÕES INICIAIS

Desde os primórdios da humanidade as sociedades vêm sendo constantemente modificadas através dos impactos revolucionários advindos de novas ideias, descobertas e ferramentas tecnológicas. A pedra lascada e suas sofisticadas formas de produção, por exemplo, já chegaram a ser a tecnologia mais avançada de uma época, influenciando todo um estilo de vida. Hoje em dia vive-se de forma totalmente diferente de como se vivia no passado, uma vez que essas descobertas e novas tecnologias encurtaram caminhos, conectaram comunidades e derrubaram divisas culturais ao redor do planeta.

Esses impactos revolucionários, que alteram continuamente o modo de vida das pessoas e estão intimamente ligadas às novas ideias, produtos e ferramentas tecnológicas, hoje em dia encontram-se diretamente relacionadas à ciência, uma vez que as novas descobertas científicas, mesmo que apresentem ideias ou resultados contra intuitivos como a relatividade ou a mecânica quântica, são quase que imediatamente injetadas na sociedade por meio de algum novo produto ou serviço.

A mecânica quântica, por exemplo, uma das teorias científicas de maior sucesso, forneceu a forma de entender as órbitas estáveis dos elétrons ao redor dos átomos explicando, portanto a estabilidade da matéria. Ela tornou ainda possível a compreensão de materiais como os semicondutores, permitindo o desenvolvimento de diodos, transistores, rádios, televisores, computadores, celulares, dentre outros, dispositivos esses que hoje estão presentes no dia a dia das pessoas mesmo que estas sequer compreendam os seus princípios de funcionamento.

Devido ao impacto que a ciência e seus produtos têm na humanidade, nem todos positivos infelizmente, como é caso da tecnologia nuclear que já foi empregada na confecção de armas com devastador potencial de destruição e de poluição ambiental sem precedentes, é muito importante uma melhor compreensão desta e dos seus produtos que apesar de terem essas aplicações danosas ao próprio ser humano e ao meio ambiente podem, no entanto ter outras aplicações com potencial para contribuir para o avanço da humanidade como um todo e para a melhoria da qualidade de vida das pessoas.

Os óxidos metálicos, por exemplo, há algum tempo são objeto de grande interesse científico e tecnológico devido às suas interessantes propriedades e potencialidades. Dentre eles podem ser destacados alguns como: O óxido de ítrio Y_2O_3 que tem potencialidade para ser usado na fabricação de novos materiais com as cerâmicas YSZ (zircônia estabilizada com ítria) que são utilizadas em células a combustível de sólido, produção de cerâmicas com alta eficiência luminescente, em lasers YAGs mais eficientes que os atuais, na fabricação de transistores, etc [GOMES, M. A., 2014; JEONG, K-J., e BAE, D-S., 2012]. O óxido de titânio TiO_2 que é largamente estudado em campos de pesquisa que incluem catálise, foto catálise, agentes antibacterianos, nanotintas auto limpantes, protetores solares, cosméticos, etc, [HAIDER, A. J., *et al*, 2019; BORGES, S. S., *et al*, 2016; YAN, X., e CHEN, X., 2015]. O óxido de cério CeO_2 que pode ser usado em células de combustível, sensores de gás, catalisadores, [FERREIRA, N. S., 2014; LI, D., *et al*, 2017; SONI, S., *et al*, 2018]. O óxido de ferro $\alpha-Fe_xO_y$ usado na indústria de gravação magnética, dispositivos óptico-magnéticos, dispositivos de micro-ondas, sistemas microeletromecânicos (MEMS), em catálise, etc [SILVA, W. M. S., 2015; OLIVEIRA, L. C. A., *et al*, 2013].

Dentre os materiais óxidos um dos mais estudados é o ZnO, objeto de estudo desta pesquisa, devido as suas propriedades que o tornam um promissor material para variadas aplicações em diversas áreas e produtos, a citar:

Filmes finos de ZnO que possuem propriedade memresistiva e o torna um material com potencial para o desenvolvimento de memórias resistivas de acesso aleatório (RRAM, do Inglês *Resistive Random Access Memory*) que podem sofrer manipulação não volátil da sua resistência tendo assim aplicação direta em dispositivos de memória [GONÇALVES, R. S., 2016; RODRIGUES, A. N., 2018].

Nanopartículas de ZnO que possuem propriedades magnéticas e o torna um material promissor para ser usado em spintrônica como semicondutor magnético diluído (DMS), pois possui comportamento paramagnético com interações antiferromagnéticas que diminui em função do aumento da concentração do dopante manganês no sistema $Zn_{(1-x)}Mn_{(x)}O$ à

temperatura de 300K [RAMOS, J. E., *et al*, 2014], possui ainda comportamento paramagnético e ferromagnético no sistema $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{O}$ à temperatura de 295,15K [SILVA, H. V. S. P., 2014], foi observado também um forte comportamento ferromagnético e paramagnético no sistema de $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Fe}_{(x)}\text{O}$ à temperaturas de 5K, 270K e 300K [KARMAKAR, D., *et al*, 2007].

Nanobastões de ZnO que possuem boa relação volume-superfície, alta reatividade química da superfície e alta concentração de vacâncias de oxigênio que são responsáveis por adsorção de moléculas e o torna um bom material para ser usado em sensores de umidade quando dopado com diferentes quantidades de estanho, gálio, alumínio ou ferro [ISMAIL, A., *et al*, 2017; PENG, X., *et al*, 2012].

ZnO em forma de nanobastões não dopados possuem também excelente absorção óptica na região de ultravioleta, UVA (320-400nm) e UVB (280-320nm) [ZAKI, N. A. A., *et al*, 2017], e filmes finos possuem ainda alta absorção óptica na região de ultravioleta, UVA (310-385nm) com quase nenhuma variação na porcentagem de absorbância mesmo quando submetido a uma exposição de 25 horas [GHAMSARI, M. S., *et al*, 2017], que o torna um bom material para ser usado em protetores solares.

Nanopartículas esféricas e hexagonais de ZnO possuem interessantes propriedades antimicrobianas contra bactérias (*Staphylococcus aureus* e *Salmonella typhimurium*) e fungos (Cepa de *Aspergillus flavus* e *Fumigatus*) relacionados à indução de estresse oxidativo devido à geração de espécies reativas de oxigênio como o peróxido de hidrogênio (H_2O_2), por exemplo, que é altamente tóxico, inibindo o crescimento de culturas desses micróbios patogênicos. Foi relatado também que a ligação de nanopartículas de ZnO aos micróbios por meio das forças eletrostáticas podem também causar a sua morte. Devido às suas propriedades antimicrobianas o ZnO é considerado uma dos melhores e mais seguros componentes para ser aplicado em embalagem de alimentos [NAVALE, G. R., *et al*, 2015; RODRIGUES, C., 2018].

O ZnO possui ainda as propriedades de piroeletricidade (capacidade de geração de potencial elétrico quando aquecido ou arrefecido) e piezoeletricidade (capacidade de geração de tensão elétrica em resposta à pressão mecânica) podendo ser usado para fabricação de detectores de radiação infravermelha, transdutores, sonares ou outros sensores acústicos [GONÇALVES, R.S., 2016; GOMES, M. A., 2014; HSIAO, C. -C., *et al*, 2008; TAN, R. -Q., *et al*, 2009].

Portanto devido à sua gama de propriedades únicas e diferenciadas, é muito importante uma melhor compreensão dos nanocristais de óxido de zinco, dopado e não dopado, uma vez que possui grande diversidade de aplicações e potencial para muitas outras.

1.2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como proposta a produção de amostras nanocristalinas de óxido de zinco (ZnO) puro e dopado com átomos de cério com as seguintes concentrações nominais: 0%, 3%, 6%, 10% e 15%, $[\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}]$ ($x = 0,00, 0,03, 0,06, 0,10$ e $0,15$) via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.

Investigar a influência das diferentes concentrações de defeitos extrínsecos nas propriedades estruturais dessas nanoestruturas.

Os defeitos extrínsecos serão produzidos pela dopagem com os átomos de cério na matriz cristalina do óxido de zinco e espera-se que o cério ocupe os sítios de ocupação do zinco por uma simples substituição. No entanto, apesar de serem esperados defeitos extrínsecos devido à dopagem, sabe-se que defeitos intrínsecos como os interstícios, vacâncias, dentre outros podem ser formados no decorrer do processo de síntese.

2FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo da dissertação é apresentada a fundamentação teórica do trabalho, contendo na seção 2.1 algumas considerações sobre os nanomateriais, na seção 2.2 um pouco do que se conhece acerca do ZnO, na seção 2.3 a rota de síntese hidrotérmal assistida por micro-ondas escolhida para a produção dos nanocristais e na seção 2.4 uma pequena revisão sobre estruturas cristalinas e defeitos em cristais.

2.1 NANOMATERIAIS

Duas das áreas que têm avançado bastante nos últimos tempos inovando, buscando novos desafios e já tem inclusive impactado a vida das pessoas é a nanociência e a nanotecnologia cujos objetos de estudo são os materiais na escala de tamanhos nanométricos, ou seja, inferiores a 100 nm (10^{-7} m). Estes materiais possuem propriedades físico-químicas diferenciadas ou incomuns em relação aos materiais *bulk* (mesmo material, porém com estrutura macroscópica) [SANTOS, Y. H., 2017; SANTANA, G. C., 2017].

Nos materiais nanométricos essas propriedades especiais podem surgir basicamente devido a dois fatores:

1º Quando o tamanho das nanopartículas torna-se comparável, ou até mesmo menor, que os comprimentos críticos de alguns fenômenos em que o efeito do confinamento quântico torna-se evidente, por exemplo, o comprimento de onda dos fônons, comprimento de onda de de Broglie para o elétron.

2º Quando quem domina são as propriedades de superfície que se tornam mais significantes devido à redução do tamanho das partículas, pois essa diminuição provoca o aumento da área superficial total do material.

Devido á sua grande área superficial, os nanomateriais possuem também uma alta energia livre superficial que pode ser descrita pela equação 1.

$$\gamma = \frac{1}{2} \epsilon N_b \rho_a$$

Equação 1

na qual (γ) é energia livre superficial, (ϵ) é a força da ligação, (N_b) é o número de ligações quebradas, (ρ_a) é o número de átomos por unidade de área da superfície nova. Essa equação permite concluir que cada plano cristalino possui energia livre superficial específica e estas dependem do número de ligações a serem quebradas para que se forme uma nova superfície.

Como mencionado acima, a redução do tamanho das nanopartículas faz aumentar a área superficial do material e a reatividade da sua superfície. Em alguns nanocristais essa redução melhora as suas propriedades sensoriais e de catálise assim como também facilita a adsorção de moléculas carregadas provocando alterações no modo de crescimento e consequentemente na forma final dos nanocristais. O aumento da área superficial dos nanocristais também provoca o aumento das concentrações de defeitos resultando em variações, por exemplo, nas propriedades ópticas, como exemplificado na figura 1 na qual pode ser observada a variação do comprimento de onda de emissão fotoluminescente em função do diâmetro de nanopartículas de CdSe/ZnS em formato núcleo-casca (core-shell), provoca ainda variações nas propriedades magnéticas, mecânicas e termodinâmicas [GOMES, M. A., 2014 2; XAVIER, P. A., 2013; CHENG, L. C., *et al*, 2013].

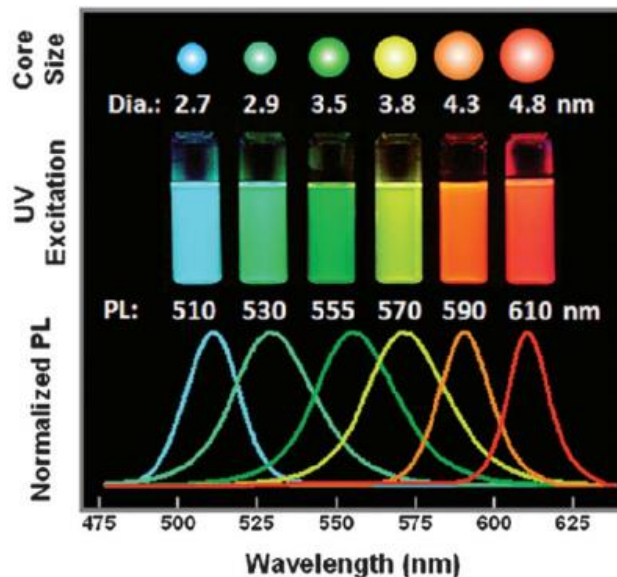


Figura 1 - Fotoluminescência ilustrativa de nanopartículas CdSe/ZnS
Fonte: Adaptado de ALGAR, W. R., *et al.*, (2011)

2.2 ÓXIDO DE ZINCO

O Monóxido de Zinco (ZnO) conhecido como óxido de zinco ou simplesmente Zincita (mineral), é um óxido metálico semiconductor tipo-n, inorgânico, não tóxico com

densidade $5,6 \text{ g/cm}^3$, alta transparência na região do espectro visível e uma larga energia de ligação de éxciton de aproximadamente 60 meV. Possui ligações atômicas envolvendo hibridização sp^3 dos estados eletrônicos resultando em um *bandgap* intrínseco (E_g) de aproximadamente 3,3eV à temperatura ambiente (300K), sua banda de valência é constituída pelos estados ligantes enquanto a banda de condução é formada pelos estados antiligantes. É termicamente e quimicamente estável sob estrutura cristalina no formato hexagonal (figura 2 a) com célula unitária do tipo wurtzita - ZnS (figura 2 b), pertencente ao grupo espacial $P6_3mc$ e grupo pontual C_{6v}^4 (Schoenflies) [PEREIRA, M. F., *et al.* 2017; SILVA, H. V. S. P., 2014] ou 6mm (Hermann-Mauguin) [TILLEY, R. J. D., 2014].

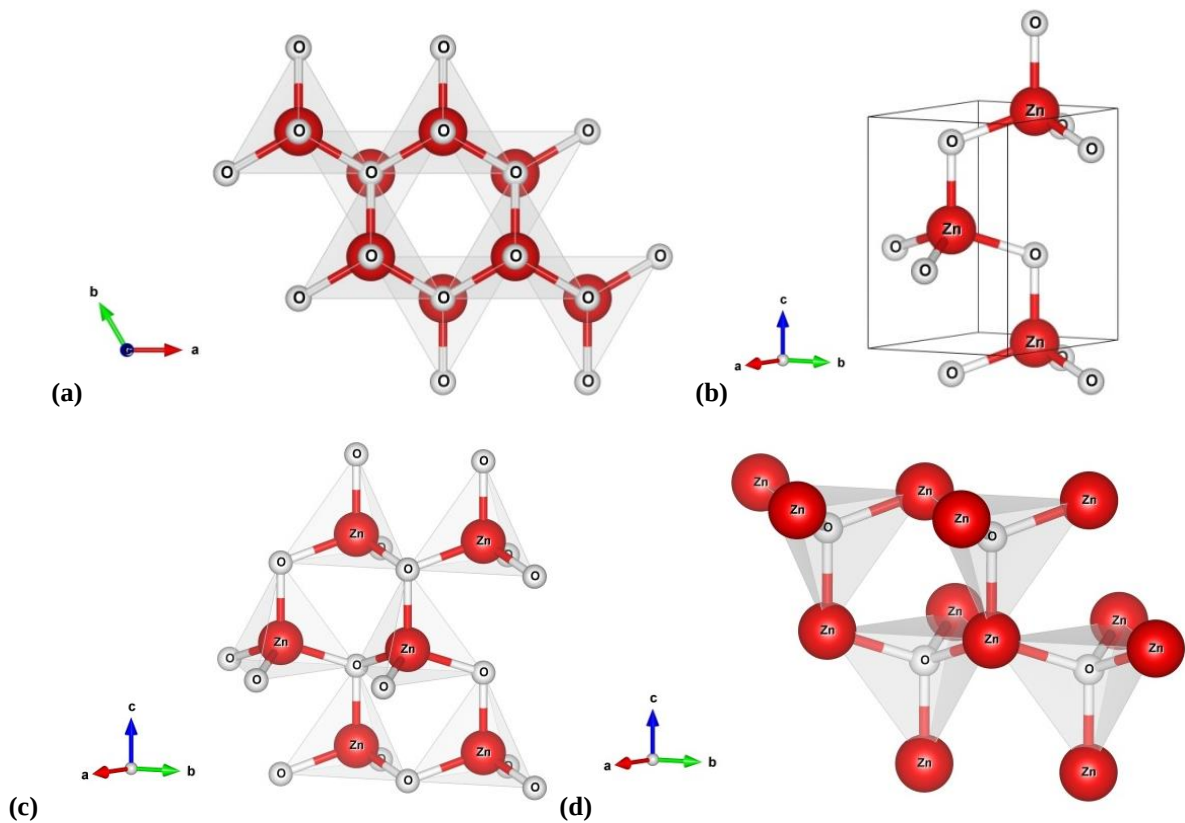


Figura 2 - Representação da estrutura do ZnO: (a) Rede hexagonal, (b) Wurtzita (c) Coordenação tetraédrica do Oxigênio e (d) Coordenação tetraédrica do Zinco

Fonte: Própria (2020)

Os parâmetros de rede, ou seja, os vetores a , b , c , e os ângulos α , β , γ , de sua célula unitária são: $a = b \approx 3.24 \text{ \AA}$, $c \approx 5.20 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma = 120^\circ$ possuindo ainda a seguinte relação entre altura e largura, $c/a \approx 1,60$ e volume de célula unitária com aproximadamente $47 \text{ \AA}^3$ [RAMOS, J. E., *et al.*, 2014; DING, J., *et al.*, 2014]. As posições atômicas, em coordenadas espaciais (X , Y , Z), o fator de ocupação teórico (Occ) e os sítios de ocupação (notação de Wyckoff) dos átomos de Zinco (Zn^{2+}) e Oxigênio (O^{2-}) à temperatura e pressão

normais, estão contidos na tabela 1 [POLA-ALBORES, F., 2011; PEREIRA, M. F., *et al*, 2017; UDAYABHANU., *et al*, 2017].

Tabela 1 - Átomo, posição, fator de ocupação e sítios de ocupação

Tipo	X	Y	Z	Occ	Sítio
Zn	0.3333	0.6666	0.0000	0.1666	2b
O	0.3333	0.6666	0.3800	0.1666	2b

Fonte: Própria (2020)

A Zincita possui, entre o zinco e o oxigênio (Zn-O), ligação química predominantemente covalente (na qual há compartilhamento de elétrons entre os átomos), comum em semicondutores. Cada átomo de zinco está ligado a quatro átomos de oxigênio, e vice versa, possuindo então uma configuração do tipo tetraédrica, essa configuração pode ser entendida como duas sub-redes cristalinas, uma rede tetraédrica com quatro átomos de O^{2-} nos vértices e um de Zn^{2+} no centro do tetraedro (figura 2 c) e uma rede também tetraédrica, mas possuindo nos vértices os átomos de Zn^{2+} e no centro um átomo de O^{2-} (figura 2 d), no entanto os tetraedros dessas redes são rotacionados 180° entre si [SILVA, R. T., 2015].

A literatura traz o ZnO nas formas *bulk*, nanométrico e filmes finos, possuindo formas finais mais ricas do que qualquer outro nanomaterial conhecido. Elas podem ser nanoesferas, bastões, anéis, fitas, fios, folhas, hélices/molas, cubos, aglomerados em formato de estrela, aglomerados em formato de flor, dentre outras, podendo ser obtidas por diferentes técnicas de produção. A diversidade de morfologias finais do ZnO pode ser atribuída à sua característica de crescimento uniaxial na direção do eixo *c* [0001], pois este eixo possui um forte caráter polar já que é constituído por planos de O^{2-} , carregados negativamente, intercalados por planos de Zn^{2+} , carregados positivamente, podendo ser considerado que os átomos desses planos se encontram em seus estados ionizados fazendo com que uma das faces do cristal nessa direção (eixo *c*) seja positiva enquanto a face oposta seja negativa [GOMES, M. A., 2014; RODRIGUES, C., 2018; CAMPOS, L. C., 2010].

Uma característica muito importante do ZnO é que ele possui sua estrutura cristalina relativamente aberta e também pouco compacta, pois os átomos de zinco e oxigênio ocupam pouco menos de 40% do volume total da célula unitária e apenas a metade dos sítios tetraédricos estão ocupados pelos cátions Zn^{2+} deixando muito espaço livre, apresentando assim muita facilidade de incorporar impurezas, contaminantes ou dopantes. Essa característica o torna um ótimo material para sofrer o processo de dopagem, incorporando

bem os íons dopantes, mesmo aqueles com os raios iônicos grandes como é o caso dos elementos terras raras [PEIXOTO, D. A., 2018; FERREIRA, N. S., 2008].

Alguns elementos químicos têm uma propriedade muito interessante conhecida alotropia, sendo esta a capacidade de formar diferentes estruturas. O Carbono é um dos mais conhecidos dentre eles podendo formar naturalmente estruturas como o Diamante, Grafite, Carvão, etc, podendo ainda ser manipulado em laboratório e formar diversas outras estruturas como Fullerenos, Grafenos, Nanotubos, e etc [ZARBIN, A. J. G., e OLIVEIRA, M. M., 2013; KARTHICK, P. S., *et al*, 2014]. Assim como o carbono o ZnO também pode ser considerado ou alótropo, uma vez que pode se cristalizar em três estruturas diferentes, que são Wurtzita, Blenda de Zinco e Sal Gema (figura 3) [ALVES, K. G. B., 2010].

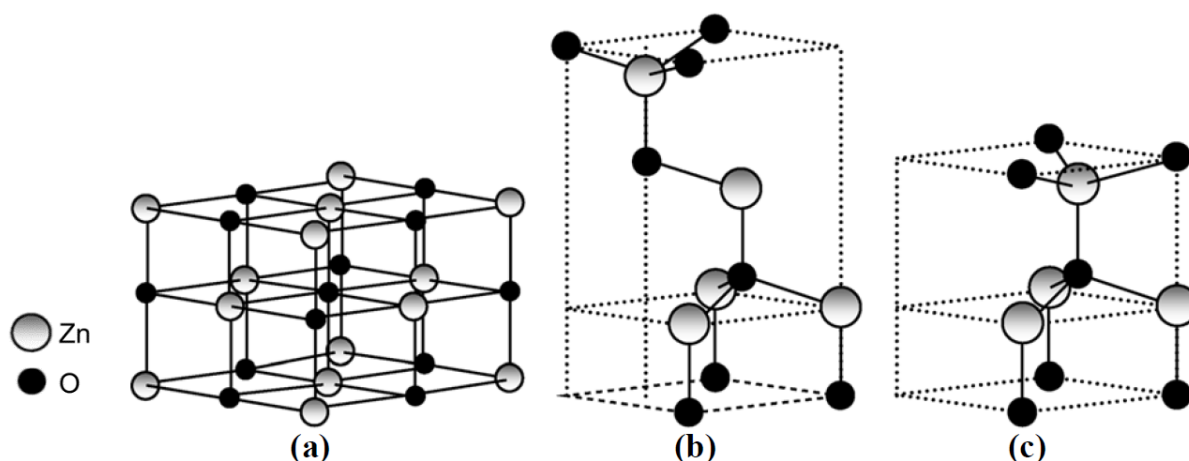


Figura 3 - Estruturas do ZnO: a) Sal gema, b) Blenda de zinco e c) Wurtzita

Fonte: Adaptado de ÖZGÜR, Ü., *et al*, (2005)

A estrutura hexagonal do tipo Wurtzita ($P6_3mc$), é uma estrutura estável que pode ser formada sob condições normais de temperatura e pressão, já a estrutura cúbica do tipo Sal Gema ou “*Rock-Salt*” (grupo espacial $Fm3m$) é metaestável e idêntica à estrutura do cloreto de sódio (NaCl), forma-se a partir da transição da fase hexagonal wurtzita quando esta se encontra sob pressões da ordem de 10 Gpa ($\sim 100\text{atm}$), já a estrutura cúbica do tipo Blenda de Zinco ou “*Zinc-Blend*” (grupo espacial $F34m$), também metaestável, forma-se apenas quando crescida sobre substratos cúbicos como ZnS ou GaS [GONÇALVES, R. S., 2016; SILVA, H. V. S. P., 2014; DAMIANI, L. R., 2014].

2.3 HIDROTHERMAL ASSISDA POR MICRO-ONDAS

O ZnO pode ser produzido por vários métodos de síntese, dentre eles estão o método sol-gel proteico [ETCHEVERRY, L. P., *et al*, 2018], reação de estado sólido, reação química pirofórica [KARMAKAR, D., *et al*, 2007], método de precipitação [NAVALE, G. R., *et al*, 2015], Pechini modificado [PEREIRA, M. F., 2017], sol-gel, solvotermal, combustão de chama, precipitação de emulsão, biossíntese mediada por fungos [PRAZAD, K., e JHA, A. K., 2009], método de fase de vapor, método de crescimento de fusão, método hidrotermal [ÖZGÜR, U., *et al*, 2005], dentre outros.

As reações hidrotermais podem ser definidas como quaisquer reações químicas heterogêneas (que apresentam duas ou mais fases, sendo cada fase a porção com aspecto visual uniforme) que sejam realizadas em um sistema fechado na presença de um mineralizador ou de um solvente, sendo este aquoso ou não, a temperaturas moderadas e pressões maiores do que a atmosférica, com a finalidade de dissolver e recristalizar materiais que são insolúveis em condições normais de síntese [GOMES, M. A., 2014; JÚNIOR, W. A., 2010; ALMEIDA, M. S., 2013].

A nomenclatura hidrotermal teve sua origem com o geólogo britânico Sir. Roderick Murchison que empregou o termo para explicar os processos naturais de formação de rochas pela ação da água superaquecida em ambientes aquáticos e vulcânicos, hoje esta nomenclatura é utilizada para designar as reações químicas como descritas acima que utilizam água como solvente. Para os demais solventes é utilizado o termo solvotermal [NOBRE, F. X., 2016; JÚNIOR, W. A., 2010].

O processo hidrotermal foi largamente empregado, após a segunda guerra mundial, no crescimento controlado de cristais de quartzo (SiO_2), na lixiviação de bauxita com o hidróxido de sódio para obter o hidróxido de alumínio e, recentemente, vem sendo utilizado na produção de materiais nanoestruturados, tanto em pó como em filmes [NOBRE, F. X., 2016].

O método de síntese hidrotermal consiste em um método relativamente simples e de baixo custo, que é bastante empregado na obtenção de partículas cristalinas com tamanhos uniformes ou não e que são diretamente influenciadas pelo tempo da reação, temperatura, pressão, pH da solução, concentração dos reagentes e dos aditivos, presença ou não de agente surfactante, viscosidade, densidade e constante dielétrica do solvente. Esses parâmetros podem ser alterados a fim de controlarem as taxas de nucleação e crescimento que irão

determinar o tamanho e também a morfologia final das partículas [NOBRE, F. X., 2016; GOMES, M. A., 2014; JÚNIOR, W. A., 2010].

As condições hidrotermais fazem aumentar a solubilidade do solvente possibilitando a solvatação (dissolução do composto em uma substância polar) de maiores quantidades dos sais metálicos ou dos complexos, permitindo que materiais inorgânicos cristalinos sejam produzidos mesmo a baixas temperaturas (~100 a 200 °C) [GOMES, M. A., 2014] ao contrário de sínteses por reação de estado sólido que podem atingir temperaturas da ordem de 10^3 °C.

Aquecimento por micro-ondas

Há algumas desvantagens no processo de síntese hidrotermal ou solvothermal convencional. No processo convencional a reação acontece com um aquecimento indireto e por condução de calor, sendo o reator aquecido de forma direta enquanto a solução é aquecida por condução e convecção, tornando o processo demasiado demorado [GOMES, M. A., 2014], e auxiliando ainda em reações indesejáveis durante a síntese. O aquecimento nesse caso promove uma variação de temperatura interna e externa que resulta em gradientes de temperatura inviabilizando o crescimento uniforme das partículas e podendo apresentar até mesmo formas secundárias, diminuindo então o grau de pureza das amostras [ALMEIDA, M. S., 2013].

Para corrigir esses problemas é comum que seja empregado o aquecimento por micro-ondas que diminui os gradientes de temperatura e faz aumentar as taxas de cristalização, tornando a síntese mais rápida, já que o aquecimento acontece por duas formas distintas: *movimentação iônica*, levando ao aquecimento por efeito Joule, e *relaxação dielétrica* [GOMES, M. A., 2014] e é comum também que sejam utilizados materiais que não absorvam energia eletromagnética para serem produzidas as paredes do reator de modo que este não interfira na atuação das micro-ondas no material [ALMEIDA, M. S., 2013; BEZERRA, C. S., 2016].

As micro-ondas são ondas eletromagnéticas com comprimento de onda entre 1 mm e 1 m e frequências entre 0,3 e 300 GHz que podem ser produzidas por um magnetron. O magnetron é um dispositivo composto por um diodo termiônico que libera elétrons de seu cátodo aquecido, esses elétrons são acelerados por ímãs permanentes, gerando campos elétricos e magnéticos que têm suas frequências ajustadas para 2,4 GHz [ANDRADE, A. B., 2016].

Quando as micro-ondas são aplicadas na solução estas fazem com que as moléculas do meio se orientem com o seu campo elétrico devido à indução (figura 4 a), no entanto o campo elétrico das micro-ondas é alternado (característica das ondas eletromagnéticas) então quando o campo elétrico vai à zero, para depois inverter seu sentido, as moléculas voltam a se desalinhar (figura 4 b) dissipando, na forma de calor por fricção molecular e perda dielétrica, a energia que absorveram para se orientarem com o campo [ALMEIDA, M. S., 2013].

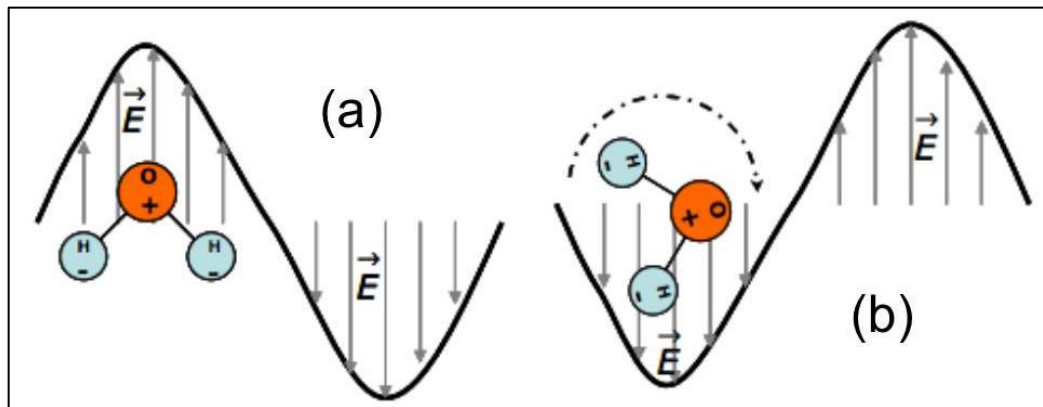


Figura 4 - Molécula de água sob efeito de campo externo. (a) Se alinhando ao campo e (b) Tentando se alinhar ao campo quando este se inverte

Fonte: Adaptado de ANDRADE, A. B., (2016)

Apesar das moléculas do meio tentarem se alinhar com o campo elas não conseguem efetivamente, já que a frequência de oscilação do campo é bastante alta, causando então uma defasagem δ entre as reorientações moleculares e as oscilações das micro-ondas. Essa defasagem é o que leva o material a dissipar energia, ao decair desse estado excitado (relaxação dielétrica), ela fornece uma maneira de quantificar a dissipação de energia através da sua tangente dada pela equação abaixo:

$$\tan(\delta) = \varepsilon''/\varepsilon'$$

Equação 2 - Tangente de perdas

na qual ε' é a constante dielétrica do meio (solvente) e ε'' é o fator de perdas. Por meio dessa equação pode-se comparar a conversão da energia das micro-ondas em energia térmica em um meio dielétrico [GOMES, M. A., 2014].

2.4 REDES CRISTALINAS E DEFEITOS

A tarefa de um cientista é em essência construir modelos que se adequem, expliquem e até mesmo realizem previsões sobre os fenômenos naturais. Quando os modelos e suas previsões começam a falhar são construídos novos modelos que expliquem, com maior riqueza de detalhes, o que os anteriores não conseguiam e assim sucessivamente. Na tentativa de entender os cristais foram criados modelos denominados estruturas cristalinas para explicar o arranjo e o comportamento dos átomos nesses materiais.

Em teoria uma estrutura cristalina é um modelo formado por uma base adicionada a uma rede de Bravais. A base é o que ocupa a rede e pode ser, por exemplo, átomos, moléculas ou outras entidades.

Uma rede de Bravais é definida como um conjunto infinito de pontos periódicos no espaço. É escolhido um ponto de origem de modo que todos os outros pontos serão posicionados conforme a equação 3 a partir de uma translação, na qual n_i são números inteiros e $\vec{a}_i$ são vetores da rede.

$$\vec{R} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3$$

Equação 3

Com os vetores primitivos $\vec{a}_1, \vec{a}_2, \vec{a}_3$ é possível construir o que se conhece por célula unitária primitiva, que é a menor unidade que se repete na rede de Bravais preenchendo todo o espaço. Há também as células unitárias convencionais, um exemplo é a célula de Wigner-Seitz.

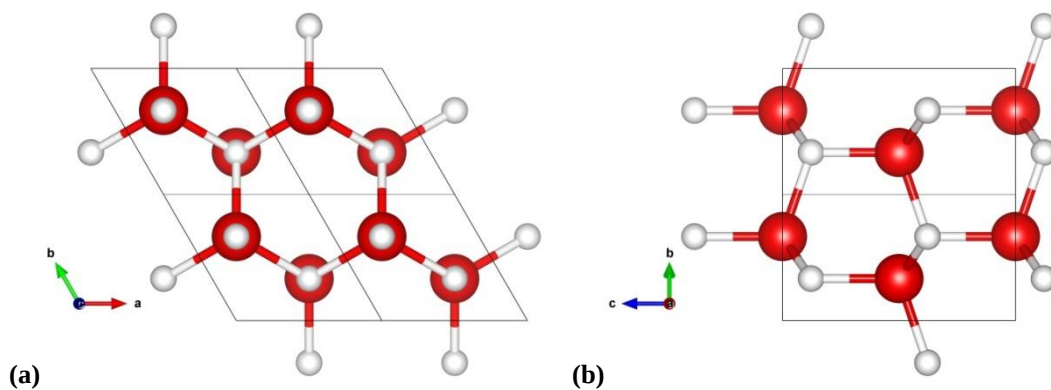


Figura 5 - Exemplo de rede de Bravais. a) Na direção de “c” b) Na direção de “a”
Fonte: Própria (2020)

Apesar das redes cristalinas serem definidas como perfeitamente periódicas como descrito e mostrado nas figuras acima, a realidade dos cristais é bem diferente. Na física de materiais é muito comum à produção de cristais com defeitos, ou seja, cristais que não são perfeitamente periódicos. Os defeitos cristalinos são definidos geralmente como regiões onde o arranjo microscópico dos íons difere drasticamente de um cristal perfeito. Esses defeitos podem ser de vários tipos como vacâncias, interstícios, deslocamentos, impurezas, substituição de átomos, dentre outros.

Apesar de comumente serem indesejados, no caso dos defeitos em cristais acontece o contrário, pois os mesmos são responsáveis por muitas das propriedades dos sólidos cristalinos como, por exemplo: Condutividade elétrica, absorção, emissão e conversão de radiação e etc [ASHCROFT, N. W., e MERMIN, N. D., 1976; CALLISTER JR, W. D., e RETHWISCH, D. G., 2008].

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo da dissertação são apresentadas as técnicas e os procedimentos utilizados para a síntese e investigação das propriedades do óxido de zinco (ZnO) puro e dopado com diferentes concentrações nominais de cério.

Nas seções 3.1 e 3.2 são descritos os materiais e os métodos utilizados nos processos de síntese das amostras e na seção 3.4 são descritas as técnicas utilizadas para a caracterização das amostras produzidas.

3.1 SÍNTESE DAS NANOPARTÍCULAS

As nanopartículas de ZnO e ZnO dopado com cério foram sintetizadas pelo processo hidrotermal assistido por micro-ondas. Para o procedimento de síntese, utilizou-se nitratos como precursores nitrato de zinco ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, Sigma 99,9%), como fontes dos íons Zn^{2+} e nitrato de cério ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Sigma Aldrich 99,99%) como fonte de íons dopantes. Em um processo típico, 6mmol de etilenodiamina (EDA) ($\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_2$ Dinâmica 99,0%) foram dissolvidos em água MiliQ[®] sob agitação magnética, permanecendo até 10 minutos após o término do processo de mistura. Esse processo foi repetido por mais três vezes para obter-se quatro soluções aquosas de EDA. Em seguida, quantidades específicas de nitrato de cério e nitrato de zinco foram misturadas em cada uma das soluções aquosas de EDA, com respectivas proporções molares de $x = [\text{Ce}]/[\text{Ce}]+[\text{Zn}]$ ($0,0 \leq x \leq 0,15$). Cada solução foi agitada mecanicamente para atingir o maior grau de homogeneidade possível dos cátions metálicos na solução aquosa. Em seguida, a solução final com um volume total de 60 ml foi transferida para um recipiente de teflon (copo) com capacidade de 120 ml, sendo esse completado com água MiliQ[®] até que 90% do seu volume fosse preenchido, para proporcionar eficiência máxima de pressão no sistema. Após estes procedimentos, o copo de teflon foi posto em uma autoclave também de teflon e, posteriormente, selada e posicionada no sistema hidrotermal de micro-ondas, que opera em 2,45GHz com potência máxima de 800 W. Para tanto, usou-se uma rampa de aquecimento de 10°C/minuto com temperatura de patamar de 140°C, que permaneceu nesta temperatura de patamar por 15 min. Ao término do programa de aquecimento, o sistema foi resfriado lentamente de forma natural até a

temperatura ambiente. Após esse processo, precipitado formado foi coletado, lavado com água MiliQ[®] e centrifugado a 4000 RPM até o pH do produto apresentar-se neutro, sendo esse procedimento adotado para evitar a presença de grupos nitratos nas amostras. Por fim, as amostras coletadas foram secas à 90°C por 2h em atmosfera aberta, resultando em pós brancos e finos, dos quais, aproximadamente 2 g de cada um deles foram postas em cadinhos de platina que foram colocados em um forno à temperatura ambiente. Para cada amostra, o forno foi aquecido à temperatura de 400 °C à taxa de 10 °C.min⁻¹, mantendo-se em tal temperatura durante uma hora. Decorrido esse período, o forno foi desligado e as amostras retiradas rapidamente para que a cristalização ocorresse pelo resfriamento instantâneo à temperatura ambiente (*quenching*) e, posteriormente pulverizadas em um almofariz para homogeneização dos grãos, ficando prontas para as devidas caracterizações.

3.2 CARACTERIZAÇÃO

As amostras produzidas por meio das rotas de síntese acima descritas foram analisadas por meio das técnicas de Difratoimetria de Raios-X, Refinamento pelo método de Rietveld e Espectroscopia Raman, descritas nas subseções a seguir.

3.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

O espectro de radiação eletromagnética é bastante amplo, variando desde ondas muito energéticas, como os raios-X e Ultravioleta que têm comprimentos de onda da ordem de nanômetros até as menos energéticas como ondas de rádio e televisão que têm comprimentos de onda da ordem de metros.

Essas ondas eletromagnéticas podem ser produzidas de várias formas. Os raios-X, por exemplo, usados na técnica de Difratoimetria de Raios-X são produzidos quando um alvo de metal (anticátodo) é atingido por elétrons de alta energia provenientes de um filamento de tungstênio incandescente (cátodo). Os elétrons energéticos que “colidem” com o anticátodo desprendem elétrons das camadas internas dos átomos do metal alvejado, deixando “buracos” que logo são preenchidos por elétrons das camadas mais externas. Esses elétrons que preenchem os buracos decaem radiativamente emitindo os raios-X que formam um espectro

contínuo. O espectro de raios-X é filtrado e é utilizado, devido a sua alta intensidade, a radiação monocromática $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ conforme tabela 2, na qual a radiação $K_{\alpha 2}$ tem metade da intensidade da radiação $K_{\alpha 1}$ [CHVÁTAL, M., 2007].

Tabela 2 - Comprimento de onda dos raios-X

Tipo de tubo	$K_{\alpha 1}$ (nm)	$K_{\alpha 2}$ (nm)
Cobalto - Co	1.789190	1.793210
Cobre - Cu	1.540590	1.544310
Molibdênio - Mo	0.709320	0.713600

Fonte: Software FullProf 2k Versão 6.3 Rodríguez-Carvajal (2018)

A Difratometria de Raios-X (DRX) é uma técnica baseada na interferência construtiva e destrutiva dos raios-X após ser espalhado pelos cristais. Cristais esses que são formados por átomos dispostos de forma periódica, ou seja, sempre à mesma distância média um do outro, isso permite a identificação de planos paralelos espaçados entre si por uma distância média que pode ser denominada por “d”.

Os planos cristalinos se comportam como espelhos semitransparentes, transmitindo uma parte dos raios-X e refletindo a outra. Quando a parte dos raios que são refletidos têm ângulo de incidência θ_1 igual ao ângulo de reflexão θ_2 então haverá interferência.

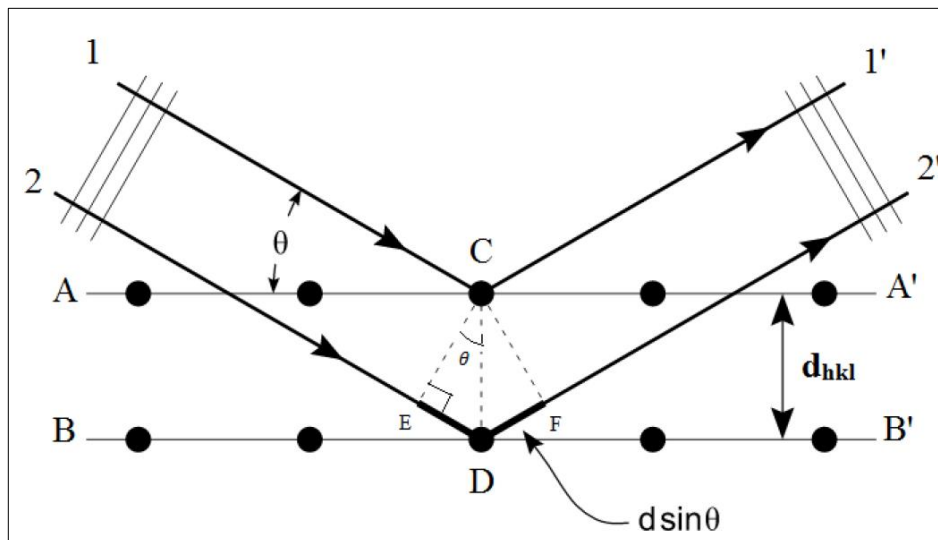


Figura 6 - Esquema ilustrativo da reflexão dos raios-X nos planos cristalinos

Fonte: Adaptado de GONÇALVES, R. S., (2016)

Ocorrerá interferência construtiva quando a diferença entre os caminhos percorridos pelos raios-X for igual a um número inteiro n (que dará origem aos picos no padrão de difração) multiplicado pelo comprimento de onda λ desses raios, ou seja, $n \cdot \lambda$. Pode-se

calcular a diferença do caminho percorrido pelos dois raios, sendo esse igual a $2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta)$, de modo que θ é o ângulo de incidência dos raios nos cristais, o que permite chegar a:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda$$

Equação 4

Que pode ser escrita também da seguinte forma:

$$d_{hkl} = n \cdot \lambda / 2 \cdot \sin(\theta)$$

Equação 5

Essa equação é conhecida como Equação de Bragg [ASHCROFT, N.W., MERMIN, N.D., 1976].

As medidas de difração de raios-X deste trabalho foram realizadas em um difratômetro Rigaku, modelo RINT/PC, utilizando a radiação K_{α} do tubo de cobalto, modo de varredura contínua, com passos de $0,02^{\circ}$, operando com tensão de 40 KV e corrente de 40 mA.

3.2.2 Refinamento Rietveld (RR)

O método de Refinamento Rietveld (MR) foi desenvolvido por *Hugo Rietveld* na década de 60 e aplicado às difrações de nêutrons realizadas em amostras monocristalinas. Como o método só funcionava para difração de nêutrons equipes de pesquisadores o atualizaram, eles desenvolveram programas computacionais para aperfeiçoar o método e incrementaram a ele a possibilidade de usa-lo também para a difração de raios-X. O novo método funcionava para amostras mono e policristalinas e já estava sendo utilizado para análises na década de 70.

O método de refinamento tem como base o cálculo de mínimos quadrados residual que é aplicado ao conjunto de pontos experimentais dos difratogramas obtidos, sendo analisado um difratograma por vez.

Inicialmente é fornecido ao programa dados de um modelo teórico do material em estudo e das condições de realização das medidas, tais como: parâmetros de rede, tipos de átomos, posições atômicas, sítios ocupados pelos átomos, grupo espacial, comprimento de

onda da radiação incidente, intervalo angular, passo angular, dentre outros e o programa calcula, baseado nesse conjunto de dados, um difratograma teórico inicial como o da figura 7.

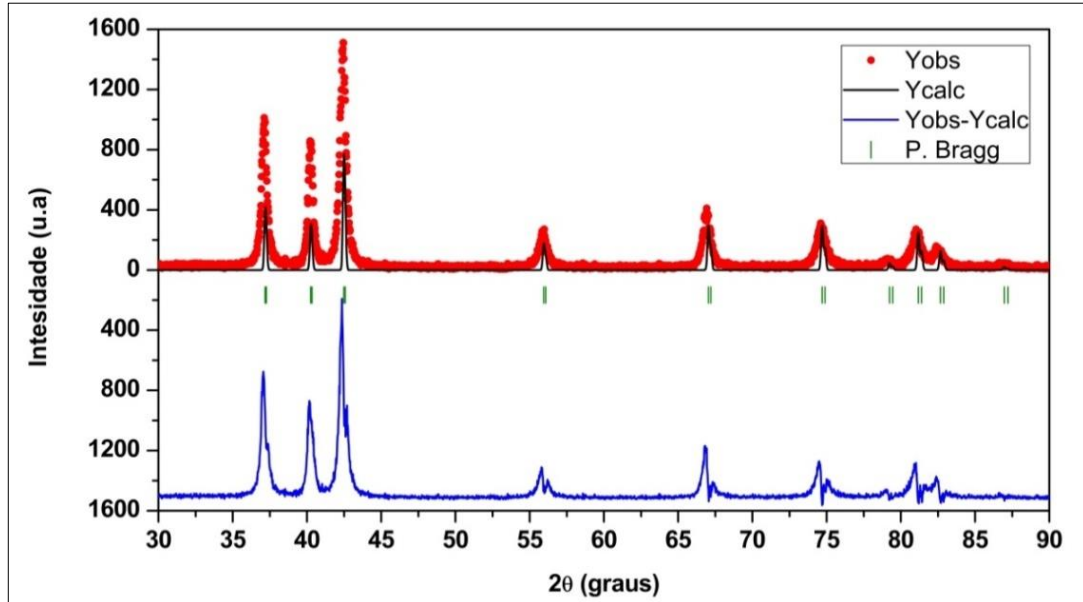


Figura 7 - Exemplo das curvas. Vermelha é experimental, preta é teórica, azul é resíduo da diferença das duas anteriores e verde é posição de Bragg

Fonte: Própria (2020)

Posteriormente o programa ajusta as equações da curva teórica inicial aos picos do difratograma experimental realizando sucessivas interações entre as duas curvas minimizando assim uma função que depende dos pontos e da diferença entre as intensidades das curvas observadas e calculadas.

A função a ser minimizada é S_y dada pela equação 6.

$$S_y = \sum_i^N w_i (y_{io} - y_{ic})^2$$

Equação 6

Nesta equação i é o primeiro e N é o último ponto da curva, w_i é um peso estatístico referente a cada ponto da curva, y_{io} é a intensidade observada e y_{ic} é intensidade calculada.

O método de refinamento Rietveld então é em essência um método que define as equações que fornecem as intensidades e formas dos picos da curva teórica e depois ajusta (melhora, refina) os valores das variáveis dessas equações para ajustá-la ao perfil observado, daí o nome refinamento.

No entanto o ajuste, ou seja, o refinamento é apenas uma etapa do processo total. As variáveis ou parâmetros ajustados devem ser analisados para ser determinado se estão coerentes. Essa segunda etapa é feita através da análise dos fatores de qualidade de ajuste, ou

fatores de confiabilidade, que fornecem a qualidade do refinamento, são eles R_p , R_{wp} , R_{exp} e χ^2 .

O *Fator de Perfil* (R_p), dado pela equação 7, está relacionado com a estrutura cristalina, pois contém a intensidade integrada dos perfis observados e calculados, logo esse parâmetro pode ser utilizado para avaliar a qualidade dos parâmetros estruturais que foram refinados.

$$R_p = \frac{\sum_i |Y_{io} - Y_{ic}|}{\sum_i Y_{io}}$$

Equação 7

O *Fator de Perfil Ponderado* (R_{wp}) dado pela equação 8 é um fator que quanto mais tende ou converge para valores pequenos mais os parâmetros ajustados tendem a uma melhor qualidade.

$$R_{wp} = \left[\frac{\sum_i w_i (Y_{io} - Y_{ic})^2}{\sum_i w_i (Y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Equação 8

O *Fator Esperado* (R_{exp}) é dado pela equação 9 em que N é o número de pontos que são efetivamente utilizados no refinamento, já que há o desconto dos pontos da linha de background ou linha de base, P é o número da quantidade de parâmetros refinados. Este fator de qualidade é o valor mínimo que R_{wp} deve atingir, ou seja, é o valor estatístico esperado para R_{wp} .

$$R_{exp} = \left[\frac{(N-P)^2}{\sum_i w_i (Y_{io})^2} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Equação 9

O *Fator χ^2* (Goodness of Fit - GoF) dado pela equação 10 é um fator de qualidade muito usual, quanto mais próximo de 1 o seu valor, significa que mais preciso é o ajuste realizado no refinamento. Esse fator é responsável por realizar uma comparação entre os fatores (R_{wp}) e (R_{exp}).

$$\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2$$

Equação 10

Apesar dos fatores de qualidade, descritos acima, fornecerem a confiabilidade do refinamento deve-se lembrar que eles são essencialmente numéricos, portanto é importante que o operador que esteja realizando o refinamento analise visualmente os gráficos a fim de verificar se estão realmente em bom ajuste para uma melhor confiabilidade dos resultados [ANDRADE, A. B., 2016; KINAST, E. J., 2000; DIAMANTINO, F. R., 2016, FERREIRA, R. F., 2012].

Método de Tamanho de Cristalito

O tamanho médio dos cristalitos pode ser calculado utilizando a equação de *Scherer* (Equação 11) com base na largura à meia altura dos picos de difração, já que são inversamente proporcionais, de modo que para cristais bem espessos os picos de difração são mais estreitos e vice versa.

$$\langle D \rangle = \frac{k \cdot \lambda}{\beta_{tam} \cdot \cos \theta}$$

Equação 11

nesta equação D é o tamanho médio do cristalito, k é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, β_{tam} é a largura à meia altura máxima (do inglês Full Width at Half Maximum - FWHM) devido à contribuição do tamanho dos cristalitos e θ é o ângulo de Bragg [BATISTA, A. M. L., 2018].

Método de Estresse de rede

O estresse de rede ou microdeformação pode ser calculado pela equação de Stokes-Wilson que também é baseada na largura à meia altura dos picos de difração.

$$\langle \epsilon \rangle = \frac{\beta_{def}}{4 \cdot \tan \theta}$$

Equação 12

na qual ε é a microdeformação, β_{def} é a largura à meia altura do pico devido à contribuição da microdeformação e θ é o ângulo de Bragg [BARBOSA, C. C. S., 2018].

O refinamento pelo método de Rietveld foi realizado utilizando o Programa FullProf Suite 2k Versão 6.3 e suas interfaces WinPlot e EdPCR de Setembro de 2018 desenvolvido por Juan Rodríguez-Carvajal e Thierry Roisnel. O programa encontra-se disponível gratuitamente para download no seguinte endereço eletrônico: <https://www.ill.eu/sites/fullprof/php/downloads.html>.

3.2.3 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman, baseia-se no efeito Smekal-Raman que foi previsto por *Adolf Gustav Stephan Smekal* em 1923. No entanto o efeito só foi observado experimentalmente em 1928 pelo físico indiano *Chandrasekhara Venkata Raman* que foi laureado em 1930 com o Prêmio Nobel de Física pelos seus trabalhos sobre dispersão da luz e descoberta do efeito que leva o seu nome. É uma das muitas técnicas espectroscópicas que possibilitam a análise e compreensão de diversos materiais, devido à capacidade de interação entre a radiação e matéria, pois átomos e moléculas podem absorver e/ou emitir energia em alguma região do espectro eletromagnético [ALMEIDA, M. R., 2015].

Quando um determinado material é irradiado com luz monocromática, a onda eletromagnética que o atinge sofre alguns efeitos (figura 8), o primeiro e não menos importante é a reflexão, fenômeno no qual a luz volta a se propagar no meio de origem após incidir sobre a superfície. O segundo é a transmissão, fenômeno no qual a luz propaga-se pelo interior do material após penetrar na superfície.

No entanto as ondas que são transmitidas pelo interior do material podem sofrer outros tipos de efeitos, um deles é a absorção, fenômeno no qual a energia das ondas eletromagnéticas é transferida para o material que pode ser, por exemplo, convertida em energia térmica. O outro é a retransmissão, fenômeno no qual a energia das ondas que havia sido absorvida, é emitida pelo material na forma de radiação novamente. Esta “nova” radiação emerge espalhada em várias direções com frequências e consequentemente comprimentos de onda não mais necessariamente iguais àquela incidente.

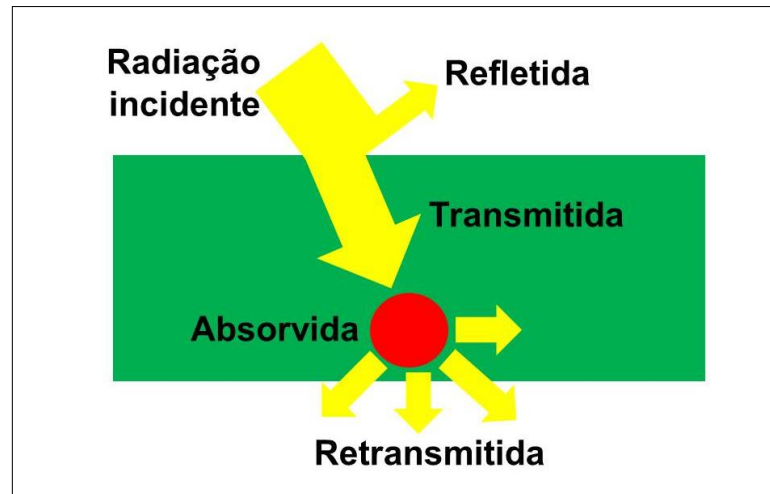


Figura 8 - Representação da interação da luz com um meio material
Fonte: Própria (2020)

O fenômeno em que as ondas emergem em maior quantidade e com mesmo comprimento de onda daquelas incidentes é conhecido como espalhamento Rayleigh, este espalhamento é elástico (sem trocas de energia entre as ondas e o material), portanto as ondas espalhadas não carregam informação sobre o mesmo. O fenômeno em que as ondas emergem em menores quantidades e possuem comprimentos de onda diferentes daquelas incidentes é o espalhamento Raman, este é um espalhamento inelástico (com trocas de energia entre as ondas e o material), consequentemente as ondas espalhadas carregam informação sobre ele.

Os processos de espalhamento Raman podem ser classificados em duas formas distintas. Quando a frequência das ondas espalhadas é menor que a das ondas incidentes, o espalhamento é chamado de Stokes, nesse caso o material absorve energia que é retirada do campo de radiação incidente. Quando a frequência das ondas espalhadas é maior, denomina-se espalhamento anti-Stokes e nesse caso o material cede energia para o campo da radiação emitida.

Os processos de espalhamento Raman podem ser entendidos a partir de análise baseada no eletromagnetismo, uma vez que a atividade Raman está relacionada com as variações de momento de dipolo (P) que são induzidas pelo campo elétrico (E) de radiação incidente. A solução, para um campo elétrico oscilante, de uma equação de propagação de ondas eletromagnéticas pode ser dada pela equação 13:

$$E = E_0 \cdot \cos(2\pi\omega_0 t)$$

Equação 13

Nesta equação (E_0) é a amplitude do campo elétrico antes de interagir com o material, (ω_0) é a frequência da onda e t é o tempo de propagação da onda.

O campo elétrico oscilante incidente no material provoca, nas moléculas deste, momentos de dipolos induzidos (P) dados pela equação 14, na qual (α) é conhecido como fator de polarizabilidade e está relacionado com a capacidade de distorção da nuvem eletrônica dos átomos dessas moléculas:

$$P = \alpha \cdot E$$

Equação 14

A polarizabilidade pode ser relacionada com as vibrações dos núcleos dos átomos, pois estão constantemente oscilando em torno de um ponto de equilíbrio, devido á propriedade dos materiais acima do zero absoluto (0K) possuir movimento vibracional por causa de sua energia térmica. Os movimentos desses núcleos influenciam o comportamento da nuvem eletrônica e nesse caso induzem flutuações (variação) no fator de polarizabilidade com frequências que são proporcionais aos modos normais de vibração do material. Se o átomo vibra com frequência ω_v o deslocamento q do núcleo pode ser dado pela equação 15:

$$q = q_0 \cdot \cos(2\pi\omega_v t)$$

Equação 15

A polarizabilidade pode ser considerada então como sendo uma função linear da posição q do núcleo em um dado tempo e se for expandida em série fica, até o termo de primeira ordem, descrita pela equação 16, na qual α_0 é a polarizabilidade na posição de equilíbrio e o segundo termo é a variação da polarizabilidade q em função da posição de equilíbrio.

$$\alpha = \alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots$$

Equação 16

Substituindo a equação 16 na equação 14:

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq}\right)_0 q + \dots \right] \cdot E$$

Equação 17

Substituindo as equações 13 e 15 na equação 17:

$$P = \left[\alpha_0 + \left(\frac{d\alpha}{dq} \right)_0 q_0 \cdot \cos(2\pi\omega_\nu t) + \dots \right] \cdot E_0 \cdot \cos(2\pi\omega_0 t)$$

Equação 18

Multiplicando e considerando a seguinte regra de cossenos:

$$\cos(a) \cdot \cos(b) = \frac{1}{2} [\cos(a+b) + \cos(a-b)]$$

Equação 19

Obtêm-se a nova polarização do meio modificada por causa da incidência de radiação:

$$P = \alpha_0 E_0 \cdot \cos[2\pi\omega_0] + \frac{1}{2} \left(\frac{d\alpha}{dq} \right) q_0 E_0 \cdot \{ \cos[2\pi(\omega_0 + \omega_\nu)t] + \cos[2\pi(\omega_0 - \omega_\nu)t] \} + \dots$$

Equação 20

O primeiro termo na equação depois da igualdade representa o espalhamento elástico da luz (Rayleigh), já que a frequência ω_0 da onda não muda. Os demais termos são atribuídos ao espalhamento inelástico (Raman), de modo que o segundo termo representa o espalhamento Raman de primeira ordem, Stokes ($\omega_0 - \omega_\nu$) e anti-Stokes ($\omega_0 + \omega_\nu$). Os outros termos da equação são também espalhamentos Raman, mas de ordem superior, nos quais o processo de variação das frequências é cada vez menor e neste caso podem ser desconsiderados.

Os mecanismos de emissão podem ser observados na figura abaixo em que os estados vibracionais de uma molécula recebem energia, passa para um estado virtual e emite essa energia na forma de luz espalhada das três formas citadas acima, Rayleigh (sem trocas de energia) e Raman Stokes e anti-Stokes (com trocas de energia) [ALMEIDA, M. R., 2015; RODRIGUES, A. G., e GALZERANI, J. C., 2012; SALA, O., 2008].

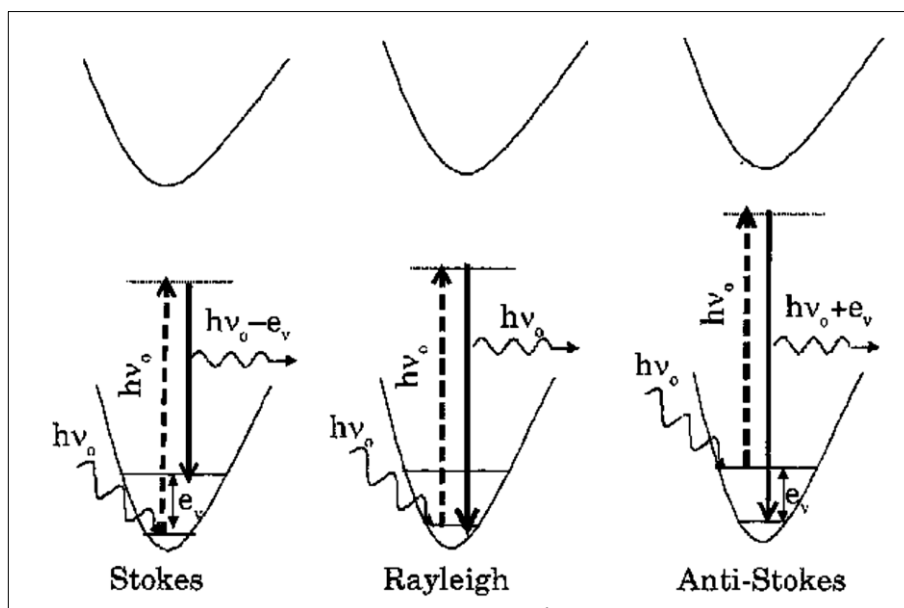


Figura 9 - Esquema dos mecanismos de espalhamento

Fonte: Adaptado de SALA, O., (2008)

As medidas de espectroscopia Raman analisadas neste trabalho foram coletadas utilizando um Espectrofotômetro Bruker, modelo SENTERRA, usando como fonte de excitação um laser HeNe com comprimento de onda de 632,8 nm.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo da dissertação são apresentados os resultados das Sínteses e das medidas de Difração de Raios-X (DRX), Refinamento Rietveld (RR) dos difratogramas e Espectroscopia Raman. As medidas foram realizadas em amostras de óxido de zinco (ZnO) puro e dopado com diferentes concentrações nominais de cério, sintetizadas via rota hidrotermal assistida por micro-ondas.

São apresentadas ainda as análises e formulações de hipóteses na tentativa de explicar os resultados que são inferidos a partir do conjunto de medidas.

O fator indeterminado “ δ ” apresentado na fórmula química do óxido de zinco é utilizado neste trabalho, pois o ZnO pode ser considerado um semiconductor não estequiométrico apresentando a tendência de formar naturalmente metal em excesso ($\text{Zn}_{1+\delta}\text{O}$) ou deficiência de oxigênio ($\text{ZnO}_{1-\delta}$). Quando há metal em excesso este incorpora-se na rede do ZnO em forma de interstícios de zinco (Zn_i) produzindo vacâncias de oxigênio (V_o) [PEIXOTO, D. A., 2018].

4.1 SÍNTESE

A rota de síntese hidrotermal assistida por micro-ondas apresentou-se eficaz para a produção dos nanocristais de óxido de zinco puro e dopados.

A abaixo, na tabela, encontra-se a relação das amostras estudadas, descritas em função da concentração nominal teórica dos átomos.

Tabela 3 - Relação das amostras estudadas

Concentração Nominal de Ce	$\text{Zn}_{(\%)}\text{Ce}_{(\%)}\text{O}_{1-\delta}$	ZnO: XCe	ZnO: (%)Ce
X= 0.00	ZnO	ZnO	ZnO
X= 0.03	$\text{Zn}_{0,97}\text{Ce}_{0,03}\text{O}_{1-\delta}$	ZnO: 0,03Ce	ZnO: 3Ce
X= 0.06	$\text{Zn}_{0,94}\text{Ce}_{0,06}\text{O}_{1-\delta}$	ZnO: 0,06Ce	ZnO: 6Ce
X= 0.10	$\text{Zn}_{0,90}\text{Ce}_{0,10}\text{O}_{1-\delta}$	ZnO: 0,10Ce	ZnO: 10Ce
X= 0.15	$\text{Zn}_{0,85}\text{Ce}_{0,15}\text{O}_{1-\delta}$	ZnO: 0,15Ce	ZnO: 15Ce

Fonte: Própria (2020)

4.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX)

Para caracterizar a estrutura dos cristais de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) identificando suas fases, ou seja, o arranjo dos átomos no material, bem como obter outras informações relevantes, foram realizadas medidas de DRX. Os padrões de DRX das amostras são apresentados no gráfico 1 com todos os picos permitidos para a estrutura Hexagonal do tipo Wurtzita, grupo espacial $P6_3mc$ indexados de acordo com a base de dados de estruturas cristalinas inorgânicas, (ICSD, do inglês *Inorganic Crystal Structure Database*) sob código de registro N°290968.

Os picos obtidos nos difratogramas são correspondentes às famílias dos planos cristalinos: {100}, {002}, {101}, {102}, {110}, {103}, {200}, {112}, {201} e {004} [GOMES, M. A., 2014; PEIXOTO, D. A., 2018; SANTANA, G. C., 2017]. Inicialmente não foram observados picos referentes a fases secundárias nas amostras, sendo um indicativo de que os átomos de cério foram incorporados com sucesso à matriz hospedeira de ZnO, ocupando os sítios de zinco ou interstícios [SILVA, R. T., 2015; ISMAIL, A. S., *et al*, 2017]. Isso indica ainda que as quantidades de cério dopante estiveram abaixo dos limites de solubilidade [OBEID, M. M., *et al.*, 2019].

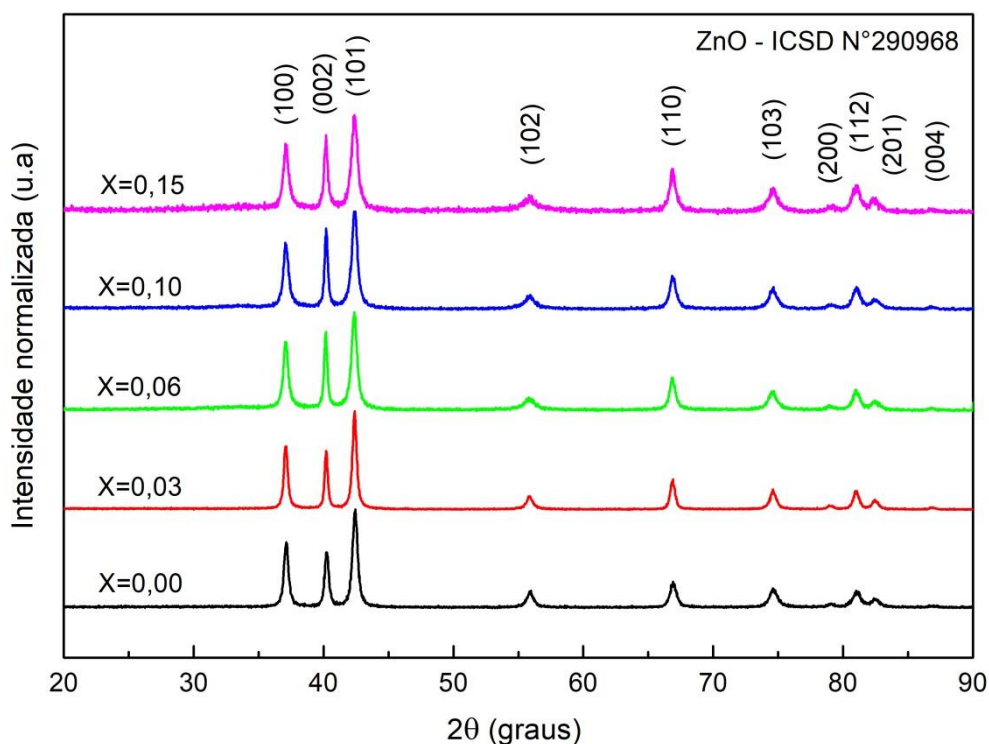


Gráfico 1 - DRX do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}$
Fonte: Própria (2020)

Pode ser observado nos difratogramas, variações na posição angular 2θ , na intensidade e na largura à meia altura dos picos das amostras de ZnO dopadas em comparação com a amostra de ZnO não dopada.

Os deslocamentos da posição dos picos dos difratogramas podem ser percebidos mais nitidamente no gráfico 2 a seguir. Essas mudanças na posição angular 2θ são originárias de expansões e contrações da rede cristalina, pois quando uma rede é perturbada por agentes externos, como átomos dopantes, ela pode se expandir ou contrair. Ao contrair-se provoca o deslocamento dos picos para ângulos mais altos e ao expandir-se acontece o deslocamento dos picos para ângulos mais baixos, conforme prevê a equação de Bragg (equação 5), na qual o ângulo “ θ ” é inversamente proporcional às distâncias interplanares “ d_{hkl} ”.

O sutil deslocamento dos picos (100) para ângulos mais baixos conforme é aumentada a concentração nominal de cério sugere que há aumento das distâncias interplanares da família de planos {100} e consequentemente dos parâmetros de rede, isso significa que a célula unitária (Wurtzita) está ficando mais larga com o cério provavelmente ocupando os sítios do 2b do zinco ou interstícios e provocando estresse na rede já que os íons de Ce^{3+} (1,03 Å) e Ce^{4+} (0,97 Å) são bem maiores que os íons de Zn^{2+} (0,74 Å) [OBEID, M. M., *et al.*, 2019; FAISAL, M., *et al.*, 2013; MEDDOURI, M., *et al.*, 2016].

Pode-se observar que esse pico, na amostra de ZnO com concentração de cério $x=0,03$, desloca-se bastante para ângulos mais baixos em comparação com o ZnO não dopado, no entanto esse deslocamento para as outras amostras com maiores concentrações de cério ($x=0,06$; $x=0,10$; $x=0,15$) não segue uma relação aparentemente linear em acordo com a lei de Vegard que prevê que quando uma matriz cristalina sofre incorporação de dopante por substituição, a rede cristalina deve aumentar ou diminuir linearmente em função da quantidade de dopante, no caso do cério (átomo maior) a rede deve se expandir fazendo com que os picos se desloquem para ângulos mais baixos [NAKRELA, A., *et al.*, 2016].

Esse efeito de não linearidade pode indicar que o cério não está provocando significativas distorções na rede hospedeira de ZnO ou ainda que está sendo incorporado à matriz de ZnO em quantidades diferentes das esperadas nas amostras com concentrações nominais igual e acima de 6% de dopante, no entanto são necessárias mais informações para confirmar ou descartar essas hipóteses.

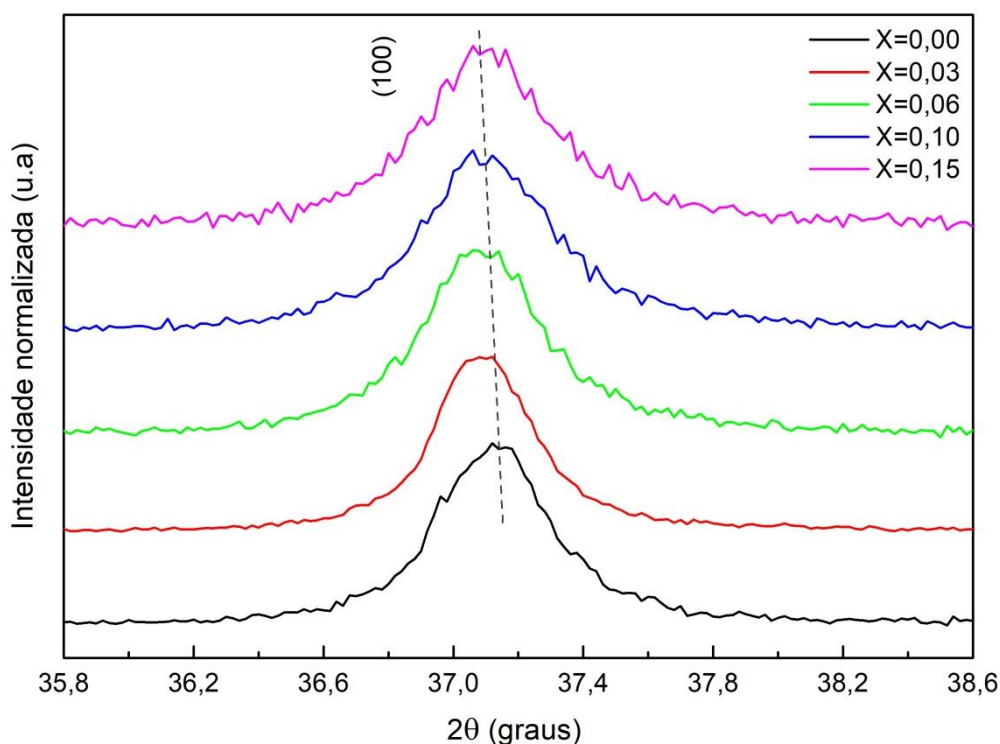


Gráfico 2 - DRX do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ com destaque no pico (100)

Fonte: Própria (2020)

O aumento da intensidade relativa dos picos está destacado no gráfico 3 para os picos (002) posição $2\theta \approx 40,2^\circ$ e (110) posição $2\theta \approx 66,9^\circ$. O pico que mais aumenta de intensidade em comparação com os demais é o (002), ou seja, ao longo do eixo c. Isso pode ser explicado pelo aumento do tamanho do cristalito na direção [001] da estrutura hexagonal, já que é uma direção preferencial de crescimento, pois este é o plano com menor energia livre superficial [GONÇALVES, R. S., 2016].

Foi relatada ainda a possibilidade de que haja crescimento dos cristais nas direções [100], [101] e [110]. Esse tipo de crescimento depende das condições de produção das amostras, tais como: tempo, pressão, ambiente da reação química, dentre outros, o que poderia explicar o aumento também da intensidade do pico (110) [GONÇALVES, R. S., 2016; GOMES, M. A., 2014; SANTANA, G. C., 2017].

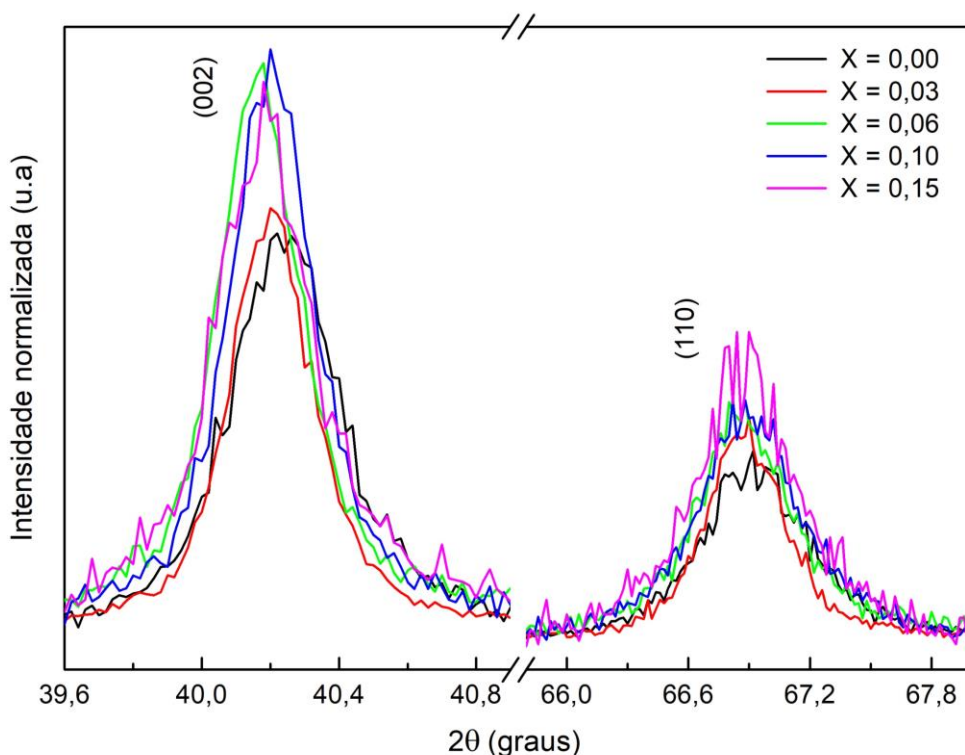


Gráfico 3 - DRX do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ com destaque nos picos (002) e (110)
Fonte: Autoria própria (2020)

Foram observadas mudanças na largura à meia altura máxima (FWHM, do inglês Full Width at Half Maximum) dos picos do difratograma, esse efeito está destacado no gráfico 4. Isso pode ocorrer devido ao erro instrumental, as variações nas quantidades de defeitos como os átomos de cério dopante, interstícios (Zn_i) provocados por excesso de metal (Zn_{1+x}O), vacâncias (V_o) que são deficiências de oxigênio ($\text{ZnO}_{1-\delta}$), micro deformação que são átomos ligeiramente deslocados dos seus locais de equilíbrio de maneira não uniforme, dentre outros [PEIXOTO, D. A., 2018]. Conforme prevê a equação de Stokes-Wilson (equação 12), quanto mais defeitos há em um cristal, maior é o alargamento dos picos do difratograma desse cristal. Como a concentração de dopante (defeitos extrínsecos) está aumentando é esperado também o aumento da largura à meia altura máxima (FWHM) dos picos do difratograma [NAFEES, M., *et al*, 2012].

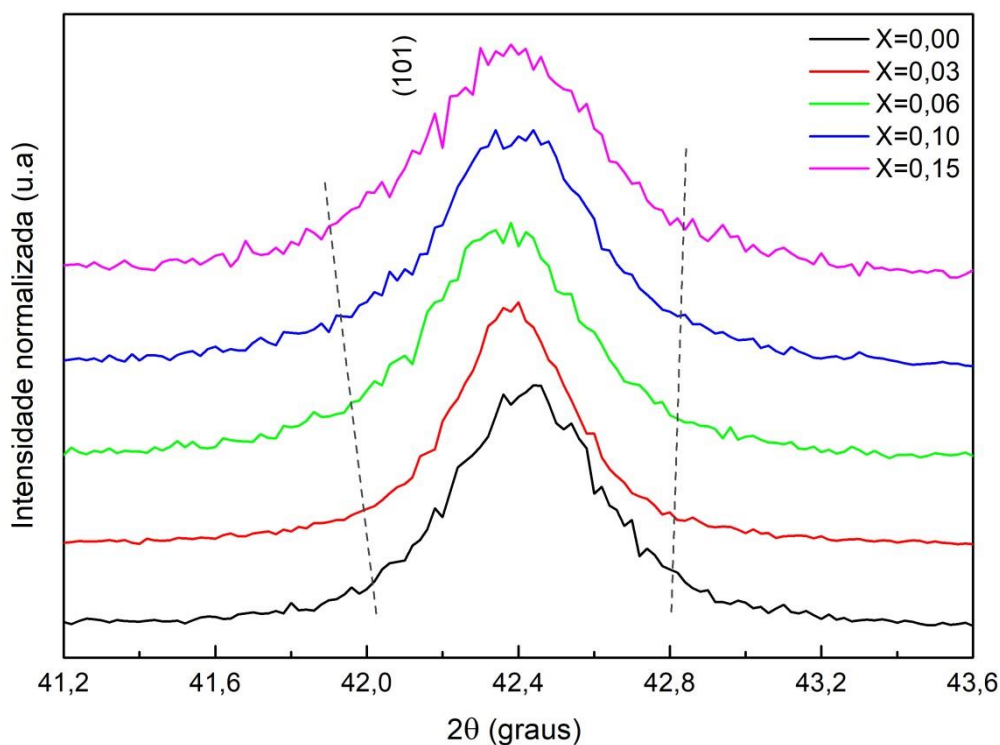


Gráfico 4 - DRX do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ com destaque no pico (101)
Fonte: Própria (2020)

O gráfico 1 foi analisado minuciosamente com intuito de identificar quaisquer possíveis fases secundárias que estivessem ali presentes, mas com intensidade muito baixa. O gráfico 5 é um zoom da região $25^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$ do gráfico 1, no qual pode ser observada em 2θ uma discreta elevação próximo de 34° para as amostras de ZnO com concentrações igual e superior a 6% de cério.

A intensidade relativa do pico extra é muito baixa quando comparado aos picos já indexados do ZnO que estão na região do zoom, esse efeito pode ser devido aos cristais que deram origem ao pico extra possuir tamanhos muito pequenos que pouco contribuiria para a formação de um pico com uma alta intensidade. O pico também é largo, sugerindo que há muitos defeitos nos cristais ou ainda que seja uma fase amorfa, já que o pico é bastante largo apesar de pequeno.

Esse pico não é pertencente à estrutura wurtzita, mas ainda poderia ser dos cristais de óxido de zinco, já que o ZnO pode formar outras duas fases bem conhecidas, a blenda de zinco (Zinc-Blend) e a sal gema (Rock-Salt). No entanto como já mencionado anteriormente o ZnO forma a estrutura de blenda de zinco apenas por crescimento epitaxial sobre um substrato com estrutura cúbica, e a rota de síntese neste trabalho foi a hidrotermal assistido por micro-

ondas, ou seja, o ZnO não cresceu sob um substrato de fase cúbica portanto não poderia formar tal fase.

Para a formação de ZnO com a estrutura sal gema seria necessário que ele estivesse crescendo sob pressões da ordem de 10 GPa o que não ocorreu pois a câmara de reação do micro-ondas usada neste trabalho só atinge pressões da ordem de Mpa, portanto o ZnO também não poderia formar tal estrutura.

Logo o pico pode ser de alguma impureza, de algum aglomerado de cério ou zinco ou ainda de outra estrutura cristalina, uma possibilidade seria CeO_2 [OBEID, M. M., *et al.*, 2019; FAISAL, M., *et al.*, 2013; MEDDOURI, M., *et al.*, 2016], mas para confirmar isso são necessários mais dados.

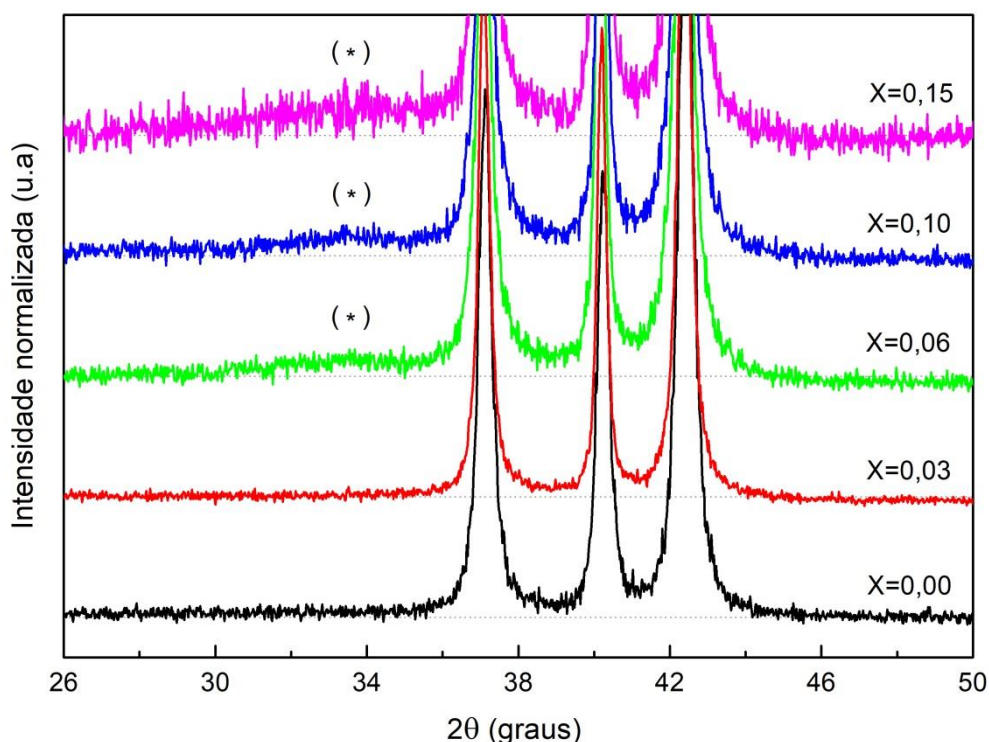


Gráfico 5 - DRX do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ com destaque na fase secundária
Fonte: Própria (2020)

É sabido que a técnica de difratometria de raios X não possui sensibilidade suficiente para detectar fases que podem existir em quantidades muito pequenas ou ainda possuir tamanhos de monodomínios menores que os comprimentos de onda dos raios-X [OBEID, M. M., *et al.*, 2019], portanto foram realizados Refinamentos Rietveld e medidas de Espectroscopia Raman para investigar a possível formação dessas fases, esses dados serão discutidos nos próximos capítulos.

4.3 REFINAMENTO RIETVELD (RR)

Os padrões de difração de raios-X foram refinados pelo método de Refinamento Rietveld (RR) para obtenção de informações relevantes acerca do material estudado como: parâmetros de rede, volume de célula unitária, posições atômicas, tamanho dos cristais e etc.

A tabela 4 contém os fatores de qualidade ou confiabilidade dos refinamentos, todos os fatores estão em boa margem. O Qui quadrado (χ^2) está abaixo do valor de 2.5 para todas as amostras e o Goodness-of-Fit (GoF) está abaixo de 1.6 conforme é esperado, já que quanto mais próximo de 1 melhor [PRAZAD, K., e JHA, A. K., 2009].

Tabela 4 - Fatores de qualidade do RR do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$

Fatores	x=0,00	x=0,03	x=0,06	x=0,10	x=0,15
R _p	19.0	20.0	28.4	26.3	35.9
R _{wp}	23.7	22.3	30.6	28.3	36.5
R _{exp}	15.8	15.7	19.5	18.7	27.3
GoF	1.5	1.4	1.6	1.5	1.3
χ^2	2.24	2.03	2.46	2.28	1.78
Rf - Fator	5.75	7.60	9.23	8.77	12.7
Bragg - Fator	5.19	6.55	6.15	6.23	7.95

Fonte: Autoria própria (2020).

O gráfico 6 contém os padrões de DRX refinados pelo método de Refinamento Rietveld no qual pode ser identificado o padrão de difração observado ou experimental (Y_{obs}), o padrão de difração calculado (Y_{calc}), as posições de Bragg e o resíduo entre os padrões observados e calculados ($Y_{\text{obs}} - Y_{\text{calc}}$) para as amostras estudadas.

Pode-se observar que os padrões calculados (linha preta) estão, visualmente, em bom ajuste com os padrões experimentais (pontos em vermelho) e todos os picos estão centralizados nas posições de Bragg, esses resultados são mais um indício de que as amostras possuem estrutura hexagonal do tipo wurtzita do grupo espacial $P6_3mc$ confirmando os resultados de DRX já que o perfil a ser refinado, fornecido inicialmente ao programa FullProf, é correspondente a essa estrutura.

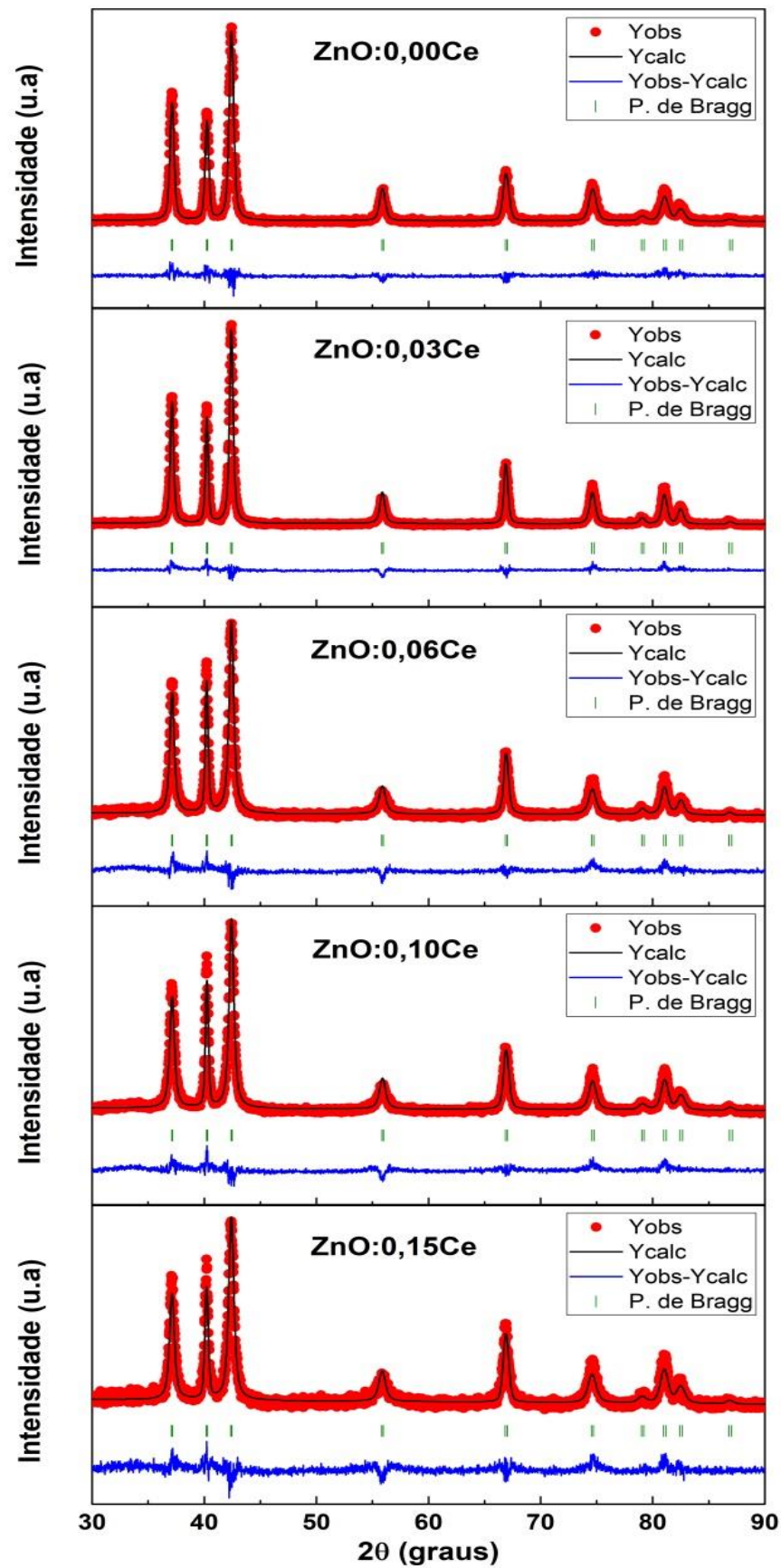


Gráfico 6 - Refinamento Rietveld do DRX do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$
 Fonte: Própria (2020)

Os parâmetros obtidos a partir do refinamento do difratogramas estão contidos na tabela 5 na qual podem ser observadas variações nos valores dos parâmetros indicando que o cério provocou muitas mudanças na estrutura do ZnO.

Tabela 5 - Parâmetros refinados do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$

Parâmetros	x=0,00	x=0,03	x=0,06	x=0,10	x=0,15
a=b (Å)	3.2419	3.2440	3.2520	3.2523	3.2543
c (Å)	5.1959	5.1995	5.2166	5.2150	5.2199
c/a	1.6027	1.6028	1.6041	1.6034	1.6040
Z - O ²⁻	0.3862	0.3890	0.3933	0.4008	0.4081
ρ (g/cm ³)	5.715	5.823	5.887	6.029	6.177
Vol (Å ³)	47.295	47.389	47.781	47.772	47.876
<D> (nm)	30.35	31.93	22.52	24.05	26.70
< ϵ > (10 ⁻⁴)	3.00	1.25	1.11	1.99	2.88

Fonte: Própria (2020)

A densidade do material aumenta com o incremento de cério, o volume da célula unitária também aumenta, mas não muito permanecendo em torno de 47 Å³ (gráfico 7), isso indica que os íons de cério geram distorção na matriz de ZnO, efeito já esperado devido à diferença de dimensão entre os átomos de zinco e cério.

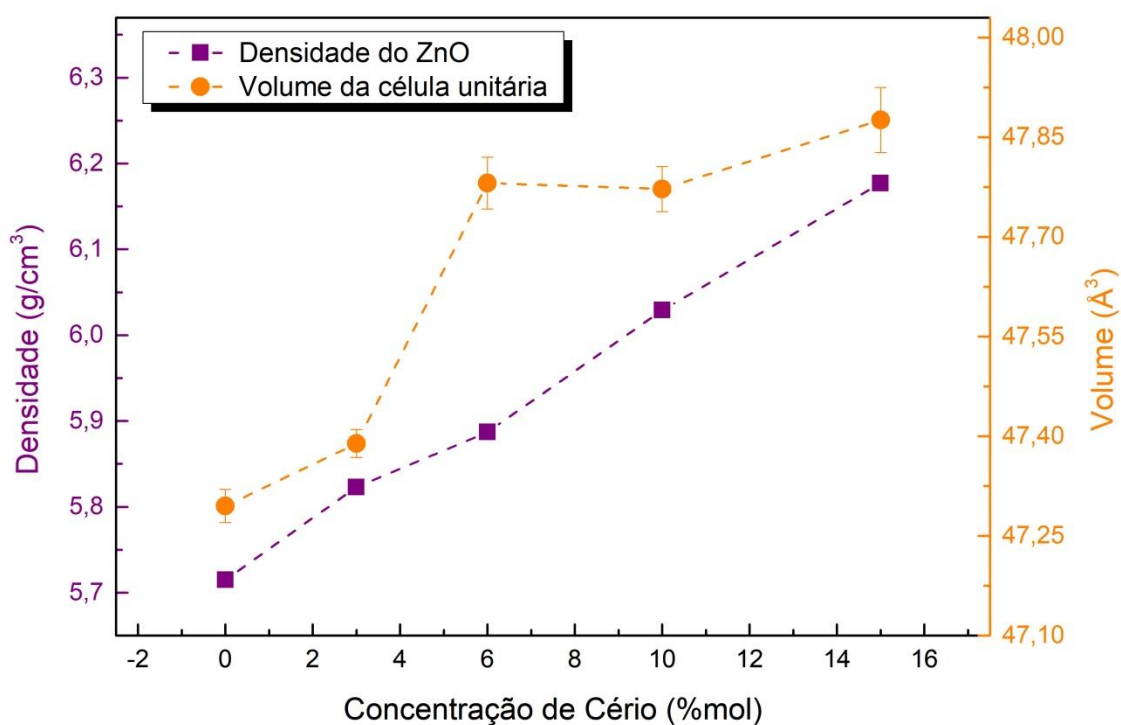


Gráfico 7 - Vol. da Célula e Densidade do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)

Fonte: Própria (2020)

Os valores de largura “a=b” e altura “c” variam bastante entre si (gráfico 8) mas mantendo a relação $c/a \sim 1,60$ variando apenas a terceira casa decimal, um parâmetro que está em bom acordo com o valor teórico [OBEID, M. M., *et al*, 2019; POLA-ALBORES, F., *et al*, 2011; BODKE, M., *et al*, 2018].

Como já discutido anteriormente é esperado que os valores dos parâmetros de rede aumentem de forma linear em acordo com a lei de Vegard, já que o cério tem raio iônico maior que o zinco e ocupa sua posição ou interstícios, mas não é isso que se observa. Há um grande aumento dos parâmetros até a amostra com 6% de cério, mas para concentrações maiores o aumento é bastante discreto.

O aumento dos parâmetros de rede até a amostra com 6% de cério pode estar relacionado às baixas quantidades de cério que são totalmente incorporadas pela matriz de ZnO já que este deve estar sendo incorporado nos sítios do zinco ou em sítios intersticiais [FAISAL, M., *et al*, 2013], no entanto o discreto aumento para as amostras com mais de 6% de cério pode estar relacionado à não incorporação do total de íons de cério na rede do ZnO. Esse efeito pode ser atribuído as diferença de dimensão e de carga entre os átomos de Zn^{2+} (0,74) e Ce^{3+} (1,03 Å) / Ce^{4+} (0,97 Å) fazendo com que apenas uma pequena quantidade desse dopante seja tolerada pela matriz aceitadora de ZnO [RHOUMA, F. I. H., *et al*, 2019].

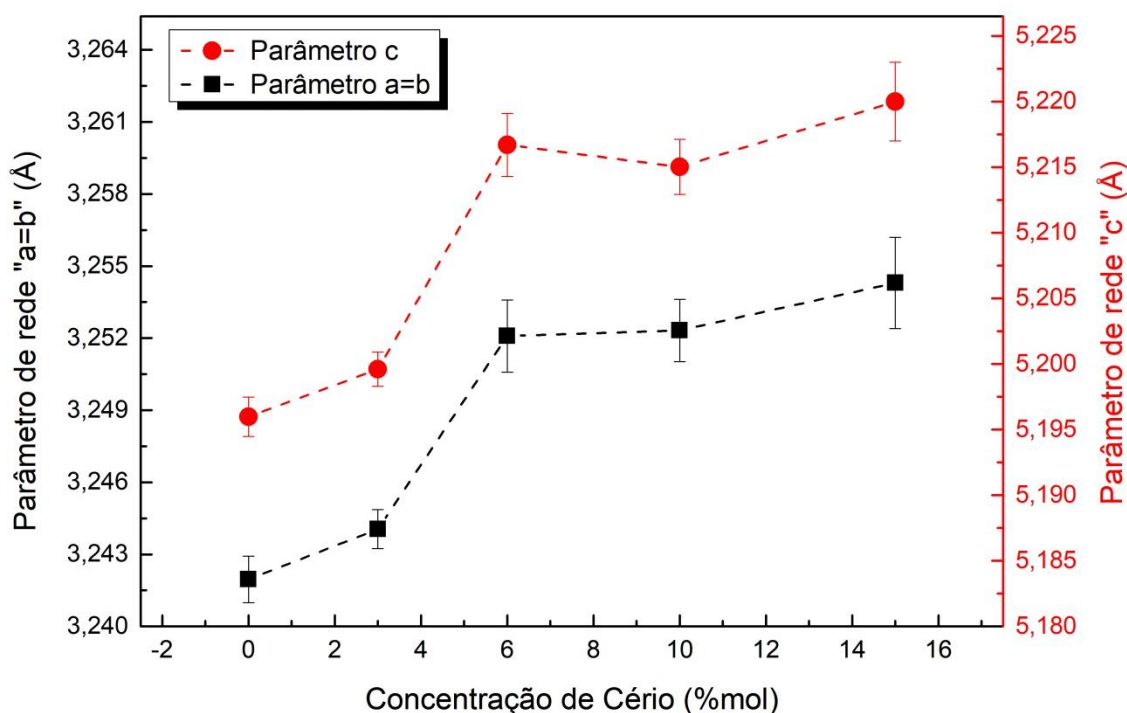


Gráfico 8 - Parâmetros de rede do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)
Fonte: Própria (2020)

Pode-se observar variações na posição da altura do oxigênio dentro da célula unitária do ZnO não dopado e dopado (gráfico 9) em função do incremento da concentração do cério dopante.

O aumento gradual da posição relativa do oxigênio dentro da célula acontece devido ao aumento da quantidade de cério ocupando, por substituição, as posições do zinco e/ou os interstícios. Como os átomos de cério são muito maiores que os átomos de zinco é esperado que este ocupe muito mais espaço que zinco, neste caso, provocando o deslocamento do oxigênio da sua posição habitual conforme o gráfico. Pode-se observar quanto maior são as quantidades de cério maior é o deslocamento sofrido pelos átomos de oxigênio. Esse dado reforça a ideia de que o cério está sendo incorporado à matriz cristalina do ZnO ocupando as posições do zinco e/ou interstícios, evidenciando a influência do cério dopante na estrutura do material.

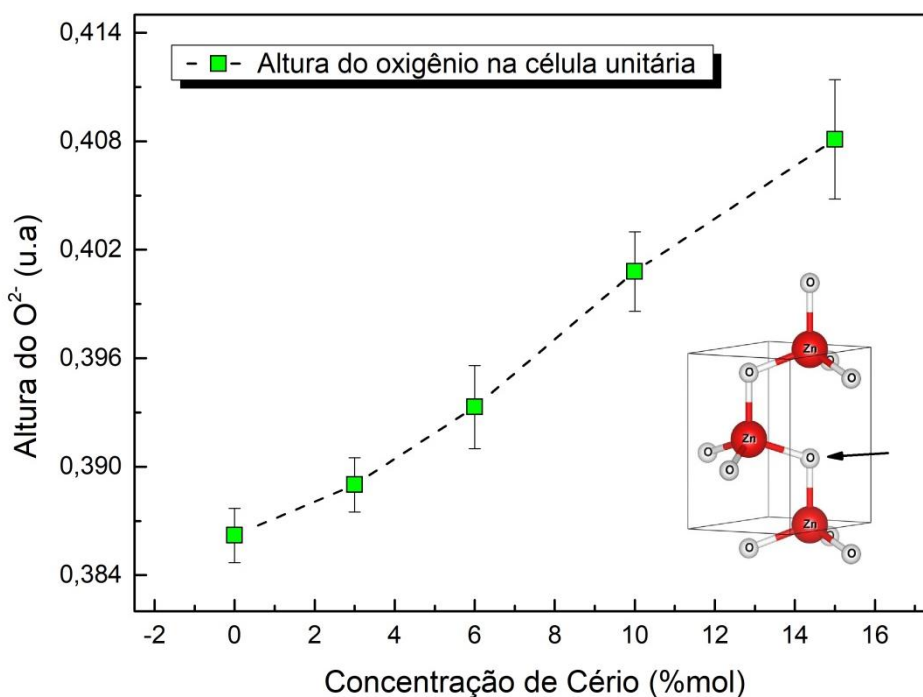


Gráfico 9 - Altura do oxigênio na célula do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)
Fonte: Própria (2020)

O incremento de cério na matriz de ZnO fez o tamanho médio dos cristalitos e o estresse de rede variarem (gráfico 10). Pode-se observar que para a amostra de ZnO não dopada o estresse é o mais alto, esse efeito pode estar relacionado com a alta quantidade de defeitos intrínsecos que o ZnO pode apresentar, como interstícios de zinco (Zn_i) e vacâncias de oxigênio (V_o) provocados por excesso de metal [PEIXOTO, D. A., 2018]. Pode-se

observar ainda que conforme é aumentada a concentração de cério o estresse tende a diminuir, mas logo depois volta a aumentar para as amostras com altas quantidades de cério 10% e 15%.

Já o tamanho médio dos cristalitos apresenta um ligeiro aumento para a amostra com 3% de cério em relação à amostra não dopada, mas depois esse tamanho permanece menor para as outras amostras, próximo de 25 nm, evidenciando que as diferentes quantidades de dopante contribuem para mudanças no tamanho médio dos cristalitos.

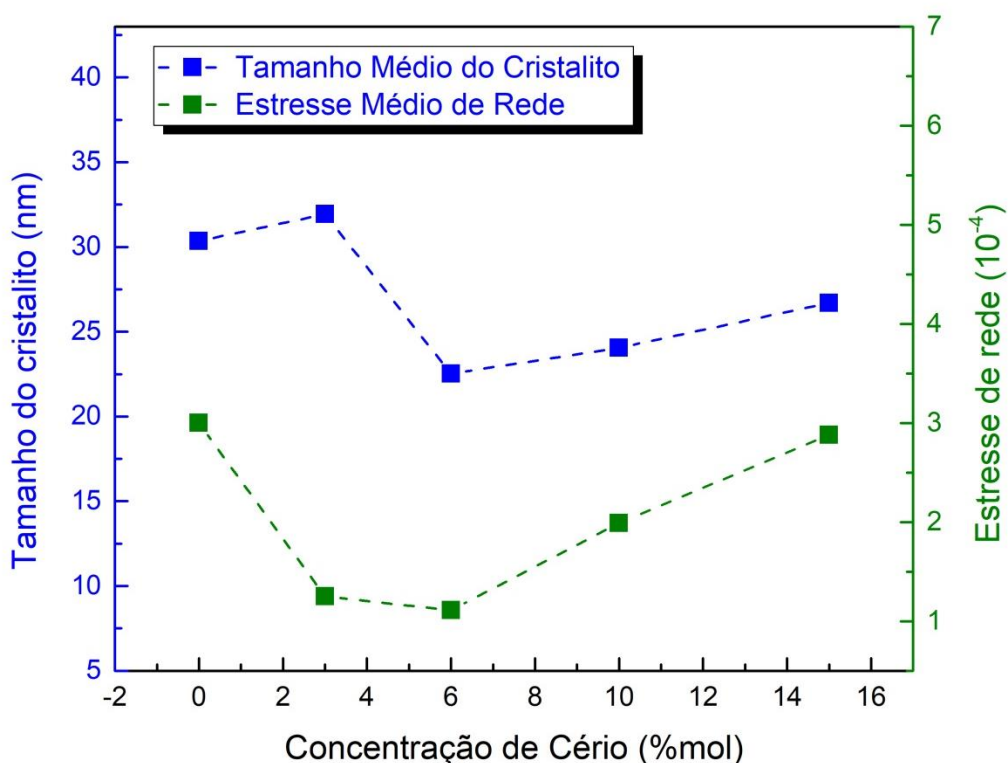


Gráfico 10 - Tamanho do Cristalito e Estresse de Rede do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)
 Fonte: Própria (2020)

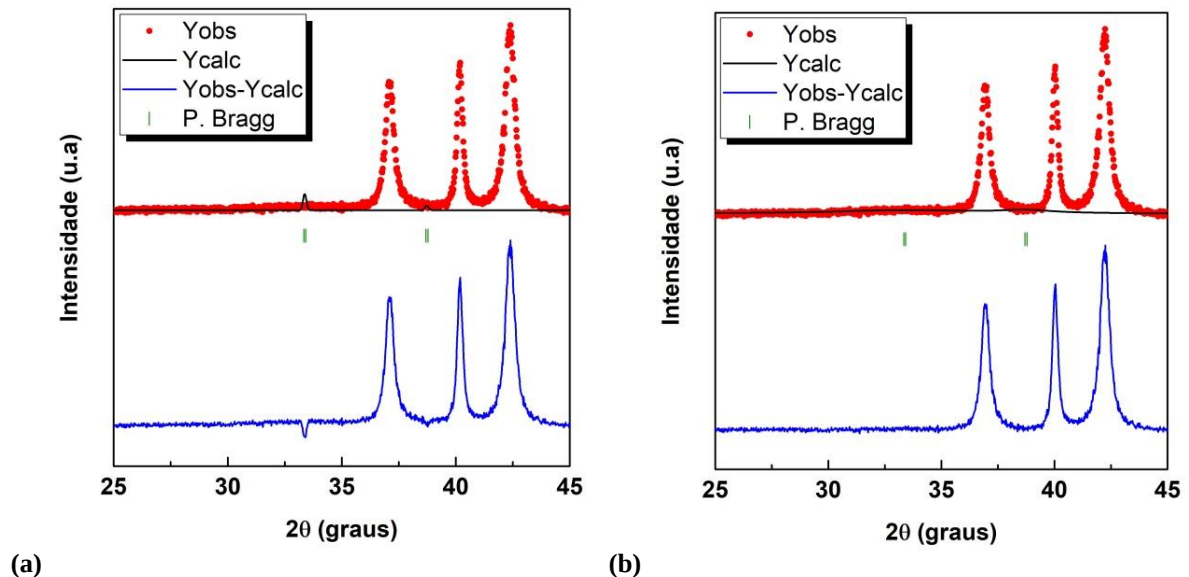
Foi realizado ainda um refinamento pelo método de Rietveld para tentar identificar a fase secundária que foi observada na posição $2\theta \approx 34^\circ$ nos difratogramas das amostras com concentração de cério igual e superior a 6%.

Foi levantada e descartada a hipótese de que o pico fosse originário de cristais de ZnO com estrutura diferente da wurtzita e foi levantada a hipótese de que fosse uma fase referente a impurezas, ou aglomerados de cério ou zinco ou ainda de cristais de CeO_2 já que não são de nenhuma fase conhecida de ZnO.

O refinamento foi realizado para a estrutura cúbica do tipo fluorita do CeO_2 para as amostras que apresentam o pico, no entanto a tentativa de refinar a possível fase secundária

foi frustrada, pois ao tentar refiná-la o programa não reconhecia a existência da fase já que o pico mais alto da fase possuía intensidade muito baixa, praticamente à mesma altura dos pontos da linha de base como pode ser observado nos gráficos 11 a e b, não sendo possível a confirmação nem o descarte da possibilidade de ser CeO_2 .

Portanto o pico ainda não pôde ser identificado permanecendo as hipóteses de ser originário de alguma impureza, aglomerados de cério ou zinco ou ainda de CeO_2 como reportado em outros trabalhos [LAMBA, R., *et al*, 2015; KANNADASAN, N., *et al*, 2014; MEDDOURI, M., *et al*, 2016].



(a) (b)
Gráfico 11 - Refinamento Rietveld da fase secundária da amostra de ZnO: 6%Ce: (a) antes de refinar a largura dos picos e (b) após refinar a largura
Fonte: Própria (2020)

4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN

Para obtenção de informações sobre os modos vibracionais normais das amostras de $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$) bem como outras informações relevantes, como modos vibracionais extras e distorções de rede que podem surgir devido a dopagem, foram realizadas medidas de espectroscopia Raman.

O gráfico 12 contém, em função da dopagem, os espectros Raman na região entre 180 cm^{-1} e 1000 cm^{-1} das amostras estudadas. Pode ser observado o surgimento, desaparecimento e variações nas intensidades e larguras dos picos. A presença desses efeitos

sugere que há deformações na rede do ZnO e que estão variando em função das quantidades de cério dopante.

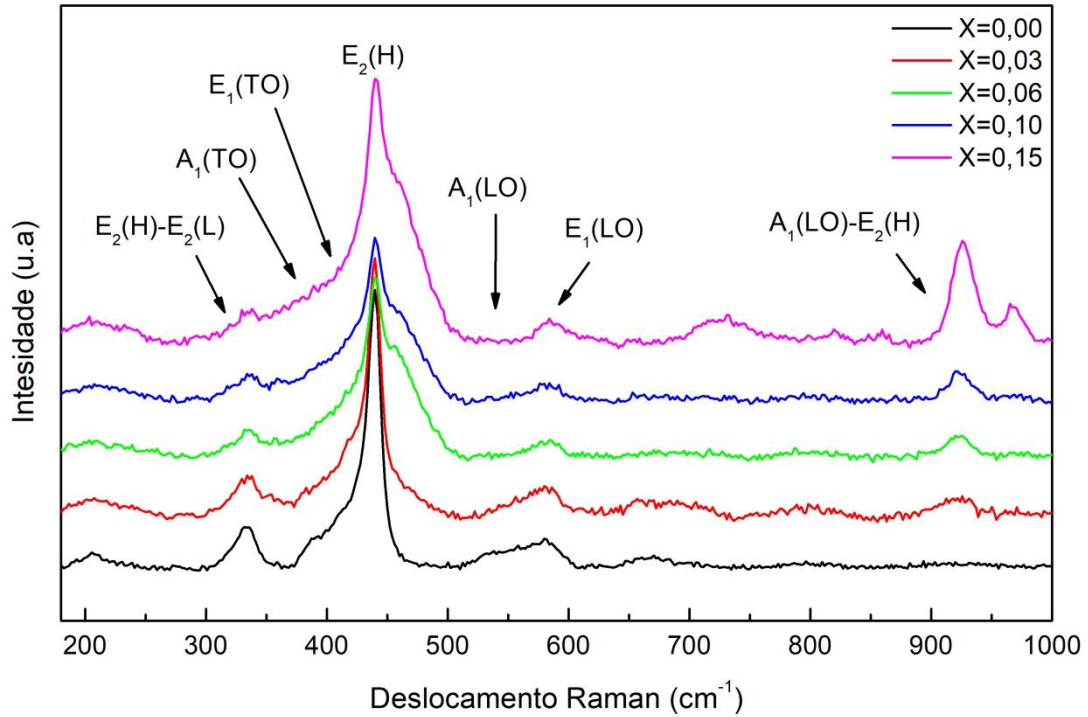


Gráfico 12 - Espectros Raman do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$
Fonte: Própria (2020)

Os fônons ópticos próximos do centro de zona de Brillouin (Γ) previstos pela teoria de grupo para a estrutura hexagonal wurtzita do ZnO, grupo espacial $P6_3mc$ e grupo pontual C_{6v}^4 com duas unidades de fórmula por célula unitária onde todos os átomos ocupam posições C_{3v} são $\Gamma_{\text{opt}} = A_1 + 2B_1 + 2E_2 + E_1$, onde o modo B_1 geralmente é inativo e os outros modos ativos. Os modos A_1 e E_1 são polares e divididos em fônons ópticos transversais (TO) e ópticos longitudinais (LO). O modo E_2 é dividido em dois, o modo E_2H (High) e o modo E_2L (Low) que são associados às vibrações das sub-redes dos átomos de oxigênios e zinco respectivamente [ETCHEVERRY, L. P., *et al*, 2018; CHAKRABORTY, M., *et al*, 2016].

Os modos vibracionais em 387.8, 410.4, 439.1, 536.4 e 579.8 cm^{-1} são atribuídos aos fônons dos modos fundamentais $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$, $E_2(\text{H})$, $A_1(\text{LO})$ e $E_1(\text{LO})$ respectivamente, modos característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO [RUSSO, V., *et al*, 2014; ETCHEVERRY, L. P., *et al*, 2018; CHAKRABORTY, M., *et al*, 2016]. Esses dados reforçam os resultados da difratometria de raios-X, e refinamento Rietveld, cujos perfis obtidos também são característicos da estrutura hexagonal do tipo wurtzita do ZnO.

Outros dois modos são observados em 333.7 e 922.8 cm^{-1} estes podem ser atribuídos a processos Raman de segunda ordem $E_2(\text{H})$ - $E_2(\text{L})$ e $A_1(\text{LO})$ - $E_2(\text{H})$ respectivamente [SOARES, V. A., *et al*, 2019; ALIM, K. A., *et al*, 2005; RUSSO, V., *et al*, 2014; KALAIEZHILY, R. K., *et al*, 2019].

O modo adicional foi observado em 205.5 cm^{-1} o modo está relacionado com a presença de vacâncias de oxigênio (V_{O}) na rede do ZnO dopado e não dopado e varia com o aumento do dopante o que sugere mudança na quantidade desses defeitos com o incremento de cério dopante [PEREIRA, M. F., *et al*. 2017].

O modo $A_1(\text{LO})$ está presente para o ZnO puro e diminui conforme é aumentado a dopagem até praticamente desaparecer na amostra com 15% de cério, enquanto o modo $E_1(\text{LO})$ segue variando sai forma e intensidade, as variações desses modos sugere que há mudanças das quantidades de vacâncias de oxigênio (V_{O}) ou zinco intersticial (Zn_i), já que são associados a presença desses defeitos [SOARES, V. A., *et al*, 2019].

O modo principal $E_2(\text{H})$ está aparentemente alargando para ambos os lados. Do lado esquerdo, mesclando os modos $A_1(\text{TO})$, $E_1(\text{TO})$ e $E_2(\text{H})$ - $E_2(\text{L})$ e do lado direito formando um ombro que aumenta de intensidade. No entanto apesar de aparentemente estar alargando o modo $E_2(\text{H})$ não o está de fato.

Esse efeito pode ser observado, pois o modo principal do ZnO $E_2(\text{H})$ possui uma forma assimétrica com a tendência de deslocamento para frequências Raman mais baixas quando o tamanho do cristalito diminui [SOARES, V. A., *et al*, 2019] o que pode explicar o alargamento do lado esquerdo já que os cristais de ZnO dopado tem tamanhos menores que o ZnO não dopado, exceto a amostra com dopagem de 3% de cério (gráfico 10), mas essa amostra não apresenta o alargamento.

O alargamento do lado direito só é observado para as amostras dopadas com 6%, 10% e 15% de cério, mas nesse caso o que está acontecendo não é exatamente um alargamento, o que se observa é o surgimento de ombro.

Para identificar o ombro que se forma do lado direito do modo $E_2(\text{H})$ em aproximadamente 455 cm^{-1} foram realizadas deconvoluções das curvas dos espectrogramas utilizando uma função gaussiana (gráfico 13).

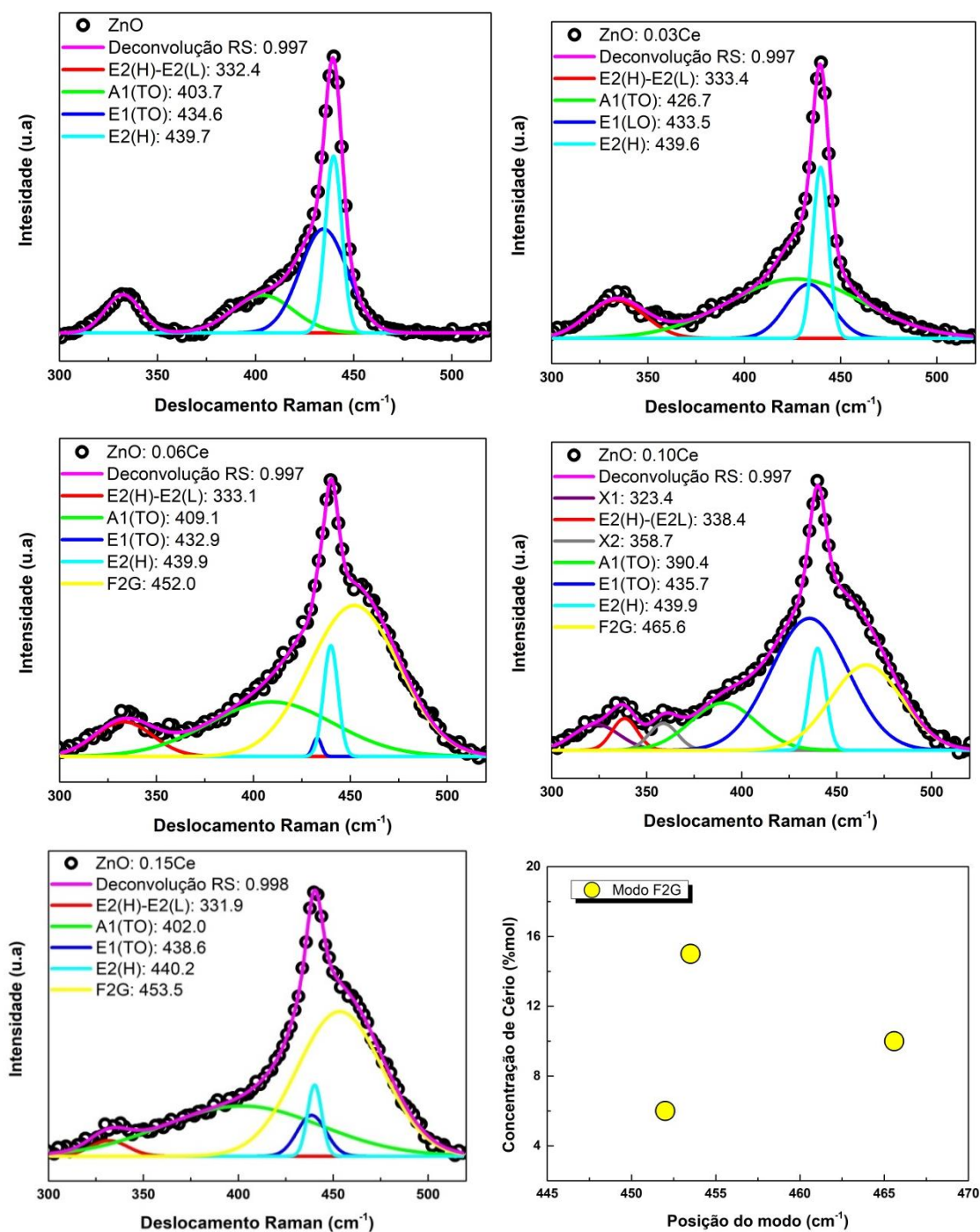


Gráfico 13 - Deconvolução do Raman do $\text{Zn}_{1-x}\text{Ce}_x\text{O}_{1-\delta}$ ($0,00 \leq x \leq 0,15$)

Fonte: Própria (2020)

Pode-se observar (gráfico 13) destacado em linha sólida amarela a curva deconvoluída na posição do ombro do lado direito do modo $\text{E}_2(\text{H})$. Essa curva pode ser atribuída ao modo de vibração F_{2g} característico da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério devido a vibração simétrica dos oxigênios em torno dos átomos de cério [FIFERE, N., *et al*, 2018; FAISAL, M., *et al*, 2013; MEDDOURI, M., *et al*, 2016; LAMBA, R., *et al*,

2015]. Esses dados confirmam a existência de cristais de óxido de cério (CeO_2) nas amostras de ZnO com dopagem de 6%, 10% e 15% de cério.

Com base nesses dados pode-se atribuir a esses cristais de óxido de cério o pico referente à fase secundária não identificada que foi observada anteriormente nos difratogramas de raios-X (gráfico 5). Esse pico é então correspondente à família dos planos cristalinos $\{111\}$ com ângulo de reflexão 2θ em aproximadamente $33,3^\circ$, sendo o mais intenso do difratograma do CeO_2 , está indexado para a estrutura cúbica do tipo fluorita cujo grupo espacial é $Fm-3m$ de acordo com a base de dados ICSD sob código de registro N°186493.

A presença desse modo vibracional nas amostras com dopagem de 6%, 10% e 15% de cério e não para a amostra de 3% fornece um indicativo de que há um limite de solubilidade na matriz do ZnO, pois a matriz cristalina começa a rejeitar os átomos dopantes, para as concentrações igual e superior a 6% de cério. Os átomos rejeitados pela matriz de ZnO segregam e formam então outros cristais, nesse caso cristais Céria.

Esse limite de solubilidade está em algum ponto entre 3% e 6% de concentração do dopante cério e pode ser atribuído a não compatibilidade entre os átomos, já que o cério possui raio iônico bem maior que o zinco e possui carga elétrica diferente como já discutido anteriormente.

5 CONCLUSÕES

O material óxido de zinco puro e dopado com átomos de cério foi obtido com sucesso, através da rota hidrotermal assistida por micro-ondas, conforme indicam os dados de difratometria, refinamento Rietveld e espectroscopia Raman, todos confirmam a existência da estrutura hexagonal do tipo wurtzita.

Os íons de cério dopante entraram na matriz hospedeira de ZnO provocando modificações na rede, isso pôde ser confirmado pelo alargamento e deslocamento dos picos dos difratogramas, pelo aumento dos parâmetros de rede e volume da célula unitária do ZnO, deslocamento da posição relativa normalizada do oxigênio na célula unitária, confirmados por refinamento Rietveld e variação das quantidades de defeitos confirmados por espectroscopia Raman.

As partículas de ZnO obtidas estão todas em tamanhos nanométricos de acordo com os cálculos de refinamento Rietveld.

Ao aumentar as concentrações do dopante cério na matriz hospedeira de ZnO, uma certa quantidade desse dopante tende a não se incorporar na matriz, indicando que há um ponto limite de saturação de dopagem. Esse limite está em algum ponto acima de 3% e abaixo de 6% de concentração nominal do dopante.

A não incorporação total do cério pôde ser confirmada pelas medidas de difratometria de raios-X nas quais pode ser observada uma fase secundária e deslocamentos incoerentes dos picos e pelas medidas de espectroscopia Raman nas quais podem ser observados picos correspondentes ao modo de vibração F_{2g} característico da estrutura cúbica do tipo fluorita do óxido de cério.

REFERÊNCIAS

ALGAR, W. R., SUSUMU, K., DELEHANTY, J. B., MEDINTZ., “Semiconductor Quantum Dots in Bioanalysis: Crossing the Valley of Death”, *Analytical Chemistry*, v. 83, pp. 8826-8837. <https://doi.org/10.1021/ac201331r>, (2011).

ALIM, K. A., FONOBEROV, V. A., SHAMSA, M., BALANDIN, A. A., “Micro-Raman investigation of optical phonos in ZnO nanocrystals” *Journal of Applied Physics*, v. 97, pp. 124313, <https://doi.org/10.1063/1.1944222>, (2005).

ALMEIDA, M. R., *Espectroscopia Raman e quimiometria como ferramentas analíticas para química forense e patologia*, 117f, Tese (Doutorado em Ciências), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, (2015).

ALMEIDA, M. S., *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDRÓXIDOS E ÓXIDOS NANOMÉTRICOS DE GADOLÍNIO E SAMÁRIO, PELO SISTEMA HIDROTÉRMICO ASSISTIDO POR MICRO-ONDAS (HTMW)*, 90 f, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Goiás, Catalão, (2013).

ALVES, K. G. B., *SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS NANOESTRUTURADOS BASEADOS EM POLÍMEROS CONDUTORES E COMPÓSITOS COM ÓXIDOS METÁLICOS*, 133 f, Tese (Doutorado em Ciências de Materiais), Universidade Federal de Pernambuco, Recife, (2010).

ANDRADE, A. B., *SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E ÓPTICA DE COMPOSTOS FOSFATO E FLUORETOS MICRO E NANOESTRUTURADOS*, 119 f, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2016).

ASHCROFT, N. W., e MERMIN, N. D., *Solid State Physics*, Brooks/Cole Thompson Learning, USA, (1976).

BARBOSA, C. C. S., *Síntese e Caracterização de Nanopartículas de CeO₂ Dopadas com Metais de Transição: Estudo das Propriedades Estruturais e Magnéticas*, 87 f, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2018).

BATISTA, A. M. L., *APLICAÇÃO DO ÓXIDO DE CÉRIO NA DETERMINAÇÃO DA LARGURA INSTRUMENTAL*, 118 f, Tese (Doutorado em Engenharia e Ciências de materiais), Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, (2018).

BEZERRA, C. S., *Estudo Estrutural e Óptico do CaF₂, SrF₂ e LiCaAlF₆, Produzidos pelo Método Hidrotermal Assistido por Micro-ondas*, 89 f, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2016).

BODKE, M., GAWAI, U., PATIL, A., DOLE, B., “Estimation of accurate size, lattice strain using Williamson-Hall models, SSP and TEM of Al doped ZnO nanocrystals”, *Matériaux & Techniques*, v. 106, pp. 602, <https://doi.org/10.1051/mattech/2018055>, (2018).

BORGES, S. S., XAVIER, L. P. S., SILVA A. C., AQUINO, S. F., IMOBILIZAÇÃO DE DIÓXIDO DE TITÂNIO EM DIFERENTES MATERIAIS SUPORTE PARA O EMPREGO EM FOTOCATÁLISE HETEROGÊNEA, *Química nova*, v. 39, pp. 836-844, <http://dx.doi.org/10.5935/0100-4042.20160106>, (2016).

CALLISTER, JR, W. D., RETHWISCH, D. G., *Ciência e Engenharia dos Materiais, uma Introdução*, 7ª Edição, Ed. Guanabara, (2008).

CAMPOS L. C., *Nanofios de óxido de zinco e nanofitas de grafeno: fabricação, estrutura e propriedades de transporte (opto)eletrônico*, 111 f, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Minas Gerais, (2010).

CHAKRABORTY, M., ROY, D., BISWAS, A., THANGAVEL, A., UDAYABHANUC, G., Structural, optical and photo-electrochemical properties of hydrothermally grown ZnO nanorods arrays covered with α -Fe₂O₃ nanoparticles, *RSC Advances*, v. 6, pp. 75063-75072, <https://doi.org/10.1039/C6RA15752A>, (2016).

CHENG, L. C., JIANG, X., WANG, J., CHEN, C., LIU, R. C., “Nano-bio effects: Interaction of nanomaterial with cells”, *Nanoscale*, v. 5, pp. 3547-3569. <https://doi.org/10.1039/C3NR34276J>, (2013).

CHVÁTAL, M., *Mineralogia para principiantes: Cristalografia*, 1ª Edição, Rio de Janeiro, Editora Sociedade Brasileira de Geologia, (2007).

DAMIANI, L. R., *FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO E NITRETO DE ZINCO DEPOSITADOS POR MAGNETRON SPUTTERING COM DIFERENTES PRESSÕES DE ARGÔNIO E NITROGÊNIO*, 147 f, Tese (Doutorado em Engenharia Elétrica), Universidade de São Paulo, São Paulo, (2014).

DIAMANTINO, F. R., *CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E TÉRMICA DO ÓXIDO DE ZINCO PRODUZIDO POR MECANOQUÍMICA*, 51 f, Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) Universidade Federal do Amazonas, Manaus (2016).

DING, J., FANG, X., YANG, R., KAN, B., LI, X., YUAN, N., Transformation of ZnO polycrystalline sheets into hexagon-like mesocrystalline ZnO rods (tubes) under ultrasonic vibration, *Nanoscale Research Letters*, v. 9, pp. 214, <https://doi.org/10.1186/1556-276x-9-214>, (2014).

ETCHEVERRY, L. P., FLORES, W. H., SILVA, D. L., MOREIRA, E. C., “Annealing Effects on the Structural and Optical Properties of ZnO Nanostructures”, *Materials Research*, v. 21, <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0936>, (2018).

FAISAL, M., ISMAIL, A. A., IBRAHIM. A. A., BOUZID, H., AL-SAYARI, S A., “Highly efficient photocatalyst based on Ce doped ZnO nanorods: Controllable synthesis and enhanced photocatalytic activity”, *Chemical Engineering Journal*, v. 229, pp. 225-233, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.06.004>, (2013).

FERREIRA, N. S., *DEPOSIÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES DE ÓXIDO DE ZINCO DOPADO COM ALUMÍNIO*, 89 f, Dissertação (Mestrado em Ciências), Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, (2008).

FERREIRA, N. S., *Evidência de ferromagnetismo diluído assistido por vacâncias de oxigênio em nanopartículas de CeO₂ dopado com cromo trivalente*, 94 f, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2014).

FERREIRA, R. F., *DIFERENTES ESTRATÉGIAS PARA O REFINAMENTO ESTRUTURAL DA HEMATITA*, 46 f, Monografia (Bacharelado em Física) Universidade Estadual De Maringá, Maringá, (2012).

FIFERE, N., AIRINEI, A., TIMPU, D., ROTARU, A., SACARESCU, L., URSU, L., “New insights into structural and magnetic properties of Ce doped ZnO nanoparticles”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 757, pp. 60-69, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.031>, (2018).

GHAMSARI, M. S., ALAMDARI, S., HAN, W., PARK, H. –H., “Impact of nanostructured thin ZnO film in ultraviolet protection”, *International Journal of Nanomedicine*, v. 2017, pp. 207-216, <https://doi.org/10.2147/IJN.S118637>, (2016).

GOMES, M. A., *SÍNTESE DE ÓXIDOS METÁLICOS NANOCRISTALINOS*, 161 f, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2014).

GONÇALVES, R. S., *Efeitos de interface e da dopagem nas propriedades estruturais, óticas e elétricas de filmes finos de ZnO*, 111 f, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2016).

HAIDER, A. J., JAMEEL, Z. N., AL-HUSSAINI, I. H. M., “Review on: Titanium Dioxide Applications”, *Energy Procedia*, v. 157, pp. 17-29, <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>, (2019).

HSIAO, C. -C., HUANG, K. -Y., HU, Y. -C., “Fabrication of a ZnO Pyroelectric Sensor”, *Sensors*, 2008, v. 8, pp. 185-192, <https://doi.org/10.3390/s8010185>, (2008).

ISMAIL, A. S., MAMAT, M. H., MAHMOOD, M. R., “Aluminum- and Iron-Doped Zinc Oxide Nanorod Arrays for Humidity Sensor Applications”, *Nanostructured Materials*, Ch. 9, <https://doi.org/10.5772/67661>, (2017).

JEONG, K. -J.; BAE, D. -S., “Synthesis and Characterization of Y_2O_3 Powders by a Modified Solvothermal Process”, *Korean Journal of Materials Research*, v. 22, pp. 78-81, <https://doi.org/10.3740/MRSK.2012.22.2.78>, (2012).

JÚNIOR, W. A., *Síntese de nanopartículas de óxido de vanádio obtidas pela decomposição de peróxido*, 153 f, Tese (Doutorado em Ciências), Universidade de São Paulo, São Carlos, (2010).

KALAIEZHILY, R. K., SARAVANAN, V. A. G., RAVICHANDRAN, K., “Excitation-induced tunable luminescence of luminomagnetic Dy and Ce co-doped ZnO nanoparticles”, *Dalton Transactions*, v. 48, pp. 12228-12238, <https://doi.org/10.1039/C9DT01595G>, (2019).

KANNADASAN, N., SHANMUGAM, N., CHOLAN, S., SATHISHKUMAR, K., VIRUTHAGIRI, G., POONGUZHALI, R., “The effect of Ce^{4+} incorporation on structural, morphological and photocatalytic characters of ZnO nanoparticles”, *Materials Characterization*, v. 97, pp. 37-46, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.08.021>, (2014).

KARMAKAR, D., MANDAL, S. K., KADAM, R. M., PAULOSE, P. L. RAJARAJAN, A. K., NATH, T. K., DAS, A. K., DASGUPTA, I., DAS, G. P., “Ferromagnetism in Fe-doped ZnO nanocrystals: Experiment and theory”, *Physical Review B*, v. 75, pp. 144404, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.75.144404>, (2007).

KARTHIK, P. S., HIMAJA, A. L., SINGH, S. P., “Carbon-allotropes: synthesis methods, applications and future perspectives”, *Carbon Letters*, v. 15, pp. 219-237, <https://doi.org/10.5714/CL.2014.15.4.219>, (2014)

KINAST, E. J., *REFINAMENTO ESTRUTURAL COM O MÉTODO RIETVELD: IMPLEMENTAÇÃO E ENSAIOS COM O PROGRAMA FULLPROF*, 95 f, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, (2000).

LAMBA, R., UMAR, A., MEHTA, S. K., KANSAL, S. K., “ CeO_2 -ZnO hexagonal nanodisks: Efficient material for the degradation of direct blue 15 dye and its simulated dye bath effluent under solar light”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 620, pp. 67-73, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.101>, (2015).

LI, D., LI, K., XU, R., WANG, H., TIAN, D., WEI, Y., ZHU, X., ZENG, C., ZENG, L., “Ce_{1-x}Fe_xO_{2-δ} catalysts for catalytic methane combustion: Role of oxygen vacancy and structural dependence”, *Catalysis Today*, v. 318, pp. 73-85, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2017.12.015>, (2018).

MEDDOURI, M., HAMMICHE, L., SLIMI, O., DJOUADI, D., CHELOUCHE, A., “Effect of cerium on structural and optical properties of ZnO aerogel synthesized in supercritical methanol”, *Materials Science-Poland*, v. 34, pp. 659-664, <https://doi.org/10.1515/msp-2016-0082>, (2016).

NAFEES, M., LIAQUT, W., ALI, S., SHAFIQUE, M. A., “Synthesis of ZnO/Al:ZnO nanomaterial: structural and band gap variation in ZnO nanomaterial by Al doping”, *Applied Nanoscience*, v. 3, pp. 49–55, <https://doi.org/10.1007/s13204-012-0067-y>, (2013).

NAKRELA, A., BENRAMDANE, N., BOUZIDI, A., KEBBAB, Z., MEDLES, M., MATHIEU, C., “Site location of Al-dopant in ZnO lattice by exploiting the structural and optical characterisation of ZnO:Al thin films”, *Results in Physics*, v. 6, pp. 133-138, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.01.010>, (2016).

NAVALE, G. R., THRIPURANTHAKA, M., LATE, D. J., SHINDE, S. S., “Antimicrobial Activity of ZnO Nanoparticles against Pathogenic Bacteria and Fungi”, *JSM Nanotechnology & Nanomedicine*, v. 3, pp. 1033, <https://www.researchgate.net/publication/281450768>, (2015).

NOBRE, F. X., *SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E ATIVIDADE FOTOCATALÍTICA DE TUNGSTATOS DE PRATA OBTIDOS VIA SÍNTESE HIDROTÉRMICA ASSISTIDO POR SONIFICAÇÃO QUÍMICA*, 122 f, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal do Amazonas, Manaus, (2016).

OBEID, M. M., JAPPOR, H. R., AL-MARZOKI, K., AL-HYDARY, I.A., EDREES, S. J., SHUKUR, M. M., “Unraveling the effect of Gd doping on the structural, optical, and magnetic properties of ZnO based diluted magnetic semiconductor nanorods”, *RSC Advances*, v. 9, pp. 33207-33221, <https://doi.org/10.1039/C9RA04750F>, (2019).

OLIVEIRA, L. C. A., FABRIS, J. D., PEREIRA, M. C., “ÓXIDOS DE FERRO E SUAS APLICAÇÕES EM PROCESSOS CATALÍTICOS: UMA REVISÃO”, *Química Nova*, v. 36, pp. 123-130, <http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422013000100022>, (2013).

ÖZGUR, Ü., ALIVOV, Y. A., LIU, C., TEKE, A., RESHCHIKOV, M. A., DOĞAN, S., AVRUTIN, V., CHO, S.-J., MORKOÇ, H., “A comprehensive review of ZnO materials and devices”, *Journal of Applied Physics*, v. 98, pp. 041301, <https://doi.org/10.1063/1.1992666>, (2005).

PEIXOTO, D. A., *NANOESTRUTURAS DE ZnO PURO E DOPADO COM ÍONS Ag^+ OBTIDAS VIA MICRO-ONDAS E ESTUDO DE SUAS PROPRIEDADES FOTOCATALÍTICAS*, 53 f, Monografia (Bacharelado em Química), Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, (2018).

PENG, X., CHU, J., YANG, B., FENG, P. X., “Mn-doped zinc oxide nanopowders for humidity sensors”, *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 174, pp. 258-262, <https://doi.org/10.1016/j.snb.2012.07.011>, (2012).

PEREIRA, M. F., SILVA-NETA, A. R., FARIAS, A. F. F., SOUZA, A. G., FONSECA, M. G., PONTES, L. F. B. L., SANTOS, I. M. G., “Pure and Al-doped ZnO obtained by the modified Pechini method applied in ethanolic transesterification of cottonseed oil”, *Cerâmica*, v. 63, pp. 82-89, <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633652066>, (2017).

POLA-ALBORES, F., PARAGUAY-DELGADO, F., ANTÚNEZ-FLORES, W., AMÉZAGA-MADRID, P., RÍOS-VALDOVINOS, E., MIKI-YOSHIDA, M., “Microstructural Study of ZnO Nanostructures by Rietveld Analysis”, *Journal of Nanomaterials*, v. 2011, <https://doi.org/10.1155/2011/643126>, (2011).

PRAZAD, K., e JHA, A. K., “ZnO Nanoparticles: Synthesis and Adsorption Study”, *Natural Science*, v. 1, pp. 129-135, <http://dx.doi.org/10.4236/ns.2009.12016>, (2009).

RAMOS, J. E., MONTERO-MUÑOZ, M., COAQUIRA, J. A. H., RODRÍGUEZ-PÁEZ, J. E., “Mn-Doping Effects on Structure and Magnetic Properties of ZnO Nanoparticles”,

Journal of Low Temperature Physics, v. 179, pp. 42-47. <https://doi.org/10.1007/s10909-014-1246-x>, (2014).

RHOUMA, F. I. H., BELKHIRIA, F., BOUZAIENE, E., DAOUDI, M., TAIBI, K., DHAHRIB, J., CHTOUROUA, R., “The structure and photoluminescence of a ZnO phosphor synthesized by the sol gel method under praseodymium doping”, *RSC Advances*, v. 9, pp. 5206-5217, <https://doi.org/10.1039/C8RA09939A>, (2019).

RODRIGUES, A. G., e GALZERANI, J. C., “Espectroscopias de infravermelho, Raman e de fotoluminescência: potencialidades e complementaridades”, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 34, n. 4, pp. 4309, (2012).

RODRIGUES, A. N., *Estudo de comutação resistiva em filmes finos de Al_2O_3 e ZnO para aplicação em dispositivos de “memória resistiva de acesso aleatório” (RRAM) e interruptor eletrônico (IE)*, 98 f, Tese (Doutorado em Física), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2018).

RODRIGUES, C., *PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANA-ARGILA-ZnO*, 112 f, Dissertação (Mestrado em Engenharia Química), Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, (2018).

RUSSO V., GHIDELLI, M., GONDONI, P., CASARI, C. S., BASSI, A. L., “Multi-wavelength Raman scattering of nanostructured Al-doped zinc oxide”, *Journal of Applied Physics*, vol. 115, pp. 073508, <http://dx.doi.org/10.1063/1.4866322>, (2014).

SALA, O., *Fundamentos da Espectroscopia Raman e no Infravermelho*, 2ª Edição, Ed. Unesp, (2008).

SANTANA, G. C., *Potencialidades de nanocristais semicondutores à base de zinco: controle da composição e da arquitetura morfológica através da abordagem de síntese*, 120 f, Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2017).

SANTOS, Y. H., *Síntese e caracterização de nanocristais de ZnO suportados e não suportados em diatomita e aplicação fotocatalítica*, 97 f, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2017).

SILVA, H. V. S. P., *Síntese, caracterização e estudo das propriedades magnéticas, ópticas e elétricas de nanopartículas de ZnO:Co*, 137 f, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Goiás, Goiânia, (2014).

SILVA, R. T., *CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE SEMICONDUTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS NANOESTRUTURADOS A BASE DE ZnO DOPADO COM Co*, 87 f, Dissertação (Mestrado em Física), Universidade Federal de Alfenas, Alfenas, (2015).

SILVA, W. M. S., FERREIRA, N. S., SOARES J. M., SILVA, R. B., MACÊDO, M A., “Investigation of structural and magnetic properties of nanocrystalline Mn-doped $\text{SrFe}_{12}\text{O}_{19}$ prepared by proteic sol-gel process”, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 395, pp. 263-270, <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.07.085>, (2015).

SOARES, V. A., XAVIER, M. J. S., RODRIGUES, E. S., OLIVEIRA, C. A., FARIAS, P. M. A., STINGL, A., FERREIRA, N. S., SILVA M.S., “Green synthesis of ZnO nanoparticles using whey as an effective chelating agent”, *Materials Letters*, v. 159, pp. 126853, <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126853>, (2019).

SONI, S., KUMAR, S., DALELA, B., KUMAR, S., ALVI, P. A., DALELA, S., “Defects and oxygen vacancies tailored structural and optical properties in CeO_2 nanoparticles doped with Sm^{3+} cation”, *Journal of Alloys and Compounds*, v. 752, pp. 520-531, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.04.157>, (2018).

TAN, R. -Q., ZHANG, Y. -L., YANG, Y., SONG, W., XU, T. -F., NIE, Q., “Pyroelectric properties of ZnO-based nanostructured polycrystalline ceramics”, *Proceedings of SPIE*, vol. 7381, pp. 738120, DOI: [10.1117/12.836518](https://doi.org/10.1117/12.836518), (2009).

TILLEY, R. J. D., *Cristalografia: cristais e estruturas cristalinas*, Tradução ANDRADE, F. R. D., 1ª Edição, São Paulo, Oficina de textos, (2014).

UDAYABHANU., NAGARAJU, G., NAGABHUSHANA, H., SURESH, D., ANUPAMA, C., RAGHU, G. K., SHARMA, S. C., “Vitis labruska skin extract assisted green synthesis of ZnO super structures for multifunctional applications”, *Ceramics International*, v. 43, pp. 11656-11667, <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.351>, (2017).

XAVIER, P. A., *ESTUDOS ESPECTROSCÓPICOS E DE DOPAGEM DE NANOCRISTAIS SEMICONDUTORES DE ZnS COM ÍONS Co^{2+} E Cu^{2+}* , 85 f, Dissertação (Mestrado em Química), Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão, (2013).

YAN, X., CHEN, X., “Titanium Dioxide Nanomaterials”, *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, <https://doi.org/10.1002/9781119951438.eibc2335>, (2015).

ZAKI, N. A. A., SHAHROM MAHMUD, S., OMAR, A. F., “Ultraviolet Protection Properties of Commercial Sunscreens and Sunscreens Containing ZnO Nanorods”, *Journal of Physics: Conference Series*, v. 1083, pp. 012012, <http://dx.doi.org/10.1088/1742-6596/1083/1/012012>, (2018).

ZARBIN, A. J. G., e OLIVEIRA, M. M., “NANOESTRUTURAS DE CARBONO (NANOTUBOS, GRAFENO): QUO VADIS?”, *Química Nova*, v. 36, pp. 1533-1539, <https://doi.org/10.1590/S0100-40422013001000009>, (2013).